

非水溶液体系中晶种法制备球形银纳米颗粒

王轩禹¹, 王开军^{1*}, 朱家军², 胡劲¹, 段云彪¹, 张维钧¹

(1. 昆明理工大学 材料科学与工程学院, 昆明 650093; 2. 云南中宣液态金属科技有限公司, 云南 宣威 655400)

摘要: 以丙三醇作溶剂, 硝酸银为原料, 聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为分散剂, 硼氢化钠为还原剂制备了银纳米晶种; 以此银纳米粒子作为初级晶种, 以丙三醇作溶剂和还原剂, 通过升温提高丙三醇的还原性制备银纳米颗粒。研究分散剂种类、生长液银浓度、晶种加入量对银粉的影响, 采用X射线粉末衍射仪(XRD)、场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)、透射电子显微镜(TEM)对制备产物的结构、物相、形貌进行表征。结果表明, 通过改变条件可以制备出分散性良好、粒径均匀的70 nm左右的球形银粉。

关键词: 非水溶液体系; 晶种法; 纳米银粉; 粒径; 球形

中图分类号: TB383.1; O614.122 文献标识码: A 文章编号: 1004-0676(2024)01-0035-05

Spherical silver nanoparticles prepared by seeding method in non-aqueous solution

WANG Xuanyu¹, WANG Kaijun^{1*}, ZHU Jiajun², HU Jin¹, DUAN Yunbiao¹, ZHANG Weijun¹

(1. Faculty of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China

2. Zhongxuan Liquid Metal Technology Co. Ltd., Xuanwei 655400, Yunnan, China)

Abstract: Nanocrystalline silver were prepared from silver nitrate in glycerol with polyvinylpyrrolidone (PVP) as the dispersant and sodium borohydride as the reducing agent. And then silver nanoparticles were synthesized from nanocrystalline silver as the primary seed in glycerol, by increasing the reducibility of glycerol via heating. Glycerol was used as the solvent and reducing agent in the synthetic process. The effects of the type of dispersant, the concentration of silver in the growth solution and the amount of crystal seed added on the silver powder were investigated. The structure, phase and morphology of the products were characterized by X-ray powder diffractometer (XRD), field emission scanning electron microscope (FE-SEM) and transmission electron microscope (TEM). The results show that spherical silver powder in good dispersion state and with a uniform particle size of 70 nm can be obtained by optimizing the synthetic conditions.

Key words: non-aqueous system; crystal seed method; nano silver powder; particle size; spherical

银由于其良好的导电性、导热性和抗氧化性高, 在电极材料、导电浆料、能源领域、催化领域、医疗领域、抗菌材料等领域有着广泛应用^[1-3], 使得银粉制备技术在国内外越来越得到重视。目前, 超细银粉主要是通过化学还原法制备, 该方法工艺流程简单, 操作方便, 有利于银粉形貌与粒度的控制^[4-6]。粉体材料制备通常都是在水溶液中进行, 虽然具有

成本低廉、设备简单、制备工艺可控等优点, 但是也存在着一一定的局限性, 例如产物团聚现象严重。为此发展了非水和少水体系下的合成方法, 采用非水溶液体系制备超细粉体材料能克服传统水溶液法中粉末因毛细管力作用发生团聚的现象, 并有效抑制粒子在生长过程中的二次团聚, 但是由于非水体系中很多规律与水溶液体系有很大不同, 需针对其

收稿日期: 2023-01-11

基金项目: 功能性稀贵金属粉体材料开发研究 (KKK0201951068)

第一作者: 王轩禹, 男, 本科学士; 研究方向: 稀贵金属材料; E-mail: 978099221@qq.com

*通讯作者: 王开军, 男, 博士, 正高级工程师; 研究方向: 稀贵金属材料及催化剂; E-mail: wkaijun@sina.com

制备方法展开进一步的研究。

多元醇法是常见的制备纳米金属颗粒的方法。多元醇被用作还原剂和分散剂，主要原因在于含有大量的 OH 和固有的 H^+ 之间的相互作用^[7]。丙三醇无毒无害，分子中含有三个羟基，常温下还原性较弱，可通过升高温度增强其还原性，可用作还原剂，由于可溶解某些无机物的特性，具有较高的沸点，也可作为溶剂使用^[8]。

晶种法是一种制备纳米颗粒的化学方法，一般使用提前制备好的纳米颗粒作为种子，通过添加前驱体、还原剂和表面活性剂，使银离子在种子表面还原并生长，得到的银纳米颗粒形貌均一，粒径均匀，便于精准控制^[9-10]。

本文采用丙三醇作为溶剂和还原剂，结合预加晶种的方法，通过升高温度提高丙三醇还原性，丙三醇在固定温度下还原速率稳定，避免传统滴定法过程中溶液区域浓度不一致造成的负面影响。同时由于丙三醇黏度较大，在反应过程中可有效阻碍银粒子的运动，减少银粒子之间的碰撞，起到分散介质的作用，从而有利于在非水溶液体系下制备出粒径均匀的球形纳米银粉。

1 实验

1.1 实验原料

丙三醇($C_3H_8O_3$)，分析纯，天津市风船化学试剂科技有限公司；硝酸银($AgNO_3$)，分析纯，昆明铂生金属材料加工有限公司；聚乙烯吡咯烷酮($(C_6H_9NO)_n$ ，PVP)，纯度(质量分数) $\geq 97\%$ ；硼氢化钠、无水乙醇、十二烷基硫酸钠(SDS)和柠檬酸钠($C_6H_5Na_3O_7$)均为市售分析纯试剂。

1.2 粉体制备

1.2.1 晶种液的制备

取 0.038 g 硼氢化钠溶于 10 mL 的无水乙醇溶液中。取 1.7 g 硝酸银溶于 100 mL 丙三醇中，得到浓度为 10 mmol/L 的前驱体溶液。取 1 mL 前驱体溶液，稀释至 100 mL，加入 0.01 g PVP 作分散剂，充分溶解后，在磁力搅拌下滴加 5 mL 浓度为 10 mmol/L 的硼氢化钠的乙醇溶液，反应得到晶种液。

1.2.2 银纳米颗粒的制备

取 40 mL 一定浓度的前驱体溶液作生长液，加入一定量的分散剂，充分溶解后，加入 5 mL 晶种液。置于加热台上升温至 200 °C，持续加热还原 1 h 后，自然冷却至室温。将制备得到的银溶液转移至离心管内，放入离心机中以 10000 r/min 的转速下离

心 10 min。离心完成后将上清液除去，注入无水乙醇超声震荡处理，再将溶液进行过滤固液分离。过滤得到固体经无水乙醇反复洗涤 3 次，最后在真空干燥箱中 40 °C 干燥 3 h 得到产物银粉。

制备实验在不同条件下进行，主要考察晶种液种类、分散剂种类、晶种液加入量对银粉形貌、粒径等性质的影响。

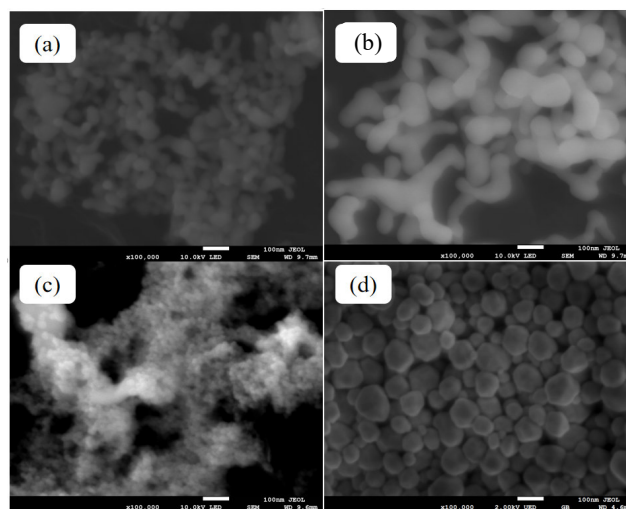
1.3 测试与表征

采用场发射扫描电子显微镜(FE-SEM, JEOL JSM-7800F)观察所制备银粉的形貌和分散性，用透射电子显微镜(TEM, Tecnai G2F30 S-Twin)观察银粉的形貌和粒径，并用其附件 EDS 测试样品的成分；采用 X 射线粉末衍射仪(XRD, Ultima IV)分析制备银粉的相组成，测试条件为 Cu $K\alpha$ 射线，管电压 40 kV，管电流 20 mA，扫描速率 10°/min；采用激光粒度分析仪(OMEC, LS-609)检测银粉的粒度分布。

2 结果与讨论

2.1 分散剂种类对银粉形貌和粒度的影响

以丙三醇作溶剂和还原剂，生长液浓度为 2 mmol/L，晶种加入量为 5 mL，反应温度为 200 °C，分别考察了 SDS、柠檬酸钠、PVP 等 3 种常用分散剂对银粉粒径和形貌的影响，结果如图 1 所示。



(a). 无分散剂(Dispersion-free); (b). 十二烷基硫酸钠(SDS); (c). 柠檬酸钠(Sodium citrate); (d). 聚乙烯吡咯烷酮(PVP)

图 1 不同分散剂所制备的银粉扫描电镜图

Fig.1 SEM images of silver powder prepared by using different dispersants

由图 1 可知，不加入分散剂时，制备的银粉为不规则形状，粒径分布较宽，有一定的团聚现象；加入分散剂后，银粉的粒径和形貌都发生改变。加入 SDS 作分散剂，制备的银粉粒径有所变大，形貌呈现不规则形状；加入柠檬酸钠作分散剂会使银粉的粒径大幅度降低，但团聚现象更加严重；使用 PVP 制备的银粉粒径均匀，分散性良好，形貌为规则的类球形。

PVP 的作用机理属于空间位阻机理，PVP 分子中的 N 和 O 原子提供的孤对电子与银粒子形成配位键进而吸附在银颗粒表面，留下 C-H 长链伸向四周，阻止了团聚现象的发生，起到控制粒径的作用^[11-12]。综合考虑可知，使用 PVP 作为分散剂更为适合。

2.2 生长液浓度对银粉形貌和粒度的影响

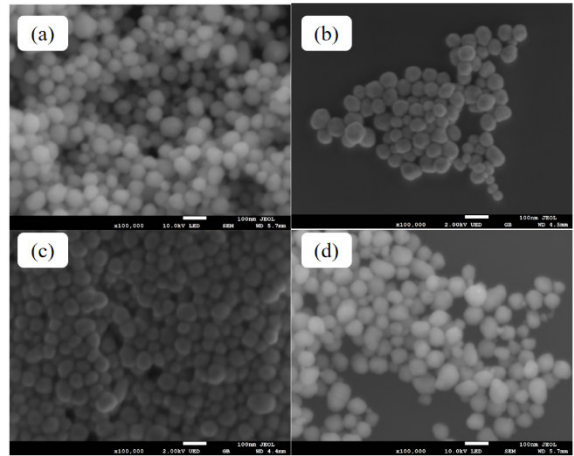
以丙三醇作溶剂和还原剂，PVP 作分散剂，晶种加入量为 5 mL，反应温度为 200 °C，考察不同银浓度的生长液对所制备银粉形貌和粒度的影响。

由图 2 可知，生长液浓度对所制备银粉的形状影响并不明显，都呈现为规则的类球形，但对银粉粒径有影响。当生长液浓度为 1 mmol/L 时，所制备的银粉分散性良好，粒径较为均匀；生长液浓度为 2 mmol/L 和 5 mmol/L 时，银粉出现较小尺寸的银颗粒；而当生长液浓度为 10 mmol/L 的时候，小尺寸的银颗粒数量大幅度增多，导致所制备的银粉粒度分布变宽。

由此得出结论，银粉的粒度分布随着生长液浓度的升高而趋向变宽。这是由于本实验体系下丙三醇作溶剂和还原剂，通过升温来提高丙三醇的还原性，在温度一定时，可视为还原速率保持不变，避免传统滴定法过程中溶液区域浓度不一致造成的负面影响。当生长液浓度较低时，相同时间内被还原的银原子较少，银原子吸附在晶种颗粒上生长，使得最终产物银粉的粒径趋于一致。而随着生长液浓度的提高，相同时间内被还原的银原子数量增多，部分银原子吸附在晶种颗粒上生长，尺寸较大，而少部分后还原出的银原子会作为新的银核，长大过程中尺寸较小，从而使得银粉的粒度分布变宽。

2.3 晶种加入量对银粉形貌和粒度的影响

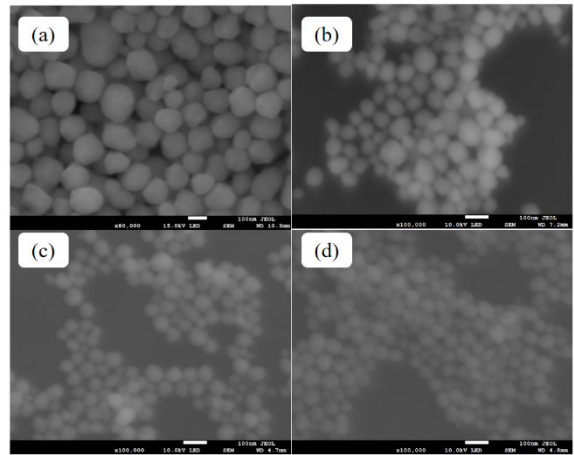
为了探索最佳的试验工艺参数，固定丙三醇作溶剂和还原剂，PVP 作分散剂，反应温度为 200 °C，生长液浓度为 1 mmol/L，考察晶种加入量对银粉形貌粒径的影响，如图 3 所示，所测得的银粉粒径分布情况见图 4。由图 3、4 可见，不添加晶种液时，所制备的银粉尺寸较大，为 80~200 nm，形貌为较为规则的类球形；当晶种液加入量为 2 mL 时，所



(a). 1 mmol/L; (b). 2 mmol/L; (c). 5 mmol/L; (d). 10 mmol/L

图 2 不同银浓度的生长液所制备银粉的 SEM 图像

Fig.2 SEM image of silver powder prepared with different Ag concentration of the growth solution



(a). 0 mL; (b). 2 mL; (c). 5 mL; (d). 10 mL

图 3 不同晶种加入量所制备银粉的 SEM 图像

Fig.3 SEM images of silver powder prepared by adding different seed amounts

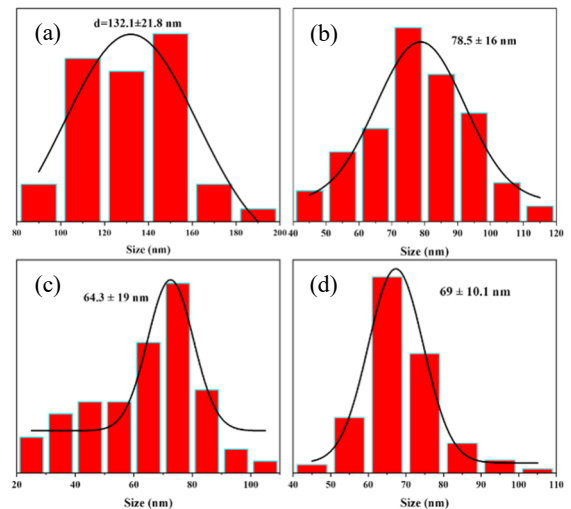


图 4 图 3 各银粉的粒径分布图

Fig.4 Grain size distribution images of silver powder in Fig.3

制备银粉的粒径大幅度减小为 40~120 nm, 分散性良好; 晶种液加入量达到 5 mL 时, 银粉的粒径分布减小至 20~100 nm, 球形度也有进一步的提高; 当晶种液加入量为 10 mL 时, 所制备银粉的粒径稍有增大为 40~110 nm, 但粒度分布更窄, 粒径更加均匀, 绝大多数银颗粒尺寸为 60~80 nm, 表面光滑, 是分散性良好的球形纳米银粉。

由此得出结论: 银粉的粒径和晶种加入量呈反比关系, 并且随着晶种加入量的增大银粉粒度分布变得更窄, 尺寸更加均匀, 球形度也有明显改善^[13]。这是由于当晶种量较少时, 所吸附生长的银原子较少, 会有部分还原出的银原子作为新的晶核进行长大, 从而造成尺寸不均匀, 粒度分布较宽。而当晶种加入量较多时, 可供还原出的银原子吸附生长的位点增多, 使得银原子均匀生长, 尺寸趋于一致, 粒度分布较窄。同时由于丙三醇黏度较大, 在反应过程中可有效阻碍银粒子的扩散运动, 减少银粒子之间的碰撞接触, 有效抑制由团聚引起的形貌畸变, 因此所制备的银纳米颗粒球形度较高。

2.4 银纳米颗粒的表征

根据前述条件实验, 得到的最优制备条件为: 以丙三醇作溶剂和还原剂, 以 PVP 作分散剂, 生长液银浓度为 1 mmol/L, 晶种液加入量为 10 mL。将制备得到的银纳米颗粒进行形貌、成分和结构表征。

2.4.1 透射电镜(TEM)颗粒分析

图 5 显示的银纳米颗粒的形貌近似于球形, 有棱角, 粒径尺寸在 50 nm 左右, 与之前的粒径分布图尺寸分析结果相一致。银颗粒边缘光滑无棱角, 表明其为一次粒子, 并非由更小的小颗粒组合而成。

2.4.2 能谱(EDX)元素分析

由图 6 银纳米颗粒的 EDX 图可见, 除了含有 Ag 峰、Cu 峰外无其他元素峰(Cu 峰来自 TEM 测试的铜网基底), 说明所制备银粉纯净无杂质, 分散剂 PVP 在样品洗涤中被完全去除。

2.4.3 X 射线衍射(XRD)结构分析

与银的标准 XRD 卡片图谱对比, 图 7 中各个衍射峰的位置分别与面心立方银晶体(111), (200), (220), (311)和(222)晶面对应, 且图中未发现其他杂质的特征峰, 说明制备的纳米级银粉中的银是具有面心立方结构的单质银, 并且样品特征峰尖锐, 说明制得的银粉结晶性良好, 纯度较高。

3 结论

1) 采用预加晶种的方法制备银纳米颗粒, 充当

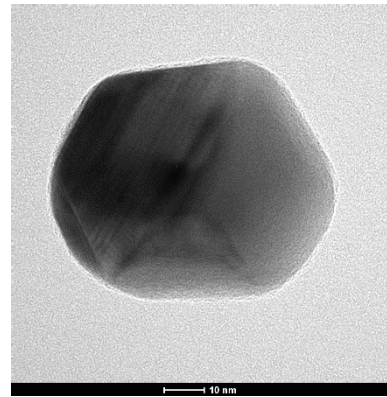


图 5 银纳米颗粒的 TEM 图

Fig.5 TEM images of of Ag nanoparticles

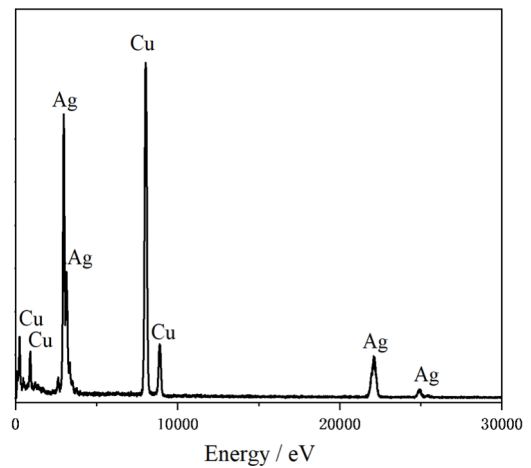


图 6 银纳米颗粒的 EDX 图

Fig.6 EDX images of of Ag nanoparticles

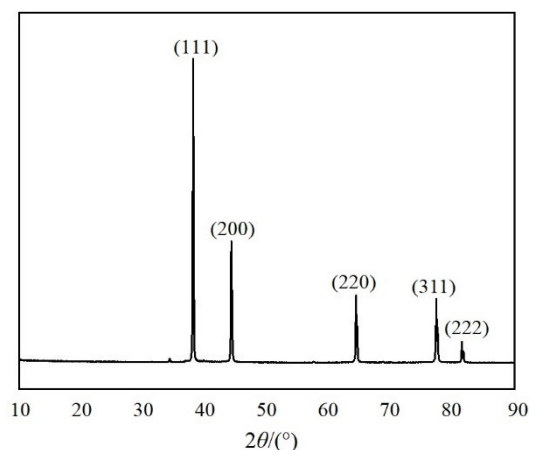


图 7 银纳米颗粒的 XRD 谱图

Fig.7 XRD pattern of silver nanoparticles

溶剂和还原剂的丙三醇在较高温度(200 °C)条件下还原速率稳定, 避免传统滴定法过程中溶液区域浓度不一致造成的负面影响; 同时由于丙三醇黏度较

大, 在反应过程中可有效阻碍银粒子的运动, 较少银粒子之间的碰撞, 起到分散介质的作用, 在非水溶液体系下成功制备得到纳米球形银粉。

2) 分散剂种类、生长液中银浓度、晶种加入量对纳米银粉的制备存在影响。相比于无分散剂、SDS、柠檬酸钠, 以 PVP 作分散剂制备的银粉粒径均匀, 分散性良好, 形貌为规则的类球形; 银粉的粒度分布随着生长液中银浓度的升高而趋向变宽; 银粉的粒径和晶种加入量呈反比关系, 并且随着晶种加入量的增大银粉粒度分布变得更窄, 尺寸更加均匀, 球形度也有明显改善。

3) 使用 PVP 作为分散剂, 生长液浓度为 1 mmol/L, 晶种液加入量为 10 mL 时可以制备出分散性良好、粒径均匀的 70 nm 左右的球形银粉。

参考文献:

- [1] LI W, YU C X, WANG Y K, et al. Experimental investigation of effect of flake silver powder content on sintering structure and properties of front silver paste of silicon solar cell[J]. *Materials*, 2022, 15(20): 7142.
- [2] GU H H, KIM B H, YOON Y J. Fabrication of conductive pastes for induction cookware with the variation of the contents of silver powder and glass frit[J]. *Journal of the Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers*, 2016, 29(11): 690-695.
- [3] VISWANATHAN P, RAMARAJ R. Polyelectrolyte assisted synthesis and enhanced catalysis of silver nanoparticles: Electrocatalytic reduction of hydrogen peroxide and catalytic reduction of 4-nitroaniline[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2016, 424: 128-134.
- [4] SHI Y M, ZHAO Y, CAO J F, et al. Study on the influence factors of silver powders size was prepared by liquid-phase reduction method[J]. *Ferroelectrics*, 2022, 596(1): 126-136.
- [5] AO Y W, YANG Y X, YUAN S L, et al. Preparation of spherical silver particles for solar cell electronic paste with gelatin protection[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2007, 104(1): 158-161.
- [6] YAKUTIK I M, SHEVCHENKO G P, RAKHMANOV S K. The formation of monodisperse spherical silver particles[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2004, 242(1): 175-179.
- [7] 陈勇, 官建国, 谭晓明, 等. 多元醇法制备银纳米棒的放大试验影响因素研究[J]. *贵金属*, 2018, 39(4): 32-38.
- [8] CHEN Y, GUAN J G, TAN X M, et al. Study on factors influencing scale-up experiment of silver nanorods prepared by polyol method[J]. *Precious Metals*, 2018, 39(4): 32-38.
- [9] 陈建波, 李启厚, 李玉虎, 等. 以丙三醇为还原剂的沉淀转化法制备超细银粉[J]. *粉末冶金材料科学与工程*, 2013, 18(6): 874-881.
- [10] CHEN J B, LI Q H, LI Y H, et al. Preparation of ultrafine silver powder by precipitation conversion method with glycerol as reducing agent[J]. *Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy*, 2013, 18(6): 874-881.
- [11] 高燕红, 张念椿, 冯炫, 等. 晶种法制备单分散的金纳米粒子及光学性能研究[J]. *贵金属*, 2010, 31(4): 15-19.
- [12] GAO Y H, ZHANG N C, FENG X, et al. Preparation and optical properties of monodisperse gold nanoparticles by crystal seed method[J]. *Precious Metals*, 2010, 31(4): 15-19.
- [13] 郝波. 晶种法制备银纳米材料[J]. *科技创新与应用*, 2015(25): 30-31.
- [14] 王艳丽, 谭德新, 张明旭, 等. PVP 水溶液中纳米 Pd 粒子的生长过程及形貌控制[J]. *功能材料*, 2010, 41(5): 895-898.
- [15] WANG Y L, TAN D X, ZHANG M X, et al. Growth process and morphology control of Pd nanoparticles in PVP solution[J]. *Journal of Functional Materials*, 2010, 41(5): 895-898.
- [16] 吴松平, 郑留群, 付贤民, 等. PVP 对液相法制备纳米 Ag 粉影响的研究进展[J]. *电子元件与材料*, 2009, 28(9): 77-80.
- [17] WU S P, ZHENG L Q, FU X M, et al. Research progress on the effect of PVP on the preparation of nano Ag powders by liquid phase method[J]. *Electronic Components and Materials*, 2009, 28(9): 77-80.
- [18] 李碧渊, 甘卫平, 黎应芬, 等. 分步还原法制备电子浆料用球形银粉及其形貌与粒径[J]. *粉末冶金材料科学与工程*, 2016, 21(1): 109-115.
- [19] LI B Y, GAN W P, LI Y F, et al. Spherical silver powder and its Morphology and particle size for electronic paste prepared by step reduction method[J]. *Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy*, 2016, 21(1): 109-115.