

PRIPRAVA SUB- IN MIKROMETRSKIH SREBROVIH PRAHOV

PREPARATION OF SUB- AND MICROMETER SILVER POWDERS

Jadran Maček, Gregor Kapun, Marjan Marinšek

Univerza v Ljubljani, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Aškerčeva 5, 1000 Ljubljana, Slovenija
jadran.macek@fkkt.uni-lj.si

Prejem rokopisa – received: 2004-09-27; sprejem za objavo – accepted for publication: 2004-12-20

Submikro- in mikrometrške srebrove delce smo iz vodnih raztopin srebrovega nitrata obarjali z askorbinsko kislino, hidrazinom in hidrokinonom. S spreminjanjem koncentracij reaktantov, temperature reakcijske zmesi, izborom reducenta in razmerja med njim in srebrovimi ioni smo vplivali na karakteristike končnih produktov. Lastnosti produktov smo opredelili s kemijsko analizo, elektronsko vrstično mikroskopijo, meritvami velikosti in porazdelitve velikosti delcev, rentgensko praškovno analizo in termično analizo.

Rezultati raziskav kažejo, da proces redukcije/precipitacije poteka preko več faz, ki se med seboj lahko tudi prekrivajo. Najprej iz nukleusov zrastejo primarni delci z velikostmi od 20 nm do 260 nm. Ti se v odvisnosti od razmer lahko aglomerirajo v večje delce. Z višanjem temperature se dviguje izkoristek reakcije precipitacije, vendar se povečuje tudi stopnja aglomeracije. Z naraščajočim razmerjem reducent/ Ag^+ se zmanjšujejo velikosti primarnih delcev, povečuje pa se stopnja aglomeracije in velikost končnih delcev srebrovih prahov. Povprečna velikost delcev, pripravljenih z askorbinsko kislino, je 0,58–1,22 μm , s hidrazinom 0,16–0,24 μm , pri uporabi hidrokinona pa je povprečna velikost med 0,73 μm in 0,83 μm .

Ključne besede: srebrov prah, redukcija, precipitacija, askorbinska kislina, hidrazin, hidrokinon

Submicro- and micrometer silver particles were precipitated from aqueous solutions of silver nitrate by ascorbic acid, hydrazine or hydroquinone. By modification of reactant concentrations, reaction temperature, choice of the reducing agent and initial molar ratio between reducing agent and silver ions the characteristics of the end products were influenced and modified. The properties and characteristics of the powders were determined by chemical analysis, electron scanning microscopy, size and particle size distribution measurements, powder X-ray analysis and thermal analysis.

Results of the research work reveal, that the process of reduction/precipitation undergoes through several steps, which can overlap also. First primary particles with dimensions of 20 nm to 260 nm are formed from nuclei. These can, depending on the conditions, agglomerate into larger particles. At higher temperatures the precipitation yield raises and so the degree of agglomeration. At higher initial molar ratio of reducing agent toward silver ions the size of primary particles diminishes, degree of the agglomeration rises and so does the size of final silver powders. Mean particle sizes of powder products prepared by ascorbic acid, hydrazine and hydroquinone were 0.58–1.22 μm , 0.16–0.24 μm and 0.73–0.83 μm respectively.

Key words: silver powder, reduction, precipitation, ascorbic acid, hydrazine, hydroquinone

1 UVOD

Srebrovi prahovi homogene sestave in oblike ter visoke čistosti so tehnološko pomembni material v elektronski industriji in se uporabljajo za pripravo kovinskih črnih, barv in adhezivov¹. Pripravimo jih lahko z različnimi fizikalnimi in kemijskimi postopki. K prvim uvrščamo drobljenje, mletje, struženje in atomizacijo. Med kemijske postopke pa štejemo precipitacijo iz raztopin ali plinov, redukcijo kovinskih oksidov, elektrolizo, kondenzacijo kovinskih par, termični razkroj in redukcijo talin kovinskih halidov z magnezijem². Prednost kemijskih postopkov je priprava manjših delcev z ozko porazdelitvijo velikosti, omogočajo enostaven vpliv na karakteristike dobljenih produktov in ne zahtevajo dragih ali kompliciranih naprav^{2,3}.

Eden od možnih načinov kemijske priprave srebrovih prahov je redukcija srebrovih ionov iz raztopin. Pretekle raziskave opisujejo pripravo srebrovih delcev z redukcijo v vodnem mediju z uporabo površinsko aktivnih snovi ali brez nje⁴⁻⁶. Kot reducenti za redukcijo srebra iz raztopin so bili uporabljeni askorbinska kislina, hidrazin,

formaldehid in glukoza. Zaradi posebnih lastnosti (npr. optičnih) nanometriškega srebra je bila večina pozornosti precipitacije/redukcije usmerjena pripravi zelo finih delcev (<10 nm), ki zahtevajo uporabo aditivov za preprečevanje njihove agregacije v večje velikosti⁷. Na drugi strani mnogo praktičnih aplikacij (npr. elektronika) potrebuje večje delce (>100 nm), ki jih lahko pripravimo tako z počasno rastjo kot z agregacijo nanometriških prekursorjev⁷. Njihova velikost, morfologija in druge lastnosti so odvisne od pogojev precipitacije (koncentracije reaktantov, pH, temperatura idr.) in morebitnega vnosa dodatnih snovi v reakcijski sistem^{5,8}. Slabost uporabe površinsko aktivnih snovi in sredstev za uravnavanje pH je težje ločevanje produkta od reakcijskega medija in zmanjšana čistost končnih produktov.

Prispevek opisuje pripravo srebrovih prahov s procesom kemijske precipitacije v reakcijskem sistemu srebrova sol – reducent – voda. Kot reducent smo uporabili askorbinsko kislino, hidrazin in hidrokinon. Preizkusili smo primernost različnih reducentov in raziskali vpliv različnih reakcijskih pogojev na karakteristike dobljenih produktov.

2 EKSPERIMENTALNI DEL

Vir Ag^+ ionov je bila vodna raztopina srebrovega (I) nitrata s koncentracijo $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (titrisol, Carlo Erba). Vodne raztopine reductentov: askorbinske kisline (AA), hidrokinona (HQ) in hidrazina (HI), s koncentracijo $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ so bile pripravljene z raztapljanjem trdnih soli $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ (p. a. Carlo Erba), $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$ (p. a. Kemika Zagreb) oziroma z razredčenjem 80-odstotne vodne raztopine $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (p. a. Merck). Reakcijo smo izvajali v čaši (400 mL) ob stalnem mešanju s steklenim vretenastim mešalom (400 r/min). Z vsakim reductentom smo izvedli serijo poskusov z molskimi razmerji med reductentom in srebrovimi ioni 1 : 4, 1 : 2 in 1 : 1. Vpliv temperature smo preverili tako, da smo reakcijsko zmes pred dodatkom reductenta segreti na 20°C , 50°C in 100°C . Preverili smo tudi vpliv koncentracije tako, da smo izvedli poskuse s koncentracijami AgNO_3 $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ in $6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ glede na celoten reakcijski volumen. Priprava vzorcev in eksperimentalni pogoji so navedeni v **Tabeli 1**.

Tabela 1: Priprava vzorcev

Table 1: Sample preparation

Oznaka vzorca	Uporabljeni reductent	$\gamma_{\text{AgNO}_3} / \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	$n_{\text{red}}/n_{\text{Ag}^+}$	$T / ^\circ\text{C}$
AA-4	ask. kislina	2	1	20
AA-3	ask. kislina	4	0,25	20
AA-2	ask. kislina	4	0,5	20
AA-1	ask. kislina	4	1	20
AA-5	ask. kislina	6	1	20
HI-3	hidrazin	4	0,25	20
HI-2	hidrazin	4	0,5	20
HI-1	hidrazin	4	1	20
HI-4	hidrazin	4	1	50
HI-5	hidrazin	4	1	100
HQ-3	hidrokinon	4	0,25	20
HQ-2	hidrokinon	4	0,5	20
HQ-1	hidrokinon	4	1	20

Srebrove precipitate smo pripravili tako, da smo raztopini AgNO_3 hipoma dodali raztopino reductenta. Po končanem procesu smo produkte odfiltrirali, sprali z deionizirano vodo in acetonom ter jih sušili v vakuumu ($T = 20^\circ\text{C}$, $p = 5 \text{ kPa}$, $t = 24 \text{ h}$).

Vsebnost srebra v vzorcih smo določili z gravimetrično analizo. Za določitev preostanka srebrovih ionov v lužnici smo uporabili potenciometrično titracijo s standardno raztopino klorida. Velikost in morfologijo produktov smo spremljali z vrstično elektronsko mikroskopijo (SEM, JOEL – T300). S kvantitativnim vrednotenjem SEM-slik (KS Zeiss 300 Imaging system) smo narisali histograme. Za izračun povprečne velikosti delcev in standardnega odklona je bilo upoštevanih vsaj 150 delcev. Rentgenske praškovne spektre smo posneli z rentgenskim praškovnim difraktometrom PHILIPS PW – 1710 (30 mA, 40 kV, CuK_α – radiacija). Difraktometer je bil umerjen na standard $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (območje 2θ ($15\text{--}75$) $^\circ$,

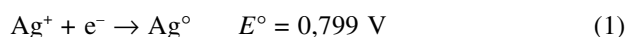
korak $0,04^\circ$, 1 s). Povprečne velikosti kristalitov so bile izračunane z uporabo Scherrerjeve enačbe iz širine vrhov difraktogramov (X-ray powder diffraction analysis software – Version 3.0).

3 REZULTATI IN DISKUSIJA

Srebrovi prahovi se pogosto uporabljajo v elektroniki in mikroelektroniki za pripravo kovinskih past in lakov, s katerimi se na keramičnih elementih oblikujejo elektroprevodne povezave in elektrode ali pa se z njimi pred elektromagnetnimi motnjami zaščiti aparature tako, da se na njihovo ohišje nanese elektroprevodna barva.

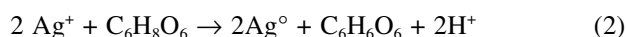
Načrtovana uporaba prahov zahteva določene lastnosti in karakteristike, le-te pa zagotovimo z izbiro primerne procesa in pogojev priprave. Redukcija srebra iz raztopin njegovih soli je zelo primerna metoda za pripravo takih prahov, saj omogoča pripravo srebrovih prahov v širokem velikostnem intervalu, daje čiste produkte, omogoča enostavno povečevanje kapacitet ob relativno enostavni in ceneni opremljenosti in je okolju prijazna.

Eksperimentalno delo je bilo usmerjeno v iskanje in optimiranje pogojev za pripravo čistih srebrovih prahov s čim manjšimi delci. V tem okviru smo poskušali določiti vpliv posameznih parametrov na redukcijo in obarjanje srebra iz njegovih raztopin. Delali smo v čistem sistemu: raztopina srebrovega nitrata – raztopina reductenta, v katerega nismo dodajali nobene površinsko aktivne snovi za kontrolo aglomeracije. Kot reductent smo uporabljali askorbinsko kislino, hidrazin in hidrokinon in pri poskusih spreminjali še razmerje med srebrovimi ioni in reductentom, koncentracijo reagentov in temperaturo. Reakcija redukcije srebra in nastanek srebrovih prahov koloidnih velikosti poteka po naslednji reakcijski shemi⁹:

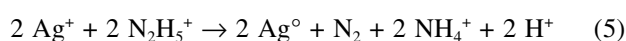
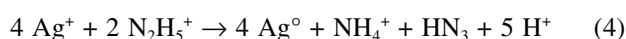


Velikost delcev produkta je odvisna od izbranega reductenta in pogojev redukcije. Reducenti se med seboj razlikujejo po redukcijskih lastnostih in številu izmenjanih elektronov na mol reductenta.

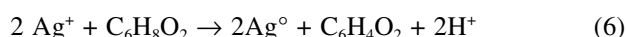
Reakcija srebrovih ionov z askorbinsko kislino navadno poteče po naslednji reakcijski shemi¹⁰:



Redukcija Ag^+ z hidrazinom lahko v odvisnosti od pogojev poteče po eni izmed spodnjih reakcijskih shem¹¹:



Hidrokinon reagira s srebrovimi ioni po naslednji reakciji¹²:



3.1 Rezultati obarjanja Ag^+ ionov z različnimi reducenti pri 20 °C

Glede na rezultate obarjanja srebrovih ionov z izbranimi reducenti lahko sklenemo, da vsi trije reducenti v okviru izbranih eksperimentalnih pogojev dobro reducirajo ione Ag^+ (Tabela 2). V primeru askorbinske kisline se njene dobre redukcijske lastnosti izražajo z visokim izkoristkom obarjanja. Posledično je koncentracija ionov Ag^+ v raztopini po končani redukciji zanemarljivo nizka (pod mejo detekcije). Precipitacija s hidrazinom pa se po drugi strani konča relativno hitro, vendar reakcija v danem sistemu ne poteče do konca (izkoristek obarjanja 92,4 %). Nepopolna redukcija ionov Ag^+ s hidrazinom je posledica končne pH vrednosti reakcijske raztopine. Torej je učinkovitost reducenta odvisna tudi od pogojev pri redukciji, predvsem od pH reakcijske zmesi. Literatura¹³ namreč navaja, da je za popolno redukcijo srebrovih ionov s hidrazinom potreben nevtralen ali rahlo bazičen pH. Vrednosti pH čistih raztopin s koncentracijo 0,1 mol·L⁻¹ pri 20 °C pred reakcijo redukcije so naslednji: pH (AgNO_3) = 5,4, pH (AA) = 2,9, pH (HQ) = 4,8 in pH (HI) = 9,7. Ker med reakcijo redukcije ionov Ag^+ in hkratne oksidacije reducenta nastajajo ioni H^+ , po končani precipitaciji pH pade na vrednosti, ki so navedene v tabeli 2. Posledično je izkoristek obarjanja v različnih sistemih različen. Izmed uporabljenih obarjalnih reagentov se izkaže, da redukcija Ag^+ s hidrokinonom poteka najpočasneje. Izkoristek obarjalne reakcije s hidrokinonom je visok (98,3 %). Pripravljeni produkti so relativno čisti. Najnižjo čistost vzorca, pripravljenega z askorbinsko kislino, gre iskati v tem, da delci med procesom aglomeracije ujamejo medse reakcijsko zmes, ki jo nato s spiranjem ni mogoče odstraniti iz notranjosti produkta.

Glede na rezultate predstavljene v tabeli 2, lahko z izbiro reducenta močno vplivamo na čas, v katerem je redukcija potekla, in izkoristek obarjanja. Reakcija

poteče najpočasneje, če kot reducent uporabimo hidrokinon.

Znano je, da oblikovanje trdnega produkta (delca) poteka preko več faz, od katerih je prva nukleacija. Nukleusi rastejo do primarnih delcev oziroma kristalitov. To so monokristalinični srebrovi delci, pri katerih ni prišlo do nobene oblike aglomeracije. Zaradi majhne velikosti so ti delci zelo izpostavljeni aglomeraciji, ki poteka verjetno v dveh stopnjah, ki se med seboj lahko prekrivata. Primarni aglomerat naj bi nastal iz primarnih delcev in se lahko z drugimi aglomerati nadalje združuje v še večje skupke.

Raziskava je bila usmerjena v pripravo srebrovih prahov določenih dimenzij, zato smo v produktu poleg čistosti spremljali predvsem še velikost dobljenih delcev z vrstično elektronsko mikroskopijo. Ker imajo primarni koloidni delci zelo izraženo tendenco do aglomeracije, smo poleg elektronske mikroskopije za določevanje velikosti delcev uporabili tudi Scherrerjevo formulo na osnovi podatkov rentgenske praškovne difrakcije (Tabela 3). Difraktogrami vzorcev AA-1, HI-1 in HQ-1 so ponazorjeni v diagramu 1. Iz širine uklonskih maksimumov predstavljenih difraktogramov sklepamo, da je stopnja kristalinične urejenosti vzorcev različna. Kot stopnjo kristalinične urejenosti vzorcev smo skladno z literaturnimi navedbami uvedli faktor I_{cry} , ki je razmerje med velikostjo delcev produkta, ki smo jih določili z elektronsko mikroskopijo (D_p) in velikostjo kristalitov (d_c), izračunanih iz difraktogramov⁷. Velja, da je stopnja kristalinične urejenosti vzorcev tem večja, čim nižji je kvocient $I_{\text{cry}} = D_p/d_c$. Faktor I_{cry} ali indeks kristaliničnosti je torej merilo števila primarnih delcev v aglomeratu.

Iz rezultatov, predstavljenih v tabeli 3 in sliki 1 je razvidno, da najmanjši delci srebra nastajajo pri uporabi reducenta-hidrazina. Po drugi strani največji delci srebra nastajajo pri uporabi reducenta-askorbinska kislina. Slednje delce hkrati sestavljajo tudi najmanjši kristaliti,

Tabela 2: Rezultati obarjanja srebrovih ionov pri temp. 20 °C in razmerju $n_{\text{red}}/n_{\text{Ag}^+} = 1$

Table 2: Precipitation of silver ions at 20 °C and initial molar ratio $n_{\text{red}}/n_{\text{Ag}^+} = 1$

Vzorec	pH reakcijske zmesi	t /s	c_{Ag^+} /mmol · L ⁻¹	η /%	w_{Ag} /%
AA-1	1,8	90 ⁺	*	100	96,4
HI-1	2,9	40 ⁺	1,79	92,4	99,1
HQ-1	2,0	240 ⁺	0,40	98,3	99,4

* pod mejo detekcije, ⁺ ocena pri izvedbi eksperimenta

Tabela 3: Morfološke karakteristike srebrovih prahov pripravljenih pri temp. 20 °C in razmerju $n_{\text{red}}/n_{\text{Ag}^+} = 1$

Table 3: Some morphological data of silver powders synthesized at 20 °C and initial molar ratio $n_{\text{red}}/n_{\text{Ag}^+} = 1$

Vzorec	D_p / μm	σ / μm	d_c /nm	I_{cry}	Oblika delcev
AA-1	1,224	0,101	19,4	63,1	kroglični aglomerati
HI-1	0,243	0,082	41,2	5,9	nepravilne krogljice
HQ-1	0,827	0,176	219,1	3,8	nepravilni/vidni robovi

D_p ...povprečna velikost delcev, izračunana iz histogramov, σ ... standardni odklon od D_p , d_c ...povprečna velikost kristalitov, izračunanih iz maksimumov difraktogramov, $I_{\text{cry}} = D_p/d_c$...indeks kristaliničnosti⁷

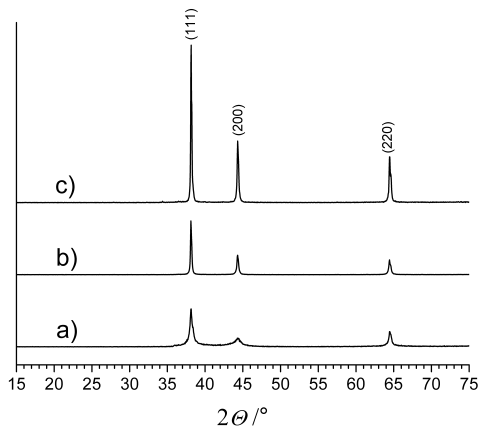


Diagram 1: Difraktogrami srebrnih prahov, pripravljenih z a) askorbinsko kislino, b) hidrazinom in c) hidrokinonom

Diagram 1: XRD patterns of silver powders synthesized with different reducing agents a) ascorbic acid, b) hydrazine, c) hydroquinone

kar pomeni, da je produkt pripravljen z askorbinsko kislino najslabše kristaliziran ($I_{cry} = 63,1$). Najbolje kristalizirani so produkti, pripravljeni s hidrokinonom, kar je posledica počasne reakcije precipitacije.

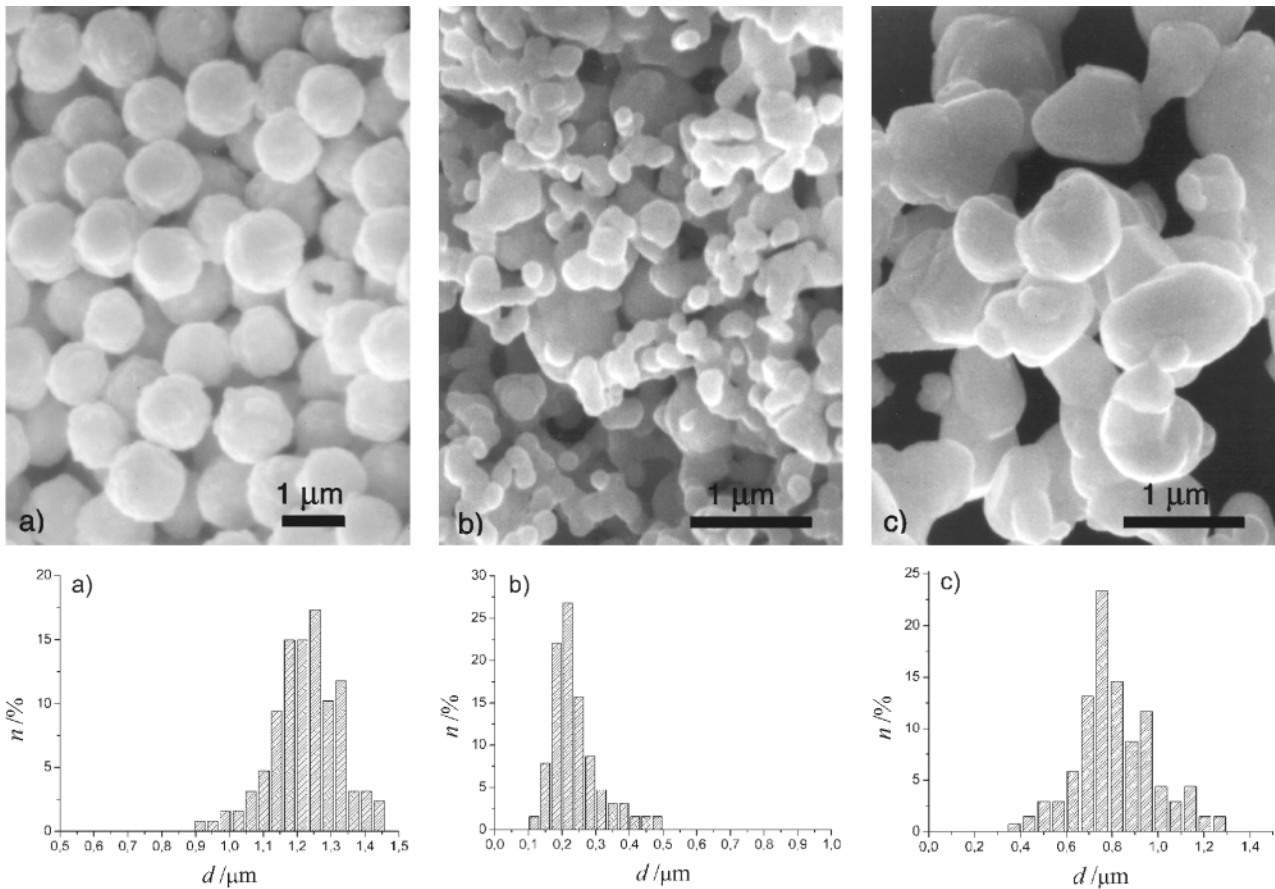
Procesi redukcije so odvisni tudi od koncentracije reaktantov in lastnosti reducenta. S spreminjanjem razmerja med srebrovi ioni in reducentom smo želeli vplivati na dinamiko redukcije, izkoristek obarjanja in čistost produktov (**Tabela 4**).

Tabela 4: Vpliv reakcijskih pogojev na morfološke karakteristike produkta in izkoristek procesa pri 20 °C

Table 4: Morphological characteristics of the prepared powder products and precipitation efficiency at 20 °C in respect with reaction conditions

Vzorec	n_{red}/n_{Ag^+}	$D_p / \mu m$	d_c / nm	I_{cry}	$\eta / \%$	$w_{Ag} / \%$
AA-1	1	1,224	19,4	63,1	100	96,4
AA-2	0,5	1,157	42,5	27,2	99,8	98,9
AA-3	0,25	0,576	109,1	5,3	50,1	99,5
HI-1	1	0,243	41,2	5,9	92,4	99,1
HI-2	0,5	0,235	63,9	3,7	46,3	99,2
HI-3	0,25	0,165	104,0	1,6	23,9	99,3
HQ-1	1	0,827	219,1	3,8	98,3	99,4
HQ-2	0,5	0,815	234,5	3,5	91,9	99,6
HQ-3	0,25	0,729	266,4	2,7	47,3	99,7

Z višanjem razmerja n_{red}/n_{Ag^+} se ne glede na uporabljen reducent povečujejo velikosti srebrnih delcev



Slika 1: SEM-posnetki in histogrami srebrnih prahov pripravljenih pri 20 °C in molskim razmerjem $n_{red}/n_{Ag^+} = 1$ z a) askorbinsko kislino, b) hidrazinom in c) hidrokinonom

Figure 1: SEM images and histograms of silver powders synthesized at 20 °C and initial molar ratio $n_{red}/n_{Ag^+} = 1$ with a) ascorbic acid, b) hydrazine and c) hydroquinone

(D_p), hkrati pa se zmanjšujejo velikosti kristalitov (d_c). Višji dodatek reducenta v sistem povzroči hitrejšo nukleacijo. Posledično nastane več jeder, na katere se porazdeli celotna masa v sistemu, kar vodi do manjših primarnih delcev. Po drugi strani pa velja, da manjši kot so primarni delci, večja je tendenca po njihovi aglomeraciji, to pa lahko vodi do večjih aglomeratov končnih velikosti.

Zniževanje razmerja n_{red}/n_{Ag^+} ima za posledico manjše izkoristke obarjanja, ki je najbolj nazorno v primeru reducenta hidrazina. Takšni rezultati postanejo smiselni, če pri izkoristku obarjanja upoštevamo tudi število izmenjanih elektronov pri oksidaciji reducenta in možnost poteka redukcije po več reakcijskih shemah. Torej lahko z manjšim dodatkom obarjalnega reagenta ustvarimo razmere, ki ne zadostujejo potrebnim stehiometrijskim razmerjem.

3.2 Rezultati obarjanja različnih koncentracij ionov Ag^+ z askorbinsko kislino

Vpliv reakcijskih pogojev na potek precipitacije smo preverili tudi s spreminjanjem koncentracije ionov Ag^+ v začetni reakcijski zmesi. Rezultati opravljenih eksperimentov kažejo, da je velikost končnih delcev pri najnižji koncentraciji srebrovega (I) nitrata najmanjša, z naraščajočo koncentracijo pa se povečuje (Tabela 5).

Tabela 5: Vpliv koncentracije $AgNO_3$ na velikost in čistost srebrovih prahov

Table 5: Particle size and silver content in the final product as a function of initial $AgNO_3$ concentrations

Vzorec	γ_{AgNO_3} / $g \cdot L^{-1}$	D_p / μm	d_c /nm	I_{cry}	η /%	w_{Ag} /%
AA-4	2	0,837	15,3	55,8	100	97,1
AA-1	4	1,224	19,4	63,1	100	96,4
AA-5	6	1,870	20,8	89,9	100	95,2

Razlog za opaženo vedenje sistema lahko ponazorimo z dejstvom, da imamo pri višjih koncentracijah v raztopini večje prenasajenje. Posledica večjega prenasajenja so krajši indukcijski časi in nastanek večjega števila kristalnih jeder, na katere se nato izloči material iz raztopine¹⁴. Pri individualni rasti nastalih jeder do končnih velikosti bi to imelo za posledico, da bi bila povprečna velikost delcev (D_p) manjša. Vendar vzporedno z reakcijami redukcije in oblikovanjem trdne faze v raztopini prihaja tudi do aglomeracije že nastalih delcev. Glede na večjo številčno gostoto nastalih primarnih delcev pride tudi do večjega števila trkov med njimi in z aglomeracijo do nastanka delcev večjih končnih velikosti (D_p).

Vsebnosti srebra v končnem produktu se z naraščajočo koncentracijo $AgNO_3$ zmanjšujejo. V splošnem velja, da hitrost aglomeracije narašča z višjo stopnjo prenasajenja, pri čemer aglomerati v svoji notranjosti zajamejo več nečistoč, kar bi lahko bil eden od vzrokov

manjše čistosti produktov z naraščajočo stopnjo prenasajenja¹⁵.

3.3 Vpliv temperature na obarjanje ionov Ag^+ s hidrazinom

Tabela 6: Vpliv temperature na morfološke karakteristike produkta in izkoristek procesa

Table 6: Morphological characteristics of the prepared powder products and precipitation efficiency in respect with reduction temperature

Vzorec	T / $^{\circ}C$	D_p / μm	d_c /nm	I_{cry}	η /%	w_{Ag} /%
HI-1	20	0,243	41,2	5,9	92,4	99,1
HI-4	50	0,284	36,9	7,6	94,1	99,0
HI-5	100	0,423	32,6	13,0	97,3	98,8

S temperaturo se srednja velikost delcev povečuje hkrati pa se zmanjšuje povprečna velikost kristalitov (Tabela 6). Z naraščajočo temperaturo se povečuje hitrost nukleacije in manjša velikost kritičnega jedra¹⁴. Pri višjih temperaturah tako nastane več stabilnih jeder, kar pomeni, da bo nastalo veliko delcev z majhnim premerom. Istočasno je pri višjih temperaturah intenzivnejše Brownovo gibanje in tako tudi večja mobilnost primarnih delcev, ki vodi do večjega števila trkov med njimi. Ker se v reakcijskem sistemu nahaja veliko število kristalnih kali, bo več uspešnih trkov pripeljalo do primarne in sekundarne aglomeracije, zato se oblikujejo večji aglomerati končnega produkta¹⁵. Torej ima povišanje temperature reakcijskega sistema podoben učinek na smer spreminjanja končne velikosti aglomeratov (D_p) kot poviševanje začetne koncentracije ionov Ag^+ .

4 SKLEP

Sub- in mikrometrski srebrovi prahovi so bili pripravljene z obarjanjem iz vodnih raztopin $AgNO_3$. Kot obarjalni reagent so bili uporabljeni askorbinska kislina, hidrazin in hidrokinon. Uporabljeni reducenti: askorbinska kislina, hidrazin in hidrokinon, so primerni za pripravo srebrovih delcev nanometrskih oziroma večjih dimenzij s kemijsko precipitacijo. Primernost reducenta za pripravo finih srebrovih delcev smo ocenjevali po več merilih: po dinamiki procesa, velikosti in stopnji aglomeracije končnega produkta, čistosti dobljenega srebra in izkoristku precipitacije. Pri askorbinski kislini precipitacija poteka hitro, produkti so izrazito aglomerirani in imajo največjo velikost, izkoristki procesa so najvišji. Z uporabo hidrazina dobimo najmanjše delce in zelo čist produkt, dinamika procesa je najvišja, slaba stran pa je nagnjenost produkta k aglomeraciji. Hidrokinon daje najčistejše produkte, srednjo velikost delcev, aglomeracija produktov je manj izrazita, njegova slabost pa je počasna hitrost procesa in slabši izkoristki precipitacije.

Nadalje smo ugotovili, da je velikost in porazdelitev velikosti delcev, oborjenih pri precipitaciji, odvisna od koncentracije izhodnih raztopin srebrovega nitrata,

temperature reakcijske zmesi, uporabljenega reducenta in razmerja med reducentom in srebrovimi ioni. Proces redukcije/precipitacije poteka preko več faz, ki se med seboj lahko tudi prekrivajo. Najprej iz nukleusov zrastejo primarni delci z velikostmi od 20 nm do 260 nm. Ti se v odvisnosti od pogojev lahko aglomerirajo v večje delce dimenzij od 0,16 μm do 1,87 μm .

Velikosti nastalih delcev srebrovega prahu v odvisnosti od izhodne koncentracije AgNO_3 , ki smo jo spreminjali med 2 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ in 6 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ v sistemu Ag^+ -askorbinska kislina, s koncentracijo naraščajo od 0,84 μm do 1,87 μm . Vpliv temperature na velikost nastalih produktov smo preverili v sistemu Ag^+ -hidrazin, kjer smo temperature spreminjali med 20 $^\circ\text{C}$ in 100 $^\circ\text{C}$. Višja temperatura ugodno vpliva na izkoristek reakcije precipitacije, vendar se povečuje tudi aglomeriranost produktov, ki privede do večjih velikosti delcev, in sicer 0,24 μm pri najnižji oziroma 0,42 μm pri najvišji temperaturi.

Naraščanje razmerja $n_{\text{red}}/n_{\text{Ag}^+}$ v izhodnem sistemu zmanjšuje velikost nastalih primarnih delcev (d_c), povečuje pa se aglomeriranost produktov in velikost končnih delcev (D_p). Povprečna velikost delcev, pripravljenih z askorbinsko kislino, je 0,58–1,22 μm , s hidrazinom 0,16–0,24 μm , pri uporabi hidrokinona pa je povprečna velikost med 0,73 μm in 0,83 μm .

5 LITERATURA

- ¹ C. Ducamp-Sanguesa, R. Herrera-Urbina, M. Figlarz, Synthesis and characterization of fine and monodisperse silver particles of uniform shape, *J. Solid State Chem.*, 100 (1992), 272–280
- ² Metals Handbook, vol. 7, Powder Metallurgy, 9th Ed., Ohio, 1993
- ³ N. Ichinose, Y. Ozaki, S. Kashu, Superfine particle Technology, 1st Ed., Springer Verlag, London, 1991, 1–37, 85–92
- ⁴ K-S. C., C-Y. R., Synthesis of nanosized silver particles by chemical reduction method, *Mater. Chem. Phys.* 64 (2000), 241–246
- ⁵ T. Fukuyo, H. Imai, Morphological evolution of silver crystals produced by reduction with ascorbic acid, *J. Cry. Growth* 241 (2002), 193–199
- ⁶ H. H. Nersisyan, J. H. Lee, H. T. Son, C. W. Won, D. Y. Maeng, A new and effective chemical reduction method for preparation of nanosized silver powder and colloid dispersion, *Mater. Res. Bulletin* 38 (2003), 949–956
- ⁷ D. V. Goia, E. Matijević, Tailoring the particle size of mono-dispersed colloidal gold, *Colloids and Surfaces* 146 (1998), 139–152
- ⁸ I. M. Yakutik, G. P. Shevchenko, S. K. Rakhmanov, The Formation of monodisperse silver particles, *Colloids and Surfaces* 242 (2004), 175–179
- ⁹ *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 6th Edition, Wiley_VCH, Germany, 1999, Electronic Release
- ¹⁰ Kirk Othmer, *Enciklopedija of Chemical Technology*, Vol. 24, 3rd Ed., John Wiley & Sons, New York, 1984, 8–35
- ¹¹ Eckart.W. Schmidt, *Hydrazine and its derivatives, preparation-properties-application*, 2nd Ed., Vol. 1, John Wiley & Sons, New York, 2003, 157–169, 399–400, 446–450
- ¹² Carl R. Noller, *Kemija organskih spojeva, Tehnička knjiga*, Zagreb, 1973, 514–519
- ¹³ Paul Chen, L.L. Lim, Key factors in chemical reduction by hydrazine for recovery of precious metals, *Chemosphere*, 49 (2002), 363–370
- ¹⁴ O. Söhnel, J. Garside, *Precipitation*, 1st Ed., Butterworth-Heinemann, Oxford, 1992
- ¹⁵ D. J. Wedlock, *Controlled Particle, Droplet and Bubble Formation*, 1st Ed., Butterworth-Heinemann Ltd., Oxford, 1994, 39–93