

# Dobór parametrów procesu termicznego rozkładu prekursora nanoproszku srebra w celu uzyskania optymalnej struktury krystalitów srebra

Radosław Pawłowski

Abraxas Jeremiasz Olgierd

ul. Piaskowa 27, 44-300 Wodzisław Śląski

e-mail: Radoslaw.Pawlowski@abraxas.com.pl

**Streszczenie:** W artykule skupiono uwagę na wyjaśnieniu zależności pomiędzy odpowiednim stosunkiem wagowym fazy organicznej, a pozyskaną ilością nanoproszku srebra podczas procesu termicznego rozkładu prekursora. Określono prawidłowy dla tej metody ubytek masy, optymalną temperaturę i czas wygrzewania prekursora. Przedstawiono rozkład uziarnienia badanych nanoproszków srebra względem procentowego ubytku ich masy podczas termicznego rozkładu prekursora.

**Słowa kluczowe:** nanoproszek srebra, struktura siatkowa (uporządkowana) krystalitów srebra, faza organiczna nanoziaren srebra, rozkład termiczny prekursora, XRD nanoziaren srebra

## Selection of parameters used in thermal reduction process of nanosilver powder precursor aimed at obtaining optimal structure of silver crystallites

**Abstract:** The present article is concentrated on explaining the relationship between the appropriate mass ratio of the organic phase and the amount of nanosilver powder produced in a thermal precursor reduction process. Optimal weight loss, temperature range and duration of the process were determined. Finally, distribution of nanosilver particles in the examined silver nanopowders in relation to their proportional weight loss throughout the process was described.

**Key words:** silver nanopowders, structure of silver crystallites, organic phase in nanosilver powder, thermal reduction of precursor, XRD method for nanosilver powders

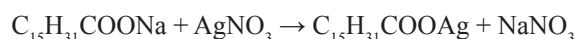
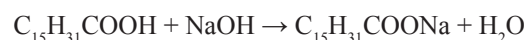
## 1. Wprowadzenie

Otrzymanie i w efekcie wykorzystanie nanomateriałów w obecnych czasach jest jednym z aktywniejszych obszarów współczesnej nauki. Zainteresowanie to podyktowane jest specyficznymi właściwościami cząstek w skali nano. Nanomateriały wykorzystywane są ze względu na swoje właściwości w wielu dziedzinach, przykładowo do procesów katalizy, w biomedycynie, elektronice, procesach fizykochemicznych [1 - 3]. Podyktowane jest to specyfiką katalitycznych, optycznych i elektrycznych właściwości cząstek o rozmiarach zawierających się w przedziale od 1 do 100 nm [2]. Na szczególną uwagę zasługują nanocząstki srebra, które są dobrym katalizatorem, posiadają własności antybakteryjne i przede wszystkim wykazują stabilność chemiczną [1]. Znane dotychczas sposoby syntezy nanocząsteczek srebra można podzielić na dwie zasadnicze grupy. Pierwsza z nich opiera się głównie na redukcji chemicznej srebra z roztworów wodnych. W tym procesie kontrola średnicy ziarna jest możliwa poprzez dobór stężenia azotanu srebra w roztworze wodnym. W celu uzyskania ziaren srebra o rozmiarach w skali nano wymagane jest niskie stężenie azotanu, co z kolei skutkuje niską wydajnością procesu. Proces ten staje się więc całkowicie nieopłacalny dla skali przemysłowej [4], a ponadto po usunięciu wody ziarna srebra natychmiast aglomerują

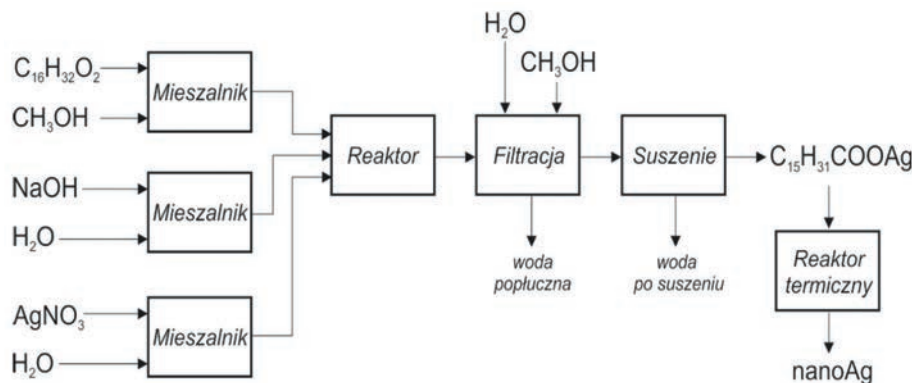
ze sobą tracąc właściwości charakterystyczne dla cząstek w skali nano. Drugą grupą są procesy termicznego rozkładu organicznych soli srebrowych [5]. W artykule skupiono uwagę głównie na termicznym rozkładzie soli srebrowej kwasu palmitynowego, oraz na określeniu wpływu temperatury, czasu spiekania i innych parametrów na wielkość ziarna i aglomerację nanoproszków srebra wytworzonych w tym procesie.

## 2. Otrzymywanie prekursora nanoproszku srebra

Metoda otrzymania palmitynianu srebra opiera się na reakcji zobojętniania i wymiany jonowej, które przedstawiono poniżej:



W przeprowadzonym eksperymencie zastosowano wszystkie odczynniki o czystości analitycznej. Jako pierwsze zawieszono 8 gramów kwasu palmitynowego w metanolu. Następnie dodano roztwór wodny NaOH



**Rys. 1.** Schemat blokowy pozyskiwania prekursora i nanoproszku srebra.

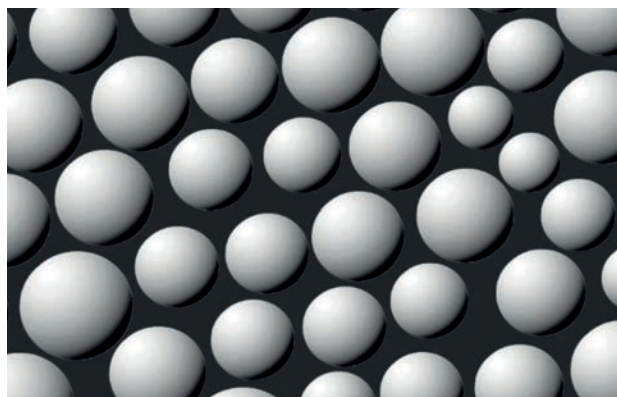
**Fig. 1.** Block scheme showing how the precursor and silver nanopowders were obtained.

o stężeniu 0,3% i mieszano je razem przez 30 min. Po tym czasie całość roztworu podgrzano do temperatury 70°C, tak aby cała zawiesina uległa rozpuszczeniu. Następnie dodano 2% roztwór wodny  $\text{AgNO}_3$  do uzyskanego we wcześniejszym etapie kompleksu kwasu palmitynowego, metanolu i NaOH. Cała ta mieszanina przybrała po dodaniu  $\text{AgNO}_3$  wygląd gęstej i białej zawiesiny. Otrzymaną w ten sposób mieszaninę odsączano na lejku Schotta, przemywając podczas sączenia wodą demineralizowaną aż do momentu uzyskania czystego filtratu. Następnie suszono ją w temperaturze 50°C przez 12 h [5 - 6]. Kolejnym etapem był rozkład termiczny prekursora w celu wytworzenia niebieskawego proszku zawierającego nanoziarna srebra (Rys. 1).

du termicznego został dobrany tak by ziarna o pożądanej wielkości odseparowane były od siebie poprzez odpowiednią ilość fazy organicznej tzw. otoczki organicznej (Rys. 2).

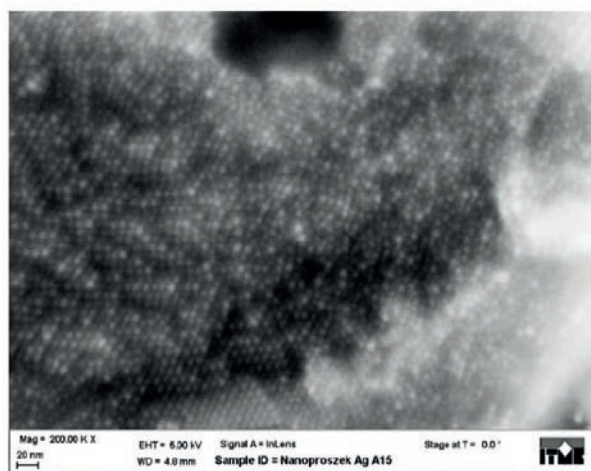
### 3. Trójwymiarowa struktura krystalitów srebra

Prekursor nanoproszku charakteryzuje się zawartością srebra na poziomie 30% masy. Wraz z ubytkiem masy w procesie spiekania tworzą się układy trójwymiarowe, które złożone są z krystalitów o odpowiedniej fazie i wymiarach [7]. W celu ograniczenia wzmożonej agregacji krystalitów, ubytek masy prekursora w procesie rozkła-



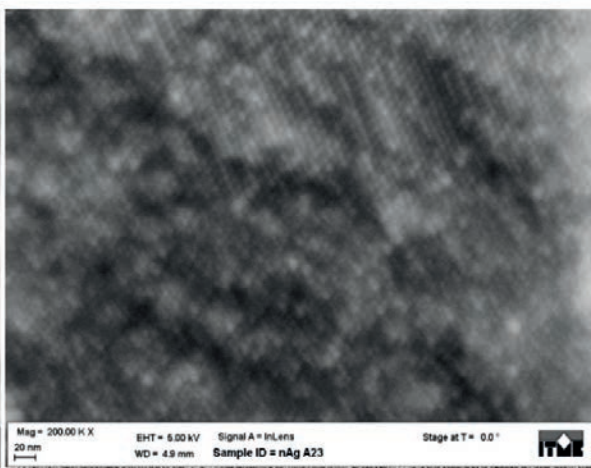
**Rys. 2.** Układ fazy organicznej rozłożonej pomiędzy krystalitami srebra – obraz wygenerowany komputerowo.

**Fig. 2.** Structure of the organic phase around silver crystallites – computer rendered picture.



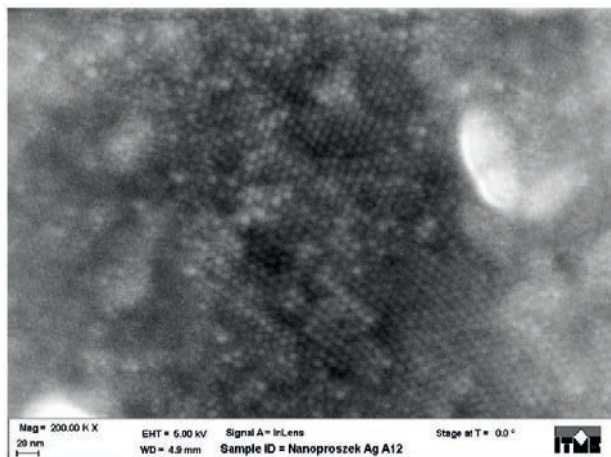
**Rys. 3.** Struktura siatkowa krystalitów srebra. Ubytek fazy organicznej – 60%.

**Fig. 3.** Regular structure of silver crystallites. Organic phase loss – 60%.



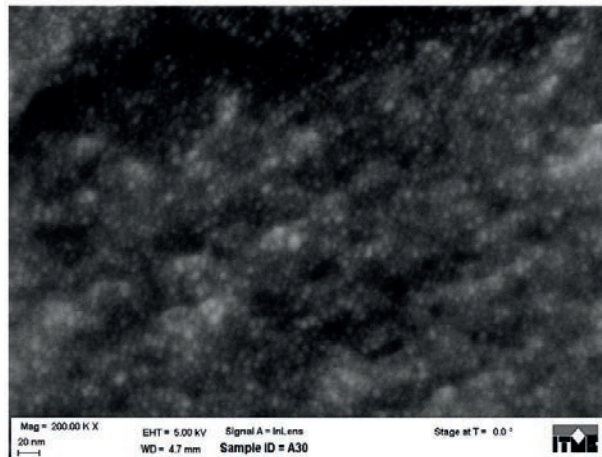
**Rys. 4.** Struktura siatkowa krystalitów srebra. Ubytek fazy organicznej – 60%.

**Fig. 4.** Regular structure of silver crystallites. Organic phase loss – 60%.



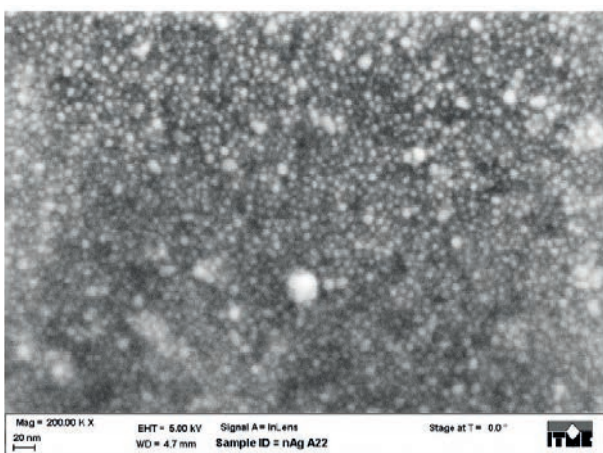
**Rys. 5.** Struktura siatkowa krystalitów srebra. Ubytek fazy organicznej – 60%.

**Fig. 5.** Regular structure of silver crystallites. Organic phase loss – 60%.



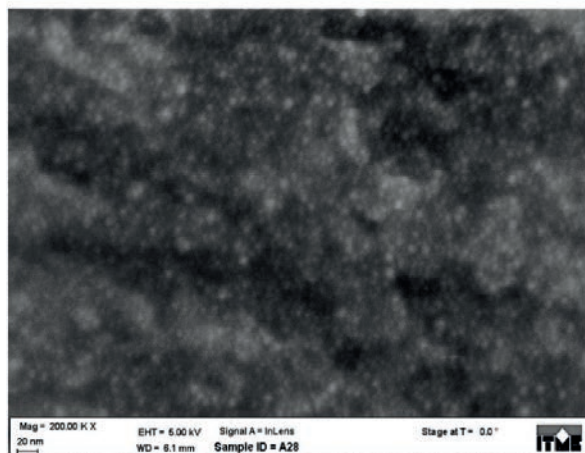
**Rys. 7.** Struktura ziarnista krystalitów srebra. Ubytek fazy organicznej – 64%.

**Fig. 7.** Irregular structure of silver crystallites. Organic phase loss – 64%.



**Rys. 6.** Struktura ziarnista krystalitów srebra. Ubytek fazy organicznej – 64%.

**Fig. 6.** Irregular structure of silver crystallites. Organic phase loss – 64%.



**Rys. 8.** Struktura ziarnista krystalitów srebra. Ubytek fazy organicznej – 64%.

**Fig. 8.** Irregular structure of silver crystallites. Organic phase loss – 64%.

Pożądana struktura siatkowa, charakteryzowała się stosunkiem wagowym srebra do fazy organicznej na poziomie 3:1. Stosunek ten osiągnięto wraz z ubytkiem 60% masy wejściowej palmitynianu srebra. Odpowiednia struktura siatkowa została wytypowana na podstawie obrazowania SEM (Rys. 3 - 8).

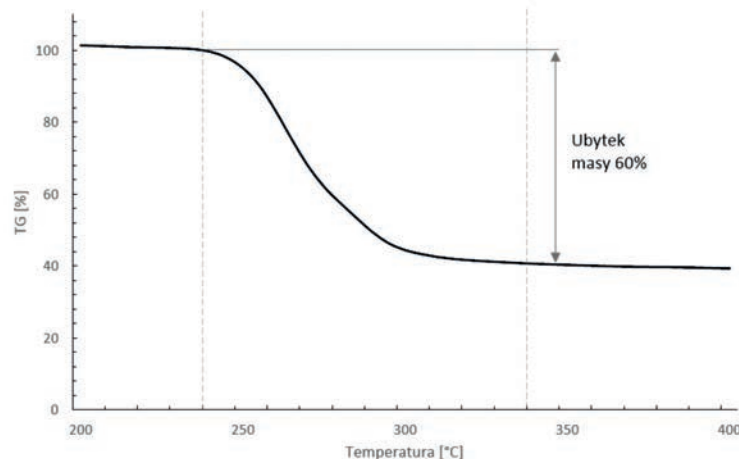
Obrazy te przedstawiają kolejno widoczny stopień ukształtowania się struktury siatkowej w zależności od ubytku masy organicznej. Na Rys. 3 - 5 krystality srebra podczas procesu spiekania zostały oddzielone od siebie fazą organiczną, której ubytek masy wyniósł 60% (Rys. 9), co zaowocowało równomiernie rozłożoną strukturą siatki w stanie równowagi dwóch faz – organicznej i srebrowej [7].

Rys. 6 - 8 przedstawiają zniekształconą strukturę ziarnistą, której ubytek masy wyniósł 64%. Podczas termicznego rozkładu prekursora faza organiczna uległa nadmiernej redukcji, co skutkowało wzmożoną agregacją

krystalitów. Następuje nierównomierny rozrost ziaren, a w konsekwencji struktura siatkowa uległa deformacji. Proces ten jest zatem niezwykle czuły i zależy od takich parametrów jak temperatura, czas i ubytek masy podczas powstawania nanostruktury srebra.

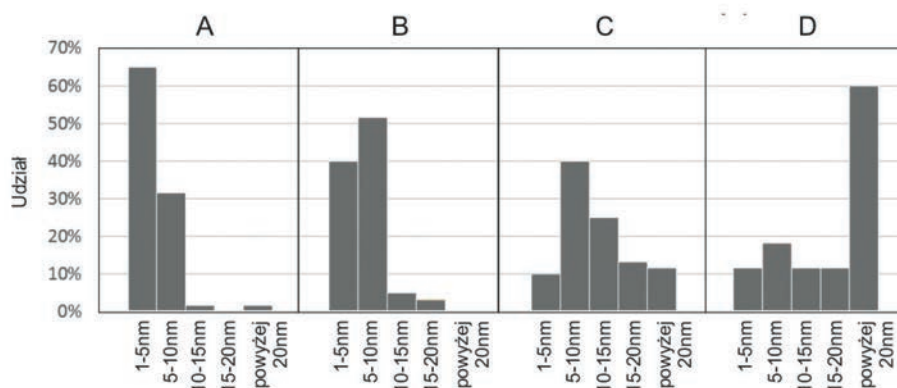
#### 4. Określenie temperatury termicznego rozkładu prekursora

Przeprowadzono badania właściwości termicznych otrzymanego prekursora przy pomocy symultanicznego analizatora termicznego łączącego pomiary kalorymetryczne z termograwimetrią DSC-TG (urządzenie typu STA 449 F1 Jupiter firmy Netzsch). W ten sposób obserwowano rzeczywisty przebieg reakcji termicznego rozkładu palmitynianu srebra. Próbkę umieszczono



**Rys. 9.** Zmiana masy w funkcji temperatury.

**Fig. 9.** Measurement of silver palmitate mass reduction in a thermal reduction process.



**Rys. 10.** Udział ilościowy poszczególnych frakcji nanoprozszku srebra w zależności od ubytku masy prekursora. Próba A – 60,7% ubytku masy, B – 62%, C – 63,7%, D – 64,5%.

**Fig. 10.** Distribution of specific fractions of silver nanopowder in relation to weight loss in a thermal reduction process. Sample A – weight loss of 60,7%, B – weight loss of 62%, C – weight loss of 63,7%, D - weight loss of 64,5%.

w korundowym naczyniu i grzano ze stałą szybkością 10°C/min, od temperatury pokojowej do temperatury 400°C w atmosferze ochronnej azotu.

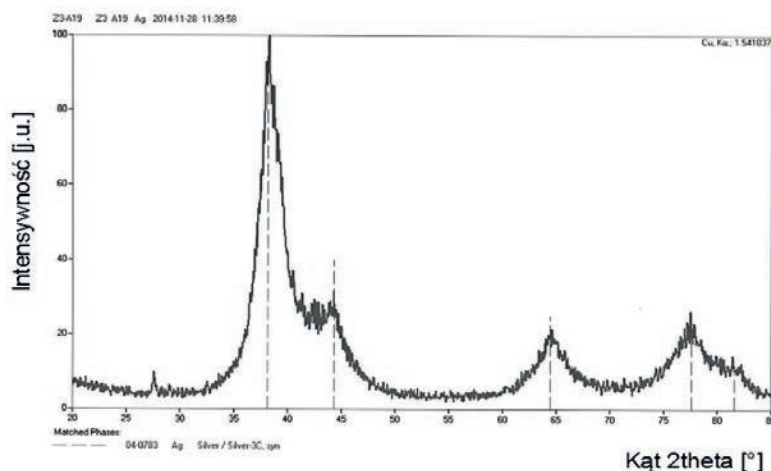
Według analizy termogravimetrycznej wykonanej przy użyciu urządzenia typu STA 449 F1 Jupiter firmy Netzsch określono zakres temperaturowy, w którym następuje ubytek masy na poziomie 60%. Zakres temperatury, w którym następuje efektywna redukcja masy prekursora został określony przedziałem 240°C do 340°C.

## 5. Rozkład termiczny organicznych soli srebrowych

Proces termicznego rozkładu organicznych soli srebrowych pozwala na uzyskanie większych ilości nanoprozszku srebra w stosunku do metod redukcji chemicznej srebra z roztworów wodnych, przez co może stać się konkurencyjną metodą wykorzystywaną w procesach przemysłowych. Ilość nanoprozszku srebra i wielkość jego ziaren

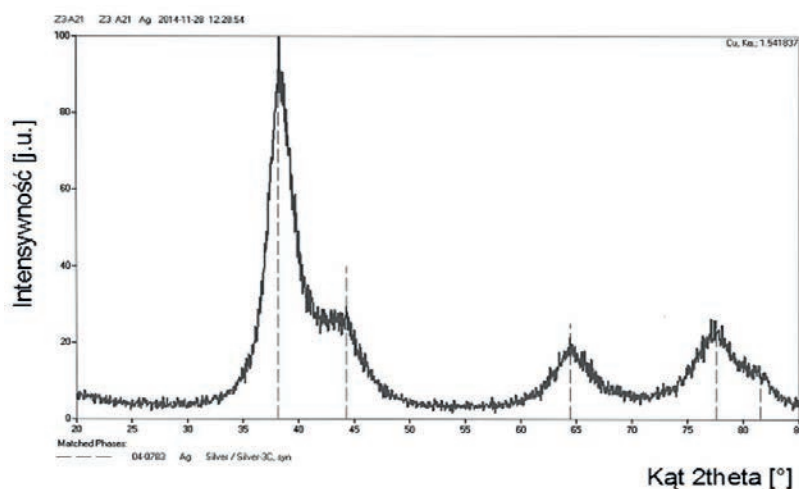
sprzężona jest bezpośrednio z ubytkiem fazy organicznej podczas rozkładu termicznego. Ubytek masy pozwala określić prawidłowy czas i temperaturę spiekania nanoprozszku srebra.

Do zobrazowania relacji pomiędzy ubytkiem masy prekursora podczas rozkładu termicznego, a ilościowym udziałem ziaren o określonych wymiarach przeprowadzono analizę obrazów SEM. Wykonano 60 pomiarów wielkości ziarna w 4 próbach reprezentatywnych, a rezultaty badań przedstawiono na Rys. 10. Zaobserwować można wyraźną tendencję do agregacji krystalitów srebra wraz ze wzrostem ubytku masy prekursora. Najlepsze rezultaty zostały osiągnięte dla ubytku masy na poziomie 60% - udział ziaren srebra w zakresie 1 - 5 nm był największy. Wyższy udział ilościowy frakcji o mniejszym uziarnieniu skutkował wyraźniejszą siatkową strukturą krystalitów srebra. Struktura otrzymana przy takim ubytku masy została zobrazowana na Rys. 3 - 5.



Rys. 11. Widmo XRD nanoproszku srebra – próba A19.

Fig. 11. XRD of silver nanopowder – sample A19.



Rys. 12. Widmo XRD nanoproszku srebra – próba A21.

Fig. 12. XRD of silver nanopowder – sample A21.

## 6. Określenie wielkości ziaren struktur krystalicznych metodą XRD

Każda struktura krystaliczna określana jest swoistym składem chemicznym, jak również własnościami mechanicznymi i fizykochemicznymi. W celu przeprowadzenia oceny wielkości ziaren stosuje się technikę dyfrakcji promieni rentgenowskich. Pozwala ona na analizę obszarów koherentnych przestrzennie i odnosi się bezpośrednio do metod Scherrera i Halla [7].

Próbki powstałe z termicznego rozkładu prekursora poddano analizie dyfraktometrii rentgenowskiej w celu określenia wielkości ich struktur krystalicznych. Zarejestrowane widma XRD (Rys. 11 - 12) pozwoliły określić rozkład średnicy krystalitów w mierzonych próbkach. Ich wielkość została wyznaczona w przedziale od 2,5 nm do 3,3 nm.

## 7. Wnioski

Największym problemem podczas procesu otrzymania nanoproszków srebra było prawidłowe określenie ubytku masy organicznej podczas samego spiekania nanoproszków. Znając procentową zawartość czystego srebra w prekursorze, przy użyciu obrazowania SEM i pomiarów termogravimetrycznych oznaczono stosunek fazy srebrowej do fazy organicznej na poziomie 3:1. Wielkość nanoziaren srebrowych powiązana jest bezpośrednio z ubytkiem całej fazy organicznej podczas termicznego rozkładu prekursora. Chcąc uzyskać jak najlepsze wyniki, dla których wyznacznikiem może być obrazowana wcześniej na Rys. 3 - 5 struktura siatkowa należy prowadzić proces spiekania nanoproszku srebra w przedziale temperaturowym od 240°C do 340°C.

## 8. Bibliografia

- [1] Prathna T. C. , Chandrasekaran N., Raichur A. M., Mukherjee A.: Biomimetic synthesis of silver nanoparticles by Citrus limon (lemon) aqueous extract and theoretical prediction of particle size, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2011, 82, 152 - 159
- [2] Rao C. R. K., Trivedi D. C.: Synthesis and characterization of fatty acids passivated silver nanoparticles – their interaction with PPy, *Synthetic Metals*, 2005, 155 324 - 327
- [3] Coseri S., Spatareanu A., Sacarescu L., Rimbu C., Suteu D., Spirk S., Harabagiu V.: Green synthesis of the silver nanoparticles mediated by pullulan and 6-carboxypullulan, *Carbohydrate Polymers*, 2015, 116, 9 - 17
- [4] Park K., Seo D., Lee J.: Conductivity of silver paste prepared from nanoparticles, colloids and surfaces A: *Physicochem. Eng. Aspects*, 2008, 313 - 314, 351 - 354
- [5] Hosseinpour-Mashkani S. M., Ramezani M.: Silver and silver oxide nanoparticles: synthesis and characterization by thermal decomposition, *Materials Letters*, 2014, 130, 259 - 262
- [6] Li Y., Wang S., Yang X., Zhang X.: Preparation and characterization of silver palmitate, *International Journal of Nanoscience*, 2009, 8, Nos. 1&2, 97 - 102
- [7] Dul M., Bażela W.: Określenie struktury krystalicznej oraz wielkości ziaren nanokrystalicznych próbek związku  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ , Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, Czasopismo Techniczne, 1-NP/2010