

酒石酸对电解法制备树枝状超细银粉的影响研究

杜泽凡¹, 潘明熙², 谷怀迪¹, 高超¹, 郭俊¹, 黄惠^{1,2}

(1. 昆明理工大学 冶金与能源工程学院, 云南 昆明 650093)

(2. 昆明高聚科技有限公司, 云南 昆明 650106)

摘要:采用电解法制备树枝状银粉,研究了酒石酸对银粒子电化学沉积过程的形貌演变和生长机制的影响。通过 SEM、TEM 和 XRD 分析了酒石酸对沉积过程银粉的形貌和结构的影响。此外,利用阴极极化(LSV)、循环伏安(CV)和计时电流(CA)探究了酒石酸对电解法制备树枝状银粉的电化学行为影响规律。结果表明:当溶液中添加 0 g/L 酒石酸时,银离子在 850 A/m² 电流密度下形成类球状结构,而当溶液中添加 0.05 g/L 酒石酸时,银离子在相同电流密度下形成棒状结构,随着酒石酸添加量的增加,阴极极化程度增加,过电位增大。而当酒石酸增加到 0.5 g/L 时,成功制备出粒径 3~4 μm,松装密度 1.1 g/cm³,振实密度 0.6 g/cm³、结晶性好的树枝状银粉。计时电流结果表明溶液体系均遵循瞬时成核过程,但添加酒石酸影响了银的成核和生长动力学,并抑制了阴极极化。

关键词:树枝状银粉;酒石酸;电化学行为;沉积机制

中图分类号: TG146.3²

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2023)12-4184-09

树枝状银粉具有高比表面积等优点,在左手性超材料中表现出独特的特性^[1],并作为基材用于表面增强拉曼散射(SERS)^[2-7]的基底,因此得到了国内外研究者的广泛关注。目前,研究者已通过多种方法制备了树枝状银粉,主要包括化学还原法^[8-13]、表面沉积(直接置换、电解和电置换)^[14-18]、外场辅助法(使用磁场和超声场)^[19-24]和电解法^[9]。电解法具有对原料的要求低,操作简单,维护方便,制备的产品纯度高、粒径均匀等优点,因此,被广泛应用于制备树枝状银粉。

电解法制备银粉在非平衡条件下反应的生长机制主要包括扩散有限聚集(DLA)模型和定向附着生长^[25-26]。其中,DLA模型常用于解释非平衡反应中的分形现象^[25]。Liu等^[27]利用原位扫描电子显微镜研究了银的可逆过程。研究表明,电子剂量率对自由基分布的调控可改变银枝晶的晶体结构。Liu等^[28]研究表明扩散和反应的相互作用对枝晶的结构具有关键作用,如在电流密度为 50 A/m² 时可以通过减缓化学物质的扩散生成银枝晶,而当电流密度增加到 500 A/m² 时未发现银枝晶。Rezaei等^[29]研究了聚乙二醇(PEG400)浓度对沉积产物银微观结构的影响。研究表明,在高浓度的聚合物条件下,可以通过电沉积在玻碳(GC)电极上合成高度均匀的树枝状结构银纳米颗粒。Zheng等^[30]研究了还原剂浓度对产物银微观形貌的影响。研究表明,还原剂和混合添加剂

浓度与银的形貌密切相关,如在高还原剂浓度下制备的银为树枝状结构。孟晗琪等^[31]通过不同结构和性质的添加剂成功制备出具有较好分散性、较好的结晶性的近球形金属银粉,并分析了不同添加剂对银粉形貌和粒径的影响机制。研究表明,长链状的无支链或少支链结构的高分子化合物添加剂更有利于制备出表面光滑、近球形的金属银粉。

目前关于不同微观形貌银粉的制备方法研究较多,但关于电解法制备树枝状银粉的反应机制及工艺的研究较少,仅少量关于电解法制备纳米级树枝状银粉的文献报道^[27-30],但因其粒径较小无法满足电子工业对树枝状银粉性能的要求。因此,在前期研究基础上本研究通过电解法制备了微米级树枝状银粉,并通过加入酒石酸添加剂制备了不同微观形貌的银粉,并优化了合成工艺和探索了不同形貌银粉的生长机制。在此基础上,进一步研究了酒石酸浓度对银粉物理性能的影响,酒石酸添加剂对电解法制备微米级超细银粉电化学行为的影响(阴极极化、循环伏安、计时电流),及其动力学机制。

1 实验

通过电解法制备了微米尺寸树枝状银粉,电解过程中使用的阴极板和阳极板分别为不锈钢(5 cm×7 cm)和银板。电解过程参数设置如下:极板间距为 3.5 cm,电

收稿日期: 2022-12-16

基金项目: 国家自然科学基金(52064028); 云南省自然科学基金(202101AS070013)

作者简介: 杜泽凡,男,1995年生,硕士,昆明理工大学冶金与能源工程学院,云南 昆明 650093, E-mail: 20202202010@stu.kust.edu.cn

解液的组成成分为: AgNO_3 (Ag^+ 浓度 6 g/L) 水溶液、浓硝酸 (12 g/L) 和酒石酸 (0.5 g/L), 阴极电流密度 850 A/m^2 , 槽电压 2.0~3.5 V, 电解温度 $35 \text{ }^\circ\text{C}$, 电解时间 20 min。电解过程中, 电解液以一定速率流入电解槽, 以保证槽内电解液浓度恒定。电解完成后, 样品用超纯水和乙醇冲洗 3 次后放入鼓风干燥箱中干燥。

电化学测试采用传统的三电极体系, 辅助电极为铂阳极, 参比电极为饱和甘汞电极。在 $35 \text{ }^\circ\text{C}$ 的恒温条件下, 分别在 6 g/L Ag^+ +12 g/L HNO_3 和 6 g/L Ag^+ +12 g/L HNO_3 +0.5 g/L $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ 的溶液中测试其线性伏安扫描曲线、线性循环伏安扫描曲线、暂态曲线和初期成核曲线。线性扫描伏安和线性循环伏安扫描曲线的扫描速度为 5 mV/s , 电压范围分别为 0.2~ -0.9 V 和 1~ -1 V。暂态曲线使用计时电流法, 分别给电极施加不同的电位。测定之前, 工作电极均在氧化铝抛光介质作用下在金丝绒布上抛光至镜面光泽, 并用浓硝酸和去离子水清洗。电解银初期成核的电流密度为 0.085 A/cm^2 , 沉积时间分别为 0.5、1 和 3 s。样品用去离子水清洗、干燥、并在场发射扫描电子显微镜 (SEM) 观察阴极表面沉积银的形貌。

采用配备能量色散 X 射线光谱仪 (EDS) 的 FEI 公司场发射扫描电子显微镜 (FESEM, Versa3D) 表征电解 Ag 形貌及结构, 采用 X 射线衍射 (XRD, 德国 BRUKER 公司) 仪表征材料的物相结构。采用广东珠海欧美克科技有限公司生产的 LS900 型激光粒度分析仪测试银粉粒度分布, 采用日本电子公司生产的 JEM-2100 型透射电子显微镜 (TEM) 对材料进行形貌分析, 采用宁波瑞柯

伟业仪器有限公司生产的 FT-300 系列粉末电阻率测试仪测试材料电阻率。

2 结果与讨论

2.1 酒石酸对电解银粉物理性能的影响

2.1.1 酒石酸浓度对银粉形貌的影响

图 1a~1d 分别为银离子浓度为 6 g/L, 电流密度为 850 A/m^2 , 在不添加剂以及添加剂酒石酸浓度为 0.05、0.5、5 g/L 的电解液中电解制备银粉的 SEM 形貌。从图 1 中可以看出, 添加剂的添加量对电解制备银粉的微观形貌影响较大, 如在不含有添加剂的电解液中电解制备的银粉呈类球状, 颗粒尺寸不均一, 并没有发现枝晶结构。当电解液中酒石酸的添加量为 0.05 g/L 时, 电解得到的银粉为棒状结构, 枝晶状结构不明显。随着酒石酸浓度的增加, 电解得到的银粉的形貌逐渐由棒状结构转变为树枝状结构, 当酒石酸的添加量为 0.5 g/L 时, 电解得到的银粉为完整的树枝状结构 (如图 1c 所示), 当酒石酸的量增加至 5 g/L 时, 树枝状银粉粒径变小, 并且出现了少量团聚现象。

2.1.2 酒石酸浓度对银粉粒径的影响

图 2 为不同浓度酒石酸条件下制备银粉的粒度分布。从图 2 中可以看出, 随着酒石酸浓度的增加, 制备的银粉颗粒尺寸逐渐减小, 这主要归因于酒石酸浓度较低时, 会在银颗粒表面形成吸附层, 在还原过程存在去极化作用, 导致沉积速率加快, 银晶粒的成核速度小于银晶粒的生长速度, 生成的银粉粒度较大, 随着酒石酸

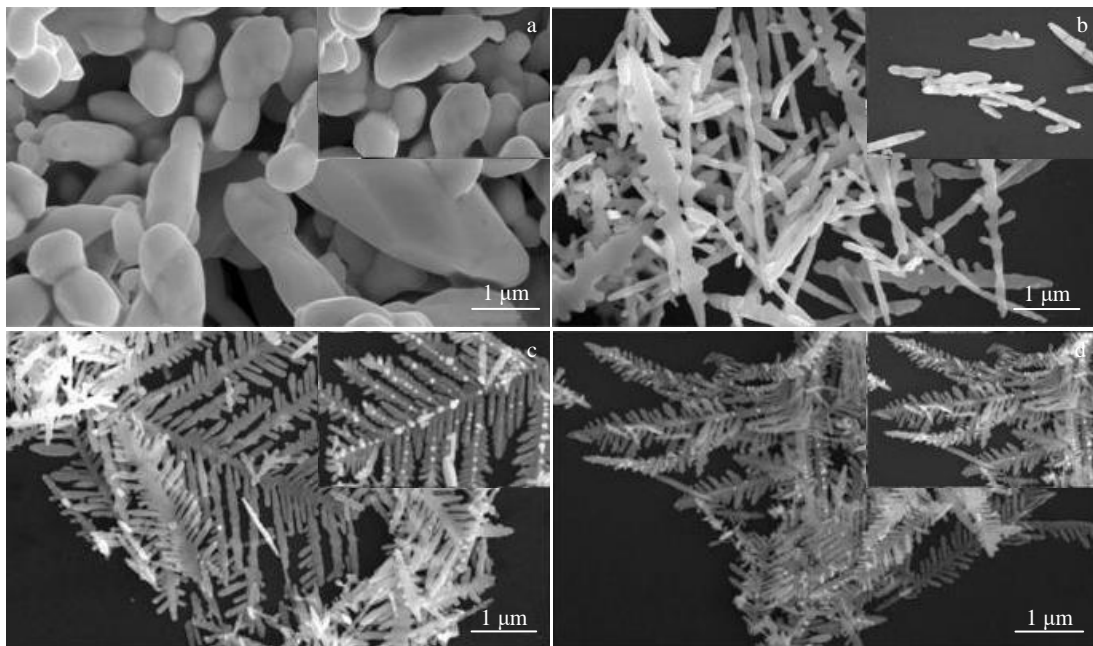


图 1 不同酒石酸浓度银粉样品的 SEM 形貌

Fig.1 SEM morphologies of silver powder samples with different tartaric acid concentrations: (a) 0 g/L, (b) 0.05 g/L, (c) 0.5 g/L, and (d) 5 g/L

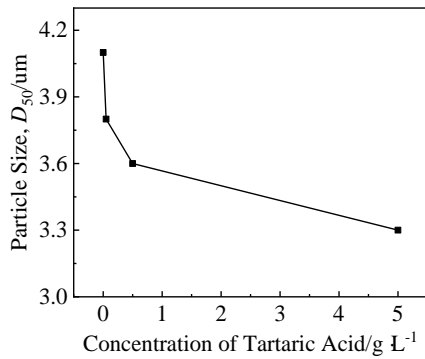


图 2 酒石酸浓度对电解银粉粒度的影响

Fig.2 Effect of tartaric acid concentration on the particle size of electrolytic silver powders

浓度的增大，沉积过程过电位增大，沉积过程被抑制，生长速度远小于成核速度，从而形成的晶核数量增多，银粉粒度较小。

2.1.3 酒石酸浓度对银粉电导率的影响

为了比较不同酒石酸浓度对电解法制备的银粉导电性能的影响，在压力为 10 MPa，电阻率仪横截面积 78.5 mm² 下测试了不同浓度酒石酸制备的银粉的电阻率，其结果如图 3 所示。

从图 3 可以看出，电解液中酒石酸浓度对电解制备的银粉导电性影响较大，随着酒石酸浓度的增加，所制备的银粉电阻率逐渐增大，如在不含有酒石酸电解液中制备的银粉的电阻率为 1.619×10⁻³ Ω·mm，在 5 g/L 酒石酸电解液中制备的银粉的电阻率为 3.761×10⁻³ Ω·mm。造成这一现象的原因主要是由于银粉表面吸附上过多的酒石酸，阻碍了银粉之间的接触，降低了导电性。

2.1.4 酒石酸浓度对银粉松装密度和振实密度的影响

为研究酒石酸浓度对银粉松装密度和振实密度的影响，对比了不同浓度酒石酸电解液中电解制备银粉的松

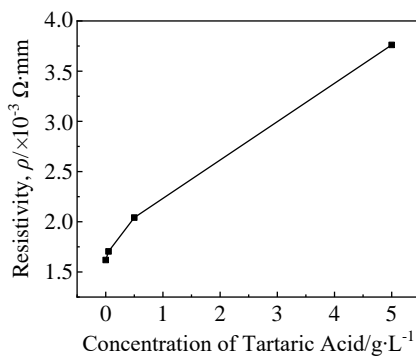


图 3 酒石酸浓度对电解银粉电阻率的影响

Fig.3 Effect of tartaric acid concentration on the resistivity of electrolytic silver powders

装密度和振实密度，其测试结果如图 4 所示。从图 4 中可以看出随着酒石酸浓度的增加，松装密度与振实密度均出现下降趋势，如在不含有酒石酸的溶液中制备的银粉的松装密度、振实密度分别为 1.782 与 0.749 g/cm³，在 5 g/L 酒石酸溶液中制备的银粉的松装密度与振实密度分别为 0.668 与 0.548 g/cm³。

2.1.5 酒石酸浓度对银粉电流效率和能耗的影响

为研究酒石酸浓度对电解过程中电流效率和能耗的影响，本实验收集了不同酒石酸浓度下制备的银粉烘干、称重后计算了不同酒石酸浓度电解液电解过程中的电流效率和能耗，其结果如图 5 所示。从图 5 可以看出，随着酒石酸浓度的升高，电流效率先升高后降低，对应的能耗先降低后增加，如未添加酒石酸电解液中电流效率为 68.5%、能耗为 1046 (kW h) t⁻¹(Ag)；当酒石酸的浓度为 0.05 g/L 时，电流效率为 72.5%、能耗为 1000 (kW h) t⁻¹(Ag)；当酒石酸浓度增加至 0.5 g/L 时，电流效率为 68.3%、能耗为 1130 (kW h) t⁻¹(Ag)。添加剂可以对电解过程产生影响，从而影响电流效率。造成电流效率先升高后降低的原因可能是添加剂可以增强电解质在电极上的界面张

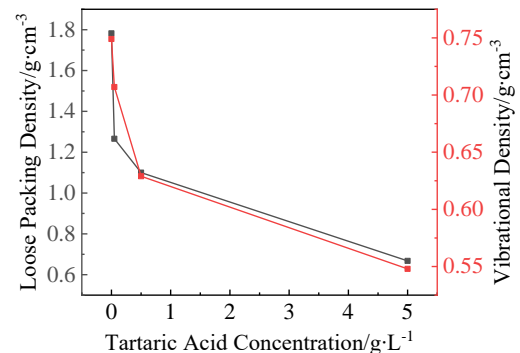


图 4 酒石酸浓度对电解银粉松装密度和振实密度的影响

Fig.4 Effects of tartaric acid concentration on the loose packing density and vibrational density of electrolytic silver powders

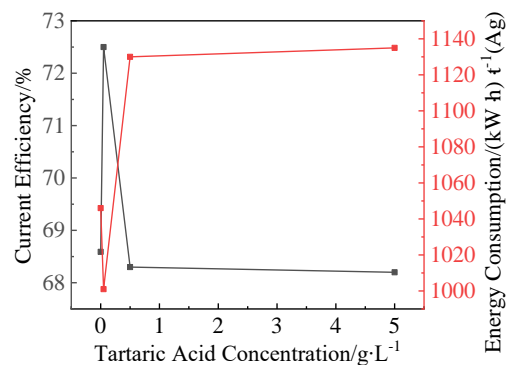


图 5 酒石酸浓度对银粉电流效率和能耗的影响

Fig.5 Effects of tartaric acid concentration on the current efficiency and energy consumption of silver powder

力, 从而提高电流效率, 超出合适的添加剂比例会对电解不利。为进一步探索酒石酸浓度对电流效率和能耗影响的作用机制, 本研究通过电化学测试分析了电解树枝状银粉动力学过程。

2.2 酒石酸对电化学行为的影响

2.2.1 阴极极化

为研究酒石酸浓度对电解液中阴极动力参数的影响, 采用动电位极化法研究了不同浓度酒石酸对阴极动力学的影响, 其结果如图 6 所示, 测试参数如下: 扫描速率为 10 mV/s, 扫描电压区间为 0.2~ -0.9 V。

图 6 为不同浓度酒石酸下测试的铂阴极极化曲线, 该曲线反映了不同浓度酒石酸下铂电极上电流随着电位的变化情况。如图 6 所示, 初始阶段, 铂电极正向扫描过程中只有微小的电流通过电极, 溶液中没有酒石酸时, 此时硝酸银还原银的过电位较大, 而含有酒石酸的溶液过电位负移, 并且在 0.02 V 附近电流密度值突然开始增大, 说明此时硝酸银转变为银的还原反应开始进行, 随着反应的进行, 电流值逐渐增大。同时, 随着酒石酸浓度的升高, 硝酸银还原为金属银的电极电势负向移动, 阴极极化程度增大, 使得硝酸银还原的过电位增大。对于同一电极电势下, 酒石酸浓度越高时电流密度值越小。

2.2.2 循环伏安

为了进一步探索酒石酸在电解过程的作用, 在电解液中添加 0.5 g/L 酒石酸与未加入酒石酸的电解液采用电化学工作站进行电化学测试, 通过线性伏安法测得的循环伏安曲线并进行了对比, 其结果如图 7 所示。

在没有酒石酸的情况下, 负向扫描在 -0.07 V 左右观察到 1 个阴极峰, 这是由于 Ag^+ 的还原导致 Ag 的电沉积, 在电位 -0.15 V 后阴极电流趋于稳定之后电流不断增大。在酒石酸溶液反扫描过程中, 电流始终是负的, 之

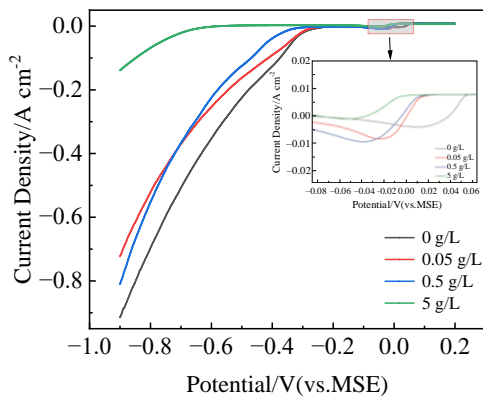


图 6 不同浓度酒石酸阴极极化曲线

Fig.6 LSV curves of the cathode tested in tartaric acid of different concentrations

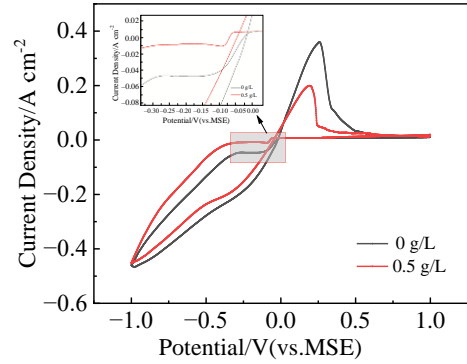


图 7 不同浓度酒石酸添加剂溶液循环伏安曲线

Fig.7 CV curves of additive solutions with different tartaric acid concentrations

后在负过电位形成的镀层发生阳极剥离, 在 +0.15~ +0.20 V 出现阳极峰。添加酒石酸溶液体系与未添加的相比, 反应的峰值电流密度减小, 峰值电位负移。添加酒石酸溶液的循环伏安曲线与未添加酒石酸溶液体系的循环伏安曲线趋势一致, 而添加酒石酸溶液的反应峰电流密度小于未添加酒石酸溶液体系的反应峰电流密度。这表明, 添加酒石酸增大了银在阴极表面的吸附, 抑制了银电沉积过程。

2.2.3 计时电流

采用恒电位阶跃计时电流法探究了在不含有酒石酸和 0.5 g/L 酒石酸溶液中银在不同电位下沉积的瞬态特性, 其结果如图 8 所示。所有样品表现出类似的计时电流曲线, 其中初始阶段电流上升对应银核的成核和生长, 之后, 相邻原子核的扩散区重叠, 电流达到最大值 i_m , 此时对应时间 t_m 。成核过程包含瞬时成核和连续成核, 研究者通常采用 Scharifker 和 Borras^[32-33]模型研究成核种类及其机制, 该方法基于无因次曲线进行研究, 瞬时成核与连续成核分别符合以下公式:

瞬时成核:

$$i(t) = \left(\frac{zFD^{\frac{1}{2}}c}{\pi^{\frac{1}{2}}t^{\frac{1}{2}}} \right) [1 - \exp(-N\pi ktDt)] \quad (1)$$

$$k = (8\pi cM / \rho)^{\frac{1}{2}} \quad (2)$$

连续成核:

$$i(t) = \left(\frac{zFD^{\frac{1}{2}}c}{\pi^{\frac{1}{2}}t^{\frac{1}{2}}} \right) [1 - \exp(-N\pi ktDt)] \quad (3)$$

$$k = \frac{4}{3} (8\pi cM / \rho)^{\frac{1}{2}} \quad (4)$$

式中, zF 为沉积离子的摩尔电荷, D 为沉积离子的扩散

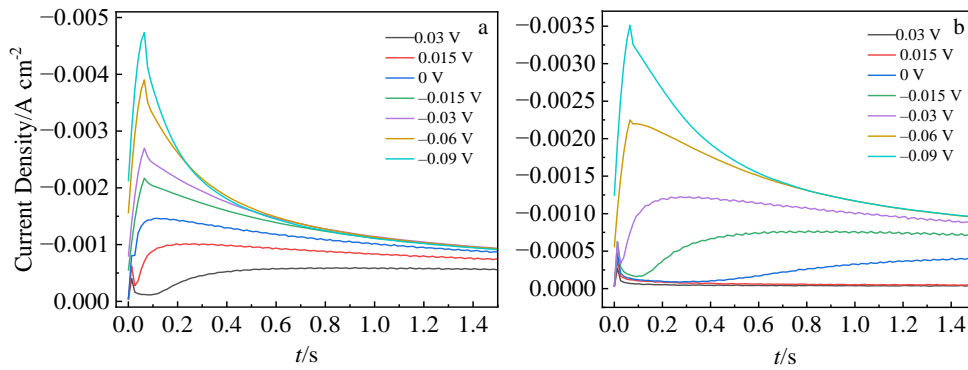


图 8 不同浓度酒石酸溶液计时电流曲线

Fig.8 Timing current curves of the solutions with tartaric acid concentrations of 0 g/L (a) and 0.5 g/L (b)

系数, c 为沉积离子的浓度, M 为沉积相的摩尔质量, N 为晶核密度, A 为成核速率常数, 表示连续成核过程中形成的核垂直于基体表面方向的生长速率。

对以上 2 公式分别进行无因次方程变换, 可得下列等式:
瞬时成核:

$$\left(\frac{i}{i_m}\right)^2 = 1.9542 \left\{ 1 - \exp \left[-1.256 \left(\frac{t}{t_m}\right) \right] \right\}^2 \left(\frac{t}{t_m}\right)^{-1} \quad (5)$$

连续成核:

$$\left(\frac{i}{i_m}\right)^2 = 1.2254 \left\{ 1 - \exp \left[-23367 \left(\frac{t}{t_m}\right)^2 \right] \right\}^2 \left(\frac{t}{t_m}\right)^{-1} \quad (6)$$

式中, i 为任何时间 t 的电流密度, i_m 为最大电流密度, 此时对应时间为 t_m 。处理电解银过程中电流随时间暂态变化的试验数据可以得到无因次曲线图 (如图 9 所示), 纵坐标为 $(i/i_m)^2$, 横坐标为 (t/t_m) , 基于瞬时成核和连续成核的标准等式方程分析成核过程。

由于电解银遵循三维瞬时形核和扩散控制过程, 那么 Cottrell 方程也可以用来估计银离子的扩散系数, 使用公式 (7)^[34]:

$$I = nFAD^{0.5}C_0(\pi t)^{-0.5} \quad (7)$$

式中, I 为电流 (A), A 为工作电极面积 (m²), n 为交换电子数 (1), F 为法拉第常数 (96485 C mol⁻¹), C 为银离子的浓度, D 为扩散系数 (m² s⁻¹), t 为时间 (s)。

虽然该方法不能直接应用于电沉积过程中, 但可适用于银离子的扩散系数的估算^[35]。此外, 电压为 -0.09 V 时不同浓度酒石酸溶液条件下得到的电流与时间平方根 ($t^{0.5}$) 的倒数呈线性关系, 如图 10 所示。在计算银离子扩散系数时, 考虑了长时间域斜率。以平均值作为扩散系数的最终计算结果。电压为 -0.09 V 时有无酒石酸溶液条件下的结果分别为 1.37277×10^{-11} 和 1.93582×10^{-11} m² s⁻¹。

恒电位研究是在循环伏安图中观察到的阴极峰值附近的过电位进行的。图 8 显示了在硝酸银溶液中, 在没有酒石酸和有酒石酸的情况下, 在不同的过电位下记录的恒电位瞬态, 得到的峰形瞬态具有形核和生长现象的特征。酒石酸影响了沉积物的成核和生长动力学, 并抑制了阴极极化。酒石酸存在时, 电流更小, 比没有酒石酸时的电流最大值持续的时间短。

2.2.4 酒石酸对初期形核的影响

为探究酒石酸添加剂对电解银初期形核数量、形核

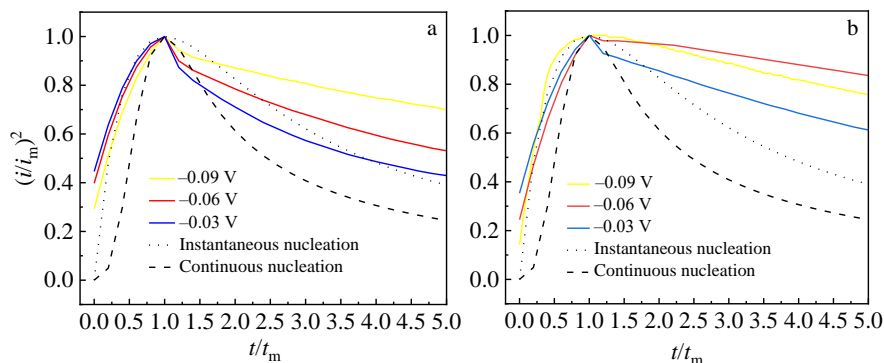


图 9 不同浓度酒石酸溶液无因次曲线

Fig.9 Factorless curves of the solutions with tartaric acid concentrations of 0 g/L (a) and 0.5 g/L (b)

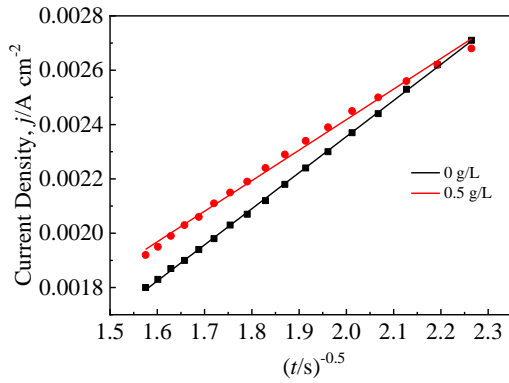


图 10 电压为-0.09 V 时不同浓度酒石酸溶液条件下的 $j-t^{0.5}$ 关系
Fig.10 $j-t^{0.5}$ curves of the solution with tartaric acid concentrations of 0 g/L (a) and 0.5 g/L (b) at the voltage of -0.09 V

速率以及银核的形貌等方面的影响, 分别对在添加 0 g/L 酒石酸与添加 0.5 g/L 酒石酸的电解液中在 0.085 A/cm² 电流密度下沉积银不同时间的试样进行初期形核观察, 其 SEM 表征结果如图 11 所示。从图 11 中可以观察到, 沉积时间为 0.5 s 时, 在不含有酒石酸的电解液中沉积在电极上的银核呈类球状, 而含有适量酒石酸的溶液电极上的银核已经呈现约 1 μm 的树枝状; 沉积 1 s 时, 溶液中不含有酒石酸时电极上呈现出类球状和棒状结构, 含有适量酒石酸溶液电极上的银核呈树枝状结构, 并且数量显著地增长, 尺寸增大; 随着时间延长, 沉积 3 s 时, 不含有酒石酸时电极上的银核棒状结构增多, 类球状结构减少, 含有酒石酸溶液的电极上较 1 s 沉积时银核数量逐渐增加, 并且部分树枝状结构尺寸也在逐渐

增大。

由于电解银遵循三维瞬时形核和扩散控制过程, 因此可以根据 Gunawardena 等人^[36]建立的模型计算单位面积形核数密度, 其关系式如式 (8) ~ 式 (9):

$$j_m = 0.6382nFCD(kN)^{0.5} \tag{8}$$

$$k = (8\pi CM / \rho)^{0.5} \tag{9}$$

式中, j_m 为峰值电流密度 (A m⁻²), n 为交换电子数 (1), F 为法拉第常数 (96485 C mol⁻¹), C 为银离子的浓度, D 为扩散系数 (m² s⁻¹), k 为数值常数, M 为银的原子量 (107.9 g mol⁻¹), ρ 为金属银的密度 (10 530 kg m⁻³)。因此, 根据成核数密度可由式 (10) 计算:

$$r = (1/\pi N)^{0.5} \tag{10}$$

式中, r 为晶粒的平均半径 (m), N 为形核数密度 (m⁻²)。颗粒形状假定为球形。在有无酒石酸条件下, 计算出 2 种银的成核数密度和晶粒尺寸如表 1 所示。由表 1 可知, 随着电解时间的延长, 与 0 g/L 酒石酸的电解液中相比 0.5 g/L 酒石酸单位面积成核数密度增大, 晶粒尺寸减小。由扫描电镜分析结果表明 (图 11), 添加酒石酸电解液中银颗粒单位面积成核数密度增大, 晶粒尺寸减小, 这与计算结果基本一致。

2.3 物相分析

2.3.1 XRD 分析

图 12 为不同浓度酒石酸条件下电解银粉的 XRD 图谱。由图 12 可以看出, 电解所得的银粉有 5 个明显的峰, 对应的 2θ 分别为 38.1°、44.3°、64.4°、74.4°、81.5°。这 5 个衍射峰分别对应于金属银的 (111)、(200)、(220)、(311) 和 (222) 晶面, 且银晶面衍射峰形尖锐、背底

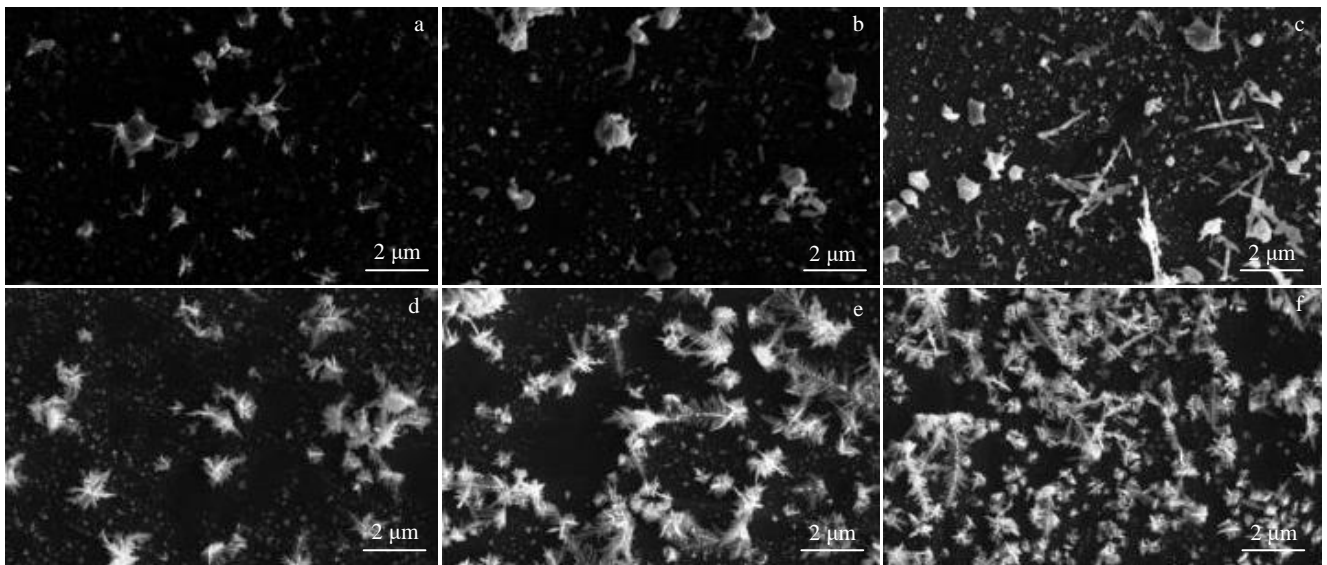


图 11 不同浓度酒石酸溶液下不锈钢阴极沉积不同时间的 SEM 形貌

Fig.11 SEM morphologies of stainless steel cathodes deposited for different time with the tartaric acid solution concentration of 0 g/L (a-c) and 0.5 g/L (d-f): (a, d) 0.5 s, (b, e) 1 s, and (c, f) 3 s

表 1 不同浓度酒石酸溶液 0 和 0.5 g/L 中的成核密度(N)和晶粒尺寸(r)

Table 1 Nucleation density (N) and grain size (r) of citric acid solutions with the tartaric acid concentration of 0 g/L and 0.5 g/L

Tartaric acid concentration/g L ⁻¹	Nucleation density, $N/\times 10^{13} \text{ m}^{-2}$	Grain size, $r/\times 10^{-8} \text{ m}$
0	4.363	8.54
0.5	8.677	6.058

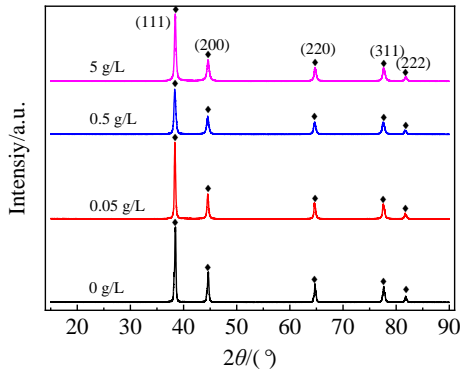


图 12 不同浓度酒石酸电解银粉 XRD 图谱

Fig.12 XRD patterns of electrolytic silver powder with different tartaric acid concentrations

平滑,说明银晶粒结晶度较高。随着酒石酸浓度的增加,银的不同晶面峰值强度比发生了变化。在不同浓度酒石酸条件下,银晶面峰值均以(111)面最高,其他晶面峰值相对较弱,银晶粒表现出强烈的(111)生长取向;但在 0.5 g/L 时,(111)面生长受到抑制。

2.3.2 TEM 分析

为分析银枝晶的生长方向,对样品进行透射电镜分析,如图 13 所示。在 0 g/L 酒石酸电解液中形成的样品

各向异性生长,没有具体的生长方向和生长趋势,如图 13a 所示。在 0.5 g/L 酒石酸的电解液中形成树枝状结构,主干与分枝互成 60° 沿着各自的 <110> 方向生长。(用白色箭头标记)从倒易点阵测得主干与分枝之间的夹角为 60°,如图 13 所示。此外,观察到 1/3{422} 禁光反射,并用方框标记。这种禁止反射经常在 fcc 晶体中观察到,其堆叠断层平行于(111)表面。本应消光的 {422} 晶格条纹,是由于 fcc 的 {111} 晶面具有孪晶或堆垛层错,在结构上改变了原有的消光规律所致^[37-38]。{111} 孪晶常见于面心立方结构,一般来说,对于 fcc 晶体,3 个典型的低折射率面的表面能顺序为 $\gamma[111] < \gamma[100] < \gamma[110]$ 。这说明在热力学有利的条件下,<110>取向的生长速度比其他 2 个取向的生长速度快^[39]。

由于(111)孪晶面的存在,主干生长过程中可能通过孪晶结构的调整实现生长方向的转变,从而形成分枝结构,枝晶的(111)晶面形成了多次孪晶,主干与分枝互成 60° 沿着各自的 <110> 方向生长。酒石酸的存在对形貌有调控作用,酒石酸与银离子之间存在离解平衡,酒石酸作用的强弱间接控制了银离子在电极上还原的速度,从而影响最终的银微米结构的形貌。带负电的酒石酸根对银粒子有较强的化学吸附作用,使电极上刚还原的银晶核团簇被立即分散在溶液中,阻止了银原子之间

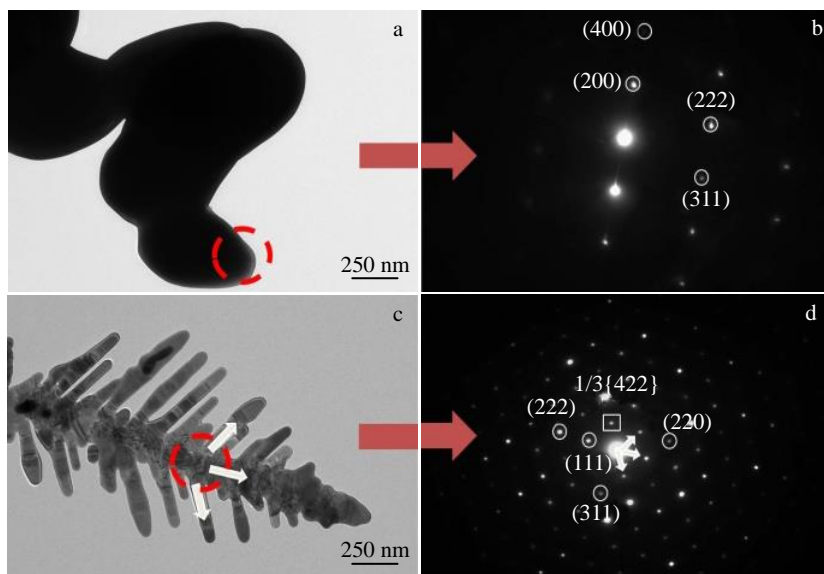


图 13 在 0 g/L 和 0.5 g/L 酒石酸电解液中形成的银颗粒结构的 TEM 照片及 SAED 花样

Fig.13 TEM images (a, c) and SAED patterns (b, d) of silver particle structures formed in 0 g/L (a, b) and 0.5 g/L (c, d) tartaric acid electrolytes

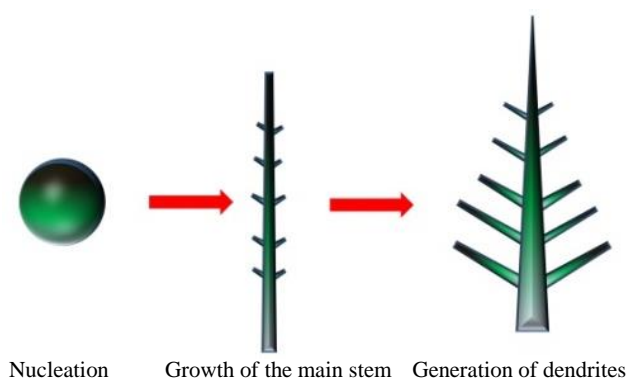


图 14 树枝状银粉生长机制示意图

Fig.14 Schematic diagrams of the growth mechanism of dendritic silver powder

的聚集并进一步生长成颗粒^[39]。

2.4 银沉积机理讨论

Ag 前驱体的扩散在 Ag 枝晶纳米结构的形成中起着重要的作用。团簇形成是通过随机路径将粒子粘附在一起, 然后这些粒子在接触中形成一个生长结构。酒石酸控制核聚集和定向聚集, 导致非平衡体系, 从而有利于 Ag 枝晶的形成^[40-41]。如 Xia^[42]和 Sun^[43]等研究表明, fcc 纳米晶体的形状主要由沿 (100) 和 (111) 方向的生长速率的比值决定, 并且可以在合成体系中使用添加剂通过动力学控制其形貌。

树枝状银粉的形成不仅是由于扩散控制, 还因为酒石酸独特的性质, 酒石酸能通过选择性吸附过程来影响晶形结构。总的来说, 树枝状银粉的形成是个多阶段的过程, 可以主要分为 3 个阶段: 第 1 阶段, 当极板放入溶液中时, 溶液中的银离子被还原, 生成银原子; 第 2 阶段, 通入电流后高浓度的银原子通过初始形核过程迅速形成银微米粒子, 表现为在溶液中自发形成银晶种沉淀物; 第 3 阶段, 通过酒石酸来调控银微米粒子的聚集路径, 促使向树枝状结构发展。在溶液中, 每个微米粒子均能作为晶种, 自由的银原子自发地向晶种扩散、聚集, 一旦其与晶种接触, 立即与晶种裸露的表面牢固结合, 而随着反应时间的延长, 扩散、聚集持续进行, 晶体生长过程反复发生, 最终形成以晶种为中心, 自由银原子为“枝节”的树枝状结构晶体, 酒石酸具有促进一维晶体横向生长的作用, 沉积晶粒也致密, 其生长示意图如图 14 所示。

3 结 论

1) 当溶液中添加 0 g/L 酒石酸时, 银离子在 850 A/m² 电流密度下形成类球状结构; 当溶液中添加 0.05 g/L 酒石酸时, 银离子在相同电流密度下形成棒状结构; 当溶

液中添加 0.5 g/L 酒石酸时, 银离子在相同电流密度下形成树枝状结构。

2) 在电流密度 850 A/m² 条件下, 通过添加不同浓度酒石酸成功制备出粒径 3~4 μm, 松装密度 1.1 g/cm³, 振实密度 0.6 g/cm³、结晶性好的树枝状银粉, 不同浓度酒石酸对电解银粉的电流效率和能耗的影响不大。

3) 阴极极化、循环伏安结果表明添加酒石酸后, 电解银过程阴极极化程度增加, 过电位增大, 电流密度减小。有无酒石酸的溶液体系均遵循瞬时成核过程, 酒石酸影响了沉积物的成核和生长动力学, 并抑制了阴极极化。酒石酸存在时, 电流更小, 比没有酒石酸时的电流最大值持续的时间短。

参考文献 References

- [1] Liu B, Zhao X, Zhu W *et al. Advanced Functional Materials*[J], 2008, 18: 3523
- [2] Han X X, Schmidt A M, Marten G *et al. ACS Nano*[J], 2013, 7: 3212
- [3] Zhang W, Sun Y, Zhang L *et al. Industrial Engineering Chemistry Research*[J], 2015, 54: 6480
- [4] Mayousse C, Celle C, Carella A *et al. Nano Research*[J], 2014, 7: 315
- [5] Ding S J, Zhu J. *Applied Surface Science*[J], 2015, 357: 487
- [6] Tang J, Shi Z, Berry R M *et al. Industrial & Engineering Chemistry Research*[J], 2011, 54: 3299
- [7] He L, Rodda T, Haynes C L *et al. Analytical Chemistry*[J], 2011, 83, 1510.
- [8] Li B, Ye S, Stewart I E *et al. Nano Letters*[J], 2015, 15: 6722
- [9] Shao Q S, Bai R C, Tang Z Y *et al. Industrial & Engineering Chemistry Research*[J], 2015, 54: 11 302
- [10] Wang Y, Wan D, Xie S *et al. ACS Nano*[J], 2013, 7: 4586
- [11] Zheng Y, Zeng J, Ruditskiy A *et al. Chemistry of Materials*[J], 2014, 26: 22
- [12] Sun Y, Xia Y. *Journal of The American Chemical Society*[J], 2004, 126: 3892
- [13] He X, Zhao X, Li Y J *et al. Materials Research Letters*[J], 2009, 24: 2200
- [14] Oh M H, Yu T, Yu S H *et al. Science*[J], 2013, 340: 964
- [15] Gu C, Zhang T Y. *Langmuir*[J], 2008, 24: 12 010
- [16] Coussine C, Serin J P, Cézac P *et al. Aiche Journal*[J], 2012, 58, 3832
- [17] Avizienis A V, Martin-Olmos C, Sillin H O *et al. Crystal Growth & Design*[J], 2013, 13: 465
- [18] Zhao J, Zhang D, Song X *et al. Applied Surface Science*[J], 2012, 258: 7430

- [19] George S, Gardner H, Seng E K *et al. Environmental Science & Technology*[J], 2014, 48: 6374
- [20] Yola M L, Eren T, Atar N *et al. Chemical Engineering Journal*[J], 2014, 242: 333
- [21] Lu Y J, Kim J, Chen H Y *et al. Science and Innovation*[J], 2012, 337: 450
- [22] Chen Y, Zhang Y, Zhang H *et al. Chemical Engineering Journal*[J], 2013, 228: 12
- [23] Katsuki A, Uechi I, Fujiwara M *et al. Chinese Chemical Letters*[J], 2002, 12: 1186
- [24] Seifert T, Sowade E, Roscher F *et al. Industrial & Engineering Chemistry Research*[J], 2015, 54: 769
- [25] Sander L M. *Contemporary Physics*[J], 2000, 41: 203
- [26] Qiu T, Wu X L, Mei Y F *et al. Applied Physics A-Materials Science & Processing*[J], 2005, 81: 669
- [27] Liu T, Dou X, Xu Y *et al. Research*[J], 2020 (31): 1
- [28] Liu W, Yang T, Liu J *et al. Industrial & Engineering Chemistry Research*[J], 2016, 55(30): 8319
- [29] Rezaei B, Damiri S. *Talanta*[J], 2011, 83(1): 197
- [30] Zheng X, Zhu L, Yan A *et al. Journal of Colloid and Interface Science*[J], 2003, 268 (2): 357
- [31] Meng Hanqi(孟晗琪), Li Ting(李艇), Chen Kunkun(陈昆昆) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(7): 2007
- [32] Palomar-Pardavé M, Scharifker B R, Arce E M *et al. Electrochimica Acta*[J], 2005, 50(24): 4736
- [33] Borrás C, Laredo T, Scharifker B R *et al. Electrochimica Acta*[J], 2003, 48(19): 2775
- [34] Bard A J, Faulkner L R. *Surface Technology*[J], 1983, 20(1): 91
- [35] Pradhan D, Reddy R G. *Materials Chemistry and Physics*[J], 2014, 143(2): 564
- [36] Gunawardena G, Hills G. *Journal of Electroanalytical Chemistry*[J], 1982, 138(2): 225
- [37] Germain V, Li J, Ingert D *et al. Journal of Physical Chemistry B*[J], 2003, 107(34): 8717
- [38] Kirkland A I, Jefferson D A, Duff D G *et al. Proceedings of the Royal Society of London. Series A-Mathematical and Physical Sciences*[J], 1993, 440(1910): 589
- [39] Liang Chaolun(梁超伦), Liu Lin(刘林), Wang Fuxin(王付鑫) *et al. China Sciencepaper*(中国科技论文)[J], 2014, 9(3): 291
- [40] Fukuyo T, Imai H. *Crystal Growth & Design*[J], 2002, 241: 193
- [41] Nittmann J, Stanley H E. *Physics Letters A*[J], 1987, 20: L1185
- [42] Sun Y, Mayers B T, Xia Y *et al. Nano Letters*[J], 2002, 2(5): 481
- [43] Sun Y, Mayers B, Herricks T *et al. Nano Letters*[J], 2003, 3(7): 955

Effect of Tartaric Acid on Electrolysis Preparation of Dendritic Ultrafine Silver Powder

Du Zefan¹, Pan Mingxi², Gu Huaidi¹, Gao Chao¹, Guo Jun¹, Huang Hui^{1,2}

(1. School of Metallurgy and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

(2. Kunming Hi-Poly Technology Co., Ltd, Kunming 650106, China)

Abstract: Dendritic silver powders were prepared by electrolysis and the effect of tartaric acid on the morphological evolution and growth mechanism of silver particles during electrochemical deposition was investigated. The effect of tartaric acid on the morphology and structure of the silver powder during deposition was analyzed by SEM, TEM and XRD. In addition, the effect of tartaric acid on the electrochemical behaviour of dendritic silver powders were investigated by cathodic polarization (LSV), cyclic voltammetry (CV) and chronoamperometry (CA). The results show that when 0 g/L tartaric acid is added to the solution, the silver ions form a sphere-like structure at a current density of 850 A/m², while when 0.05 g/L tartaric acid is added to the solution, the silver ions form a rod-like structure at the same current density, and the cathodic polarization increases and the overpotential increases as the amount of tartaric acid added increases. When the concentration of the added tartaric acid is 0.5 g/L, dendritic silver powder with 3-4 μm in particle size, a loose packing density of 1.1 g/cm³ and a vibrational density of 0.6 g/cm³ and good crystallinity is successfully prepared. The chrono-current results show that the solution systems all follow a transient nucleation process, but the addition of tartaric acid affects the nucleation and growth kinetics of the silver and inhibits cathodic polarization.

Key words: dendritic silver powder; tartaric acid; electrochemical behaviour; deposition mechanism

Corresponding author: Huang Hui, Ph. D., Professor, School of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, P. R. China, Tel: 0086-871-8311828, E-mail: huihuangan@kust.edu.cn