

以超支化聚酯为模板合成 Ag-Cu 合金粒子

韩文松

(陕西理工学院, 陕西 汉中 723003)

摘要: 首先以季戊四醇为“核”、2,2-二羟甲基丙酸为支化单体通过逐步聚合的方法合成了第 3 代超支化聚酯。再以超支化聚酯为模板, 通过还原技术合成了 Ag-Cu 合金粒子。对合成的超支化聚酯及 Ag-Cu 合金粒子用红外光谱、紫外光谱、X 射线衍射仪、激光粒度仪、扫描电镜和热分析进行了表征。结果表明, 在 Ag-Cu 合金粒子的表面有超支化聚酯存在。Ag-Cu 合金粒子在 210 和 450 nm 处有较强紫外吸收峰。Ag-Cu 合金粒子的 X 射线衍射峰与标准卡片基本一致。大部分 Ag-Cu 合金粒子的粒径在 1.2 μm 左右。Ag-Cu 合金粒子具有较好的热稳定性。

关键词: 超支化聚酯; 模板; 合成; Ag-Cu 合金粒子

中图分类号: TG146.3⁺2

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2015)09-2280-05

近几十年来, 随着电子信息产业, 特别是微电子技术、平板显示技术、太阳能电池和通讯技术的迅速发展, 带动了电子浆料和超细金属粉末行业的蓬勃发展。其中银作为制备电子浆料的常用原料, 受到了广泛关注^[1-3]。然而由于银属于贵金属, 随着银在电子工业中用量的不断增加, 人们迫切希望在不降低产品性能的前提下, 尽量减少银含量来降低成本。

纳米复合粒子的出现为解决这一问题提供了理论依据。相比单相超细粉末, 双金属合金粒子具有独特的光、电、磁、催化、热学性质, 而且与其它材料复合时能表现出独特性能, 使它们在磁性材料、电子材料、光学材料以及高强、高密度材料、催化剂、传感器等方面具有广阔的应用前景^[4,5]。因此人们希望制备出高质量的 Ag-Cu 金属粉末代替 Ag 广泛地应用于电子浆料、电磁屏蔽材料和催化剂等领域。例如, Singh 等人^[6]以水合肼为还原剂并将其快速加入到硝酸银与硝酸铜的混合盐溶液中, 采用 PVP 为分散剂, 制备了不同银/铜比例的银铜合金, 并用 XRD、AFM 对粉末进行了表征。Tsujii 等人^[7]通过添加多元醇采用共还原银铜硝酸盐混合溶液的方法, 成功地制备了粒径较小的银铜合金粒子。由于银铜合金粒子的粒径小, 表面能大, 极容易发生团聚, 导致其实用性受到影响。

超支化聚合物是一类高度支化的大分子, 内部不仅具有空腔, 同时又具有大量末端官能团, 因而其性质不同于线型聚合物。超支化聚合物具有黏度低、溶解性好、易成膜及分子间具有较少的链缠结等独特的

物理化学性质而备受瞩目^[8-10]。超支化聚合物可以应用于添加剂、药物和基因载体、大分子嵌段、纳米技术和超分子科学等领域^[11,12]。近年来超支化聚合物在材料改性、纳米粒子的制备、涂料和胶黏剂等领域也得到了广泛的应用。

本研究首先利用逐步聚合的方法合成了第 3 代超支化聚酯。再以超支化聚酯为模板, 采用还原法制备了不同银/铜比例的银铜合金粒子。对制备的银铜合金粒子的结构、粒径、形貌、抗氧化能力等进行分析和表征。

1 实验

试剂 2, 2-二羟甲基丙酸 (DMPA, 分析纯), 硝酸银 (分析纯), 硝酸铜 (分析纯), 均购自西格玛奥德里奇 (Sigma-Aldrich) 化学有限公司。抗坏血酸 (分析纯), 对甲苯磺酸 (*p*-TSA), 购自天津市科密欧化学试剂有限公司。N, N-二甲基乙酰胺, 乙醚, 丙酮, 无水乙醇, 氨水, 购自国药集团化学试剂有限公司。

第 3 代超支化聚酯 (HBPE-3) 按文献报道的方法合成^[13]。具体如下: 将季戊四醇 (5 mmol, 0.68 g)、DMPA (140 mmol, 18.78 g)、溶剂 N, N-二甲基乙酰胺 (DMAc) 和催化剂 *p*-TSA (0.1 g) 加入带有搅拌器、氮气入口和干燥管的三口瓶中。在机械搅拌和氮气保护下, 升温至 140~190 $^{\circ}\text{C}$, 反应 12 h 以上。之后, 将反应物冷却至室温, 关掉氮气, 得第 3 代超支化聚酯。将得到的超支化聚酯溶于适量的乙醚溶剂中沉淀

收稿日期: 2014-09-25

基金项目: 2013 年校级人才启动项目 (SLGQD13(2)-19); 陕西省自然科学基金计划 (2013JK0681)

作者简介: 韩文松, 男, 1973 年生, 博士, 讲师, 陕西理工学院材料科学与工程学院, 陕西 汉中 723003, E-mail: hws0633@163.com

(至少沉淀 3 次), 得到纯化的 HBPE-3。再放到电热恒温热风干燥箱中, 在 40 °C 条件下干燥 12 h, 反应过程如图 1 所示。

以超支化聚酯为模板合成 Ag-Cu 合金粒子: 首先, 称取一定量的还原剂抗坏血酸, 适量的 HBPE-3, 溶于去离子水中, 配成溶液 A。将配好的溶液 A 倒入三口圆底烧瓶中, 在水浴中加热到 70 °C 并快速搅拌。称取一定量的硝酸银与硝酸铜, 溶于去离子水中, 配成溶液 B (浓度为 10% 左右)。将溶液 B 缓慢滴加到三口圆底烧瓶中, 并滴加浓度为 4% 的氨水, 使体系的 pH=5 左右。待溶液 B 滴加完之后再继续反应 2 h, 并留取少部分溶液待分析用。之后, 所得溶液经离心并用去离子水和乙醇洗 2~3 次, 将所得产物放在真空干燥箱中, 在 50 °C 下干燥 3 h 得粉末状 Ag-Cu 合金粒子。不同的 Ag/Cu 比例的设计如表 1 所示。

傅里叶红外光谱(FT-IR)在 Nicolet Magana IR750 型傅里叶变换红外光谱仪(Nicolet Instrument Corporation, USA)上测定。UV-vis 光谱使用日本 Simadzu 公司的 UV-2450 型紫外可见光度计测定; 银铜合金的晶体结构采用 XD-3A 型 X 射线衍射仪测定, 扫描角度为 10°~90°。粒径分布由激光粒度分析仪 (RISE-2008) 测定。银铜合金粒子的形貌采用 JSM-5900 型扫描电子显微

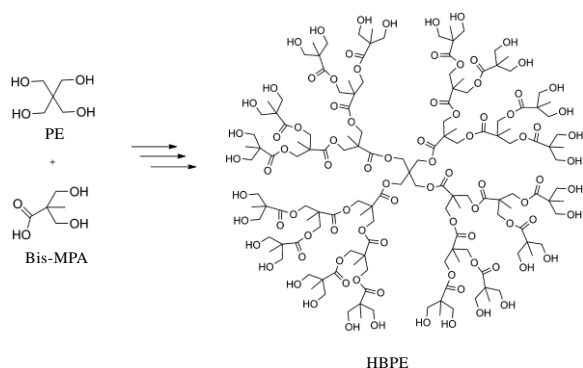


图 1 第 3 代超支化聚酯的合成

Fig.1 Synthesis of third-generation hyperbranched polyester

表 1 实验样品设计

Table 1 Design of the products

Sample	$n\text{Ag}^+ : n\text{Cu}^{2+}$	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} / \text{mol}$	$\text{AgNO}_3 / \text{mol}$	Ascorbic acid/mol	HBPE-3/g
Ag-Cu (1:4)	1:4	0.133	0.033	0.2	1
Ag-Cu (1:2)	1:2	0.111	0.056	0.2	1
Ag-Cu (1:1)	1:1	0.083	0.083	0.2	1
Ag-Cu (2:1)	2:1	0.125	0.250	0.2	1

镜观测。热性能采用 TA Instruments SDT Q600 系列热重分析仪测定, 测定时所用气氛为空气, 升温速率为 20 °C/min。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱

图 2 为 HBPE-3 和 Ag-Cu 合金粒子的红外光谱图。由图 2 中 HBPE-3 的红外光谱图可以看出, 在 3414.9 cm^{-1} 处有一宽而强的吸收峰, 此吸收峰为 -OH 的吸收峰, 这说明超支化聚酯的末端含有大量的 -OH 官能团。在 2949.2 cm^{-1} 附近的吸收峰为分子中含有的 -CH₂, -CH₃ 中的 C-H 伸缩振动峰。在 1735.4 cm^{-1} 附近出现了强的吸收峰, 此峰为 C=O 的伸缩振动吸收峰。此外, 在 1130.2 和 1046.2 cm^{-1} 处的吸收峰分别为超支化聚酯中 C-O 键的对称伸缩振动峰和非对称振动峰^[14, 15]。通过上面的分析可知, HBPE-3 已成功合成。Ag-Cu 合金粒子的红外光谱图与 HBPE-3 类似。HBPE-3 中所有的吸收峰在 Ag-Cu 合金粒子中也能够找到, 这说明 Ag-Cu 合金粒子的表面包覆有超支化聚酯。

2.2 紫外光谱

图 3 为 HBPE-3 和不同 Ag-Cu 比例的 Ag-Cu 合金粒子的紫外吸收光谱图。由图 3 可以看出, HBPE-3 和不同比例的 Ag-Cu 合金粒子在 210 nm 附近有 1 个很强的吸收峰, 这主要是由于聚合物结构中含有的 C=O $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁所产生的吸收峰。在 280 nm 处有 1 个很弱的吸收峰, 可能是由于聚合物中含有的孤对电子和 π 键之间由于 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁所产生的吸收峰^[16]。不同比例的 Ag-Cu 合金粒子在 450 nm 处的吸收峰为银粒子的等离子体共振吸收峰, 这是银粒子所特有的吸收峰, 这说明溶液中的银离子已经成功地被抗坏血酸还原为银粒子。

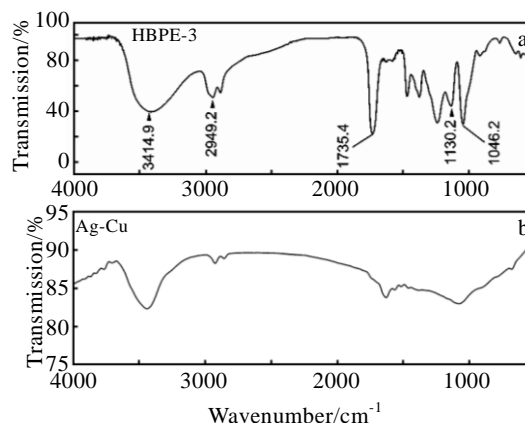


图 2 HBPE-3 和 Ag-Cu 合金粒子的红外光谱图

Fig.2 FT-IR spectra of HBPE-3 (a) and Ag-Cu alloy particles (b)

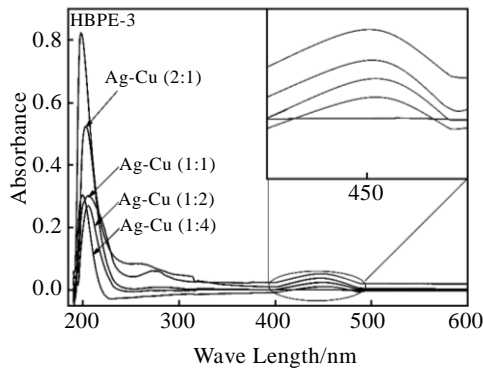


图 3 HBPE-3, Ag-Cu (2:1), Ag-Cu (1:1), Ag-Cu (1:2)和 Ag-Cu (1:4)的紫外吸收光谱图

Fig.3 UV-visible spectra of HBPE-3, Ag-Cu (2:1), Ag-Cu (1:1), Ag-Cu (1:2) and Ag-Cu (1:4)

2.3 X 射线衍射图谱

图 4 为银铜合金粒子的 XRD 图谱。可以看到，铜在 43.2°，50.5°和 74.8°处的衍射峰分别对应于 Cu (111)，Cu (200)和 Cu (220) 晶面。银在 38.1°，44.2°，64.9°和 77.4°处的衍射峰分别对应于 Ag(111)，Ag(200)，Ag(220)和 Ag(311) 晶面。这些对应的衍射峰与铜标准卡片和银标准卡片基本一致^[17]。从图 4 中还可以看出，随着硝酸银与硝酸铜摩尔比例的变化(从 2:1 到 1:4)，银的衍射峰强度逐渐减小，而铜的衍射峰逐渐增大。在银铜合金粒子的 XRD 图谱中没有发现银和铜的氧化物的衍射峰，说明合成的银铜合金粒子在常温下具有较好的抗氧化性。

2.4 粒径分析

图 5 为不同银/铜比例的银铜合金粒子的粒径分布图。图 5a 为 Ag-Cu (2:1)的粒径分布图。可以看出，Ag-Cu (2:1)粒子的粒径较小，粒径分布较窄，大部分粒子的粒径在 1.0 μm 左右。图 5b 为 Ag-Cu (1:1)粒子的粒径分布图。它与 Ag-Cu (2:1)粒子的粒径分布图相

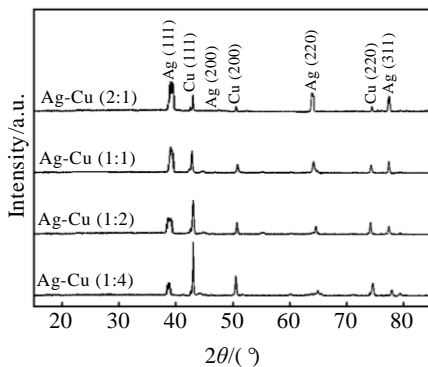


图 4 Ag-Cu 合金粒子的 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of the Ag-Cu alloy particles

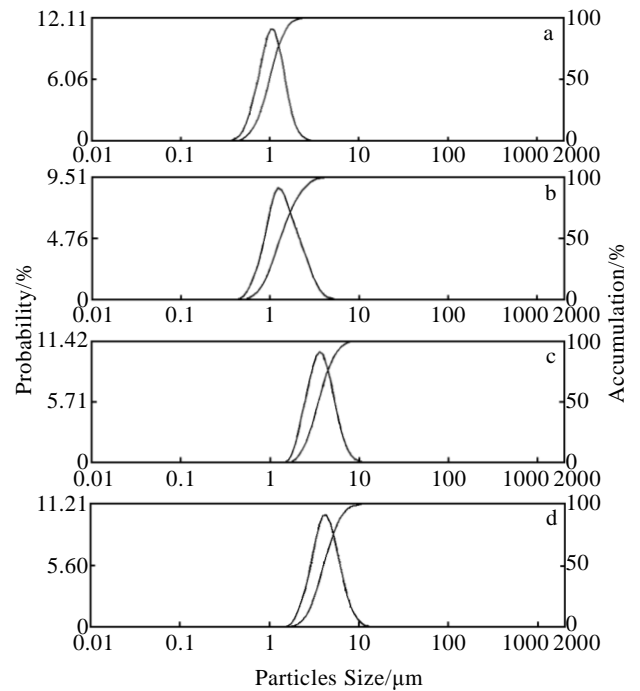


图 5 Ag-Cu 粒子的粒径分布图

Fig.5 Distribution of particle size of the Ag-Cu particles: (a) Ag-Cu (2:1), (b) Ag-Cu (1:1), (c) Ag-Cu (1:2), and (d) Ag-Cu (1:4)

差不大，也具有较窄的粒径分布，大部分粒子的粒径在 1.1 μm 处。图 5c 和 5d 分别为 Ag-Cu (1:2)和 Ag-Cu (1:4)的粒径分布图。它们相对于 Ag-Cu (2:1)和 Ag-Cu (1:1)，粒子的粒径明显增大，Ag-Cu (1:3)的粒子的粒径大部分为 1.2 μm，而 Ag-Cu (1:4)的粒子的粒径大部分在 1.3 μm 处。从中可以看出，随着银离子含量的减小，Ag-Cu 合金粒子的粒径也逐渐增大。这是因为银离子和铜离子在溶液中被还原的速度是不同的，银离子的还原速度比铜离子的还原速度快。当混合盐中银离子的含量较高时，由于银离子的还原在初期产生的晶核较多，所以导致粒子的粒径变小^[18]。

2.5 扫描电镜 (SEM) 分析

图 6 为不同银/铜比例条件下制得的银铜合金粒子的 SEM 照片。图 6a 和 6b 分别为 Ag-Cu (2:1)和 Ag-Cu (1:1)粒子的 SEM 照片。可以看到，粒子的粒径都较小，大部分在 1.0 μm 左右，这与用激光粒度仪表征的结果相一致。图 6c 和 6d 分别为 Ag-Cu (1:2)和 Ag-Cu (1:4)粒子的 SEM 照片。与 Ag-Cu (2:1)和 Ag-Cu (1:1)粒子相比较，它们的粒子的粒径有所增大。这是因为硝酸银和硝酸铜被抗坏血酸还原的速度是不同的，硝酸银的还原速度很快，硝酸铜的还原速度较慢。当溶液中硝酸银的含量较大时，在反应的初期就会有大量的晶核产生，所以得到的粒子的粒径较小。从图 6 中还可

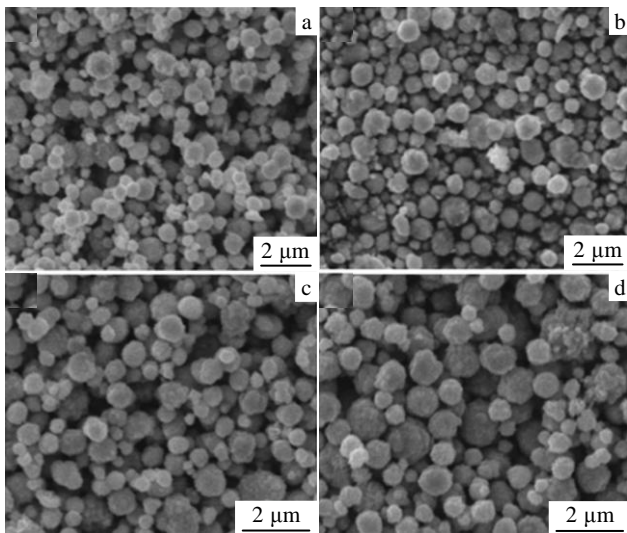


图6 Ag-Cu 粒子的扫描电镜照片

Fig.6 SEM images of the Ag-Cu particles: (a) Ag-Cu (2:1), (b) Ag-Cu (1:1), (c) Ag-Cu (1:2), and (d) Ag-Cu (1:4)

可以看出,合成的银铜合金粒子基本上都为球形,大小较均一,其中 Ag-Cu (2:1)和 Ag-Cu (1:1)粒子的表面较为粗糙,而 Ag-Cu (1:2)和 Ag-Cu (1:4)粒子的表面则较为光滑。这是因为尽管硝酸银的被还原的速度较快,但是一旦产生银粒子,它对硝酸铜的还原就具有催化作用,使两者的还原速度差逐渐减小,并且在还原过程中,硝酸银和硝酸铜混合盐溶液是慢慢滴加到还原体系中去的,混合盐中的银离子一旦加入到溶液中就会被还原,而铜离子在银粒子的催化下也会快速地被还原,两者在体系中的浓度较小,且相差不大。所以得到的粒子形貌为球形。随着银离子浓度的减小,溶液中产生的晶核数减少,银粒子对铜离子还原的催化作用就变小,铜粒子就可以慢慢地在晶核上沉积,所以随着银铜合金中银含量的减小,银铜合金粒子的形貌也变得光滑^[19,20]。

2.6 热重分析

实验对合金粒子的抗氧化性能进行了测试,在测试时所用气氛为空气,升温速率为 20 °C/min,温度为 50~600 °C。图 7 为不同银/铜比例的银铜合金粒子的氧化增重曲线图,其氧化增重的实验数据列在表 2 中。如图 7 所示,随着铜含量的减小,粒子的最终氧化增重明显减小。当银铜摩尔比为 1:4 时,其最终氧化增重为 16.8%,理论增重为 17.7%,为理论增重的 94.9%;当银/铜摩尔比为 1:1 时,其最终氧化增重为 9.1%,理论增重为 9.3%,为理论增重的 97.8%。从中可以看出,实际测量值与理论值非常接近,并且随着银离子的增加,银铜合金的抗氧化能力也有了显著增强。从图 7

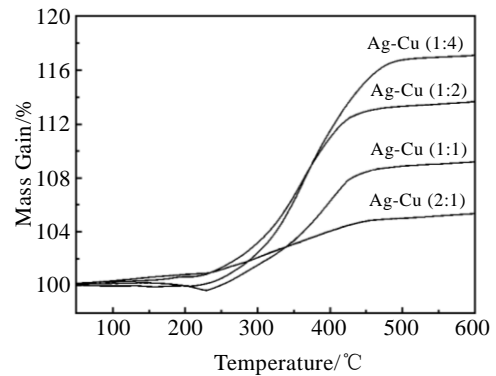


图7 Ag-Cu 粒子的热重曲线图

Fig.7 TGA curves of the Ag-Cu particles

表2 Ag-Cu 粒子的氧化增重

Table 2 Oxidation mass gain of the Ag-Cu particles

Sample	Copper content, ω/%	Theoretical mass gain/%	Actual mass gain/%	Actual mass gain/Theoretical mass gain/%
Ag-Cu (1:4)	70.2	17.7	16.8	94.9
Ag-Cu (1:2)	54.1	13.6	13.0	95.6
Ag-Cu (1:1)	37.1	9.3	9.1	97.8
Ag-Cu (2:1)	22.8	5.7	5.0	87.8

中还可以看到,银铜合金粒子在 225 °C 左右有一个很小的失重过程,这可能是由于粒子表面所吸附的少量超支化聚酯挥发所致,也可能是由于少量氧化银的分解造成的。总之,银铜合金粒子的抗氧化能力较纯的铜粒子有了明显的提高^[21,22]。

3 结论

1) 以超支化聚酯为模板,利用还原技术可以得到一系列不同银/铜比例的 Ag-Cu 合金粒子。

2) Ag-Cu 合金粒子具有球形结构,粒径分布较窄,大部分粒子的粒径在 1.2 μm 左右。

3) 随着银离子浓度的增加,Ag-Cu 合金粒子的抗氧化能力有明显的提高。

参考文献 References

- [1] Hwang J H, Kim J Y, Kang S C. *Microelectron Reliab*[J], 2009, 49: 806
- [2] Min Y J, Akbulut M, Kristiansen K. *Nat Mater*[J], 2008, 7: 527
- [3] Chung K, Hsiao L, Lin Y. *Acta Biomater*[J], 2008, 4: 717
- [4] Tan K S, Cheong K Y. *J Nanopart Res*[J], 2013, 15(4): 1
- [5] Azar G, Rezaie H R, Razavizadeh H. *Int J Refract Met H*[J], 2012, 31: 157

- [6] Singh M, Sinha I, Mandal R K. *Mater Lett*[J], 2009, 63: 2243
2007, 59: 284
- [7] Tsuji M, Hikino S, Tanabe R. *Cryst Eng Comm*[J], 2010, 12:
3900
- [8] Zhao X, Liu L, Dai H *et al.* *J Appl Polym Sci*[J], 2009, 113:
3376
- [9] Barbey R, Perrier S. *ACS Macro Lett*[J], 2013, 2: 366
- [10] Han J, Li S, Tang A. *Macromolecules*[J], 2012, 45: 4966
- [11] Okamoto K, Housekeeper J B, Michael F E. *Polym Chem*[J],
2013, 4: 3499
- [12] Konkolewicz D, Gray-Weale A, Perrier S. *J Am Chem Soc*[J],
2009, 131: 18 075
- [13] Murillo E A, Vallejo P P, Sierra L. *J Appl Polym Sci*[J], 2009,
112(1): 200
- [14] Cheng X E, Huang Z G, Liu J H *et al.* *Prog Org Coat*[J],
2007, 59: 284
- [15] Han W, Lin B, Yang H *et al.* *Des Monomers Polym*[J], 2013,
16: 67
- [16] Bi H P, Chen S W, Chen X B. *Macromol Rapid Commun*[J],
2009, 30: 1852
- [17] Songping W. *J Mater Sci-Mater Electron*[J], 2007, 18: 447
- [18] Uveges A, Hartmann J F, Daroczi L *et al.* *Colloid Polym
Sci*[J], 2009, 287: 471
- [19] Peng Y H, Lee C H. *Int J Phys Sci*[J], 2012, 7: 478
- [20] Wen X, Wu W, Ding Y. *J Mater Chem*[J], 2012, 22(19):
9469
- [21] Han W, Lin B, Zhou Y *et al.* *Polym Bull*[J], 2012, 68: 729
- [22] Wang R, Liu W, Fang L. *Polymer*[J], 2010, 51: 5970

Synthesis of Ag-Cu Alloy Particles Using Hyperbranched Polyester as a Template

Han Wensong

(Shaanxi University of Technology, Hanzhong 723003, China)

Abstract: The third-generation hyperbranched polyester (HBPE-3) was synthesized with pentaerythrite as core molecule and 2, 2-dimethylol propionic acid as AB₂ monomer using step by step polymerization process at first. Then the Ag-Cu alloy particles were synthesized in HBPE-3 by a reductive technique. The synthesized hyperbranched polyester and Ag-Cu alloy particles were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), UV-visible absorption spectra (UV-vis), X-ray diffraction, laser light scattering, scanning electron microscopy (SEM) and thermogravimetric (TG). The results show that there exists HBPE-3 on the Ag-Cu alloy particles surface. The Ag-Cu alloy particles have strong absorption peaks at around 210 and 450 nm. The XRD patterns of Ag-Cu alloy particles are in agreement with the standard cards. Most of particle sizes of Ag-Cu alloy particles are around 1.2 μm. The Ag-Cu alloy particles have good thermal stability.

Key words: hyperbranched polyesters; template; synthesis; Ag-Cu alloy particles

Corresponding author: Han Wensong, Ph. D., Lecturer, School of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Technology, Hanzhong 723003, P R. China, E-mail: hws0633@163.com