

## 表面活性剂对超细银粉分散性能的影响

魏丽丽<sup>1</sup>, 徐盛明<sup>1,2</sup>, 徐刚<sup>1</sup>, 陈崧哲<sup>1</sup>, 李林艳<sup>1</sup>

(1. 清华大学核能与新能源技术研究院, 北京 100084;

2. 中南大学粉末冶金国家重点实验室, 410082)

**摘要:** 在以抗坏血酸为还原剂、银氨配合物为前驱体、PVP 为保护剂及表面活性剂为分散剂的液相化学还原体系中制备超细银粉, 研究阳离子、阴离子和非离子表面活性剂在银粉制备过程中的防团聚作用和分散作用, 并采用扫描电镜(SEM)和 X 射线衍射等对还原产物进行形貌观察和结构表征。结果表明: 表面活性剂的种类对制备样品的纯度、分散性和颗粒大小有着重要的影响, 其中阳离子表面活性剂和阴离子表面活性剂的分散效果不明显, 非离子表面活性剂的分散效果最好。对吐温(TW)系列分散剂的研究表明: TW 相对分子质量的大小对银粉颗粒的分散效果、形貌和大小也有显著影响; 采用 TW80 分散剂可制备出高分散、窄粒级的超细银粉。

**关键词:** 超细银粉; 表面活性剂; 抗团聚; 分散

**中图分类号:** TG 146.32; TB383; TF 832      **文献标识码:** A

## Effects of surfactants on dispersive performance of ultrafine silver powder

WEI Li-li<sup>1</sup>, XU Sheng-ming<sup>1,2</sup>, XU Gang<sup>1</sup>, CHEN Song-zhe<sup>1</sup>, LI Lin-yan<sup>1</sup>

(1. Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China;

2. State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract:** The preparation of ultrafine silver powder was investigated by reducing  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  with ascorbic acid in the presence of poly-(vinylpyrrolidone) (PVP) as protective agent and surfactants as dispersant. The effects of cation, anion, and non-ion surfactants on aggregation-proof and dispersion of silver particles in the preparing silver powder were investigated, and the pattern and phase of reducing products were also characterized by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffractometry (XRD). The results show that the surfactant species impact apparently on the purity, dispersion degree and particle size of the reducing sample. The non-ion surfactants can improve the dissemination of ultrafine silver particles, but both the dispersive effects of cation and anion surfactants are unapparent. Moreover, the results of reducing experiments with a series of TW surfactants show that the relative molecular mass of TW affects the dissemination, pattern and size of silver particles, and the well-dispersed ultrafine silver powder with narrow size distribution can be prepared in the presence of TW 80 surfactant.

**Key words:** ultrafine silver powder; surfactant; aggregation-proof; dispersion

超细银粉除具有普通银粉在电、热、磁等方面的优良性能外, 还具有一般超细粉体的性质, 即粉体粒径小、比表面积大、表面剩余电荷多、表面张力大、单位比表能高等。然而, 这些超细粒子的性质使单个

超细粒子在热力学上往往处于不稳定状态, 导致超细粒子间的自发相互吸引与凝聚, 且团聚现象在粒子的制备及后处理的每一步操作过程中都极易发生, 而超细粒子以团聚体形式存在时则导致了粒子粒径增大、

颗粒性能变差,不仅影响了粉体的加工性能,而且还会严重地影响产品的性能。因此,改善超细粉体的团聚现象、提高超细颗粒的分散度将是提高超细粉体性能的一个有效途径。虽然超细银粉具有独特的电学、磁学和光学性能<sup>[1]</sup>,但如何改善其分散性、消除其团聚现象仍是目前尚未解决的难题。

按键合的形式可将团聚现象分为软团聚和硬团聚。若是因范德华力等物理上的键合引起的团聚称为软团聚,且软团聚可用机械方法打散;若是由氢键、桥氧键等化学上的键合引起的团聚,称为硬团聚,而硬团聚则难以用机械方法打散,故在制备过程中要尽量减少或者避免硬团聚的发生。超细粉体的团聚主要是由粒子间的相互吸引而引起的,故要降低团聚就要增加粒子间的排斥力。在制备体系中的表面活性剂能够吸附在颗粒的表面,通过静电排斥或者借助空间位阻作用提供排斥力,如表面活性剂包覆在新生成的颗粒表面充当包覆膜使颗粒相互隔离,或者离子型的表面活性剂使颗粒具有相同的电荷,互相排斥,抑制了团聚现象的发生从而起到分散作用;这种包覆还能抑制颗粒的生长,即控制颗粒的尺寸和形貌。此外,反应液中的团聚体在机械力的作用下会产生很容易通过自身分子力的作用而愈合的微缝,表面活性剂分子还能自动地渗入到微缝中/吸附在缝壁上使微裂缝无法愈合,并且通过外力加大裂缝或使团聚体分裂成碎块。因此表面活性剂常在超细粉体的制备过程中充当保护剂或者分散剂,制备分散粒子或分散已合成的团聚的超细粒子<sup>[2-3]</sup>。在液相介质中,已有研究者就表面活性剂对超细银粉制备过程的影响进行过研究,如使用聚氧乙烯类<sup>[4]</sup>、有机胺类<sup>[5]</sup>和聚苯乙烯(PS)<sup>[6]</sup>、DBS<sup>[7]</sup>、Daxad 19<sup>[8]</sup>等表面活性剂作分散剂,曾制备出粒径细小、分散均匀的银粉。

本文作者拟采用 PVP 为保护剂,分别研究阴离子、阳离子和非离子表面活性剂等共 8 种表面活性剂在该体系中对液相化学还原法制备超细银粉过程的影响。

## 1 实验

### 1.1 试剂和仪器

主要试剂如下:硝酸银,氨水,聚乙烯吡咯烷酮(PVP),抗坏血酸,粉体制备中各种常用的表面活性剂,即阳离子表面活性剂—十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)和聚丙烯酰胺(PAM);阴离子表面活性剂—二-(2-乙基己基)磺基琥珀酸钠(AOT)和十二烷基硫酸钠(SDS);

非离子表面活性剂—聚乙二醇(PEG)、曲拉通 X-100 (Trion X-100)、三乙醇胺(TEA)和吐温(TW)。

主要仪器如下:高速离心机,真空干燥箱,磁力搅拌仪,XRD 衍射仪,扫描电子显微镜。

### 1.2 实验过程

首先用量筒量取 50 mL 的 0.02 mol/L 硝酸银溶液,并添加氨水制成银氨溶液,再称取 0.17 g PVP 溶于该银氨溶液中;随后在另一烧杯中将 0.35 g 抗坏血酸溶于 25 mL 水中配成抗坏血酸溶液,并在该溶液中加入表面活性剂。最后在常温下将所制备的银氨溶液逐滴滴加到用磁力搅拌的抗坏血酸和表面活性剂的溶液中。待还原反应结束后继续陈化 3 h,将溶液置入离心管进行高速离心分离,并将其沉淀置于温度为 40 °C 的真空干燥箱中干燥,其黑色粉末即为超细银粉。

### 1.3 粉末的 X 射线衍射分析

粉末样品的物相鉴定在 Rigaku D/Max-2000 型 X 射线多晶粉末衍射仪上完成,其中铜靶(Cu K<sub>α</sub>)的入射波波长  $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ ,管压 40 kV,管流 100 mA,扫描速度 8 (°)/min。

粉末样品的 XRD 谱经 powderX 进行校正后,以 Lorentz 函数拟合求得半峰宽,扣除单晶硅的半峰宽(0.107°),得到纯粹由于晶粒粒度所引起的宽化值  $B$ ,代入 Scherer 公式求得平均晶粒粒度。Scherer 公式为  $D=k\lambda/(\beta\cos\theta)$ ,其中  $D$  为沿垂直与  $\{hkl\}$  晶面方向的平均晶粒尺寸; $k$  为 Scherer 常数(通常取 0.9); $\lambda$  为实验采用的 X 射线光波长; $\theta$  为所选晶粒  $\{hkl\}$  晶面衍射的布拉格角度。

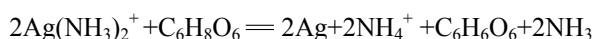
### 1.4 扫描电子显微镜分析

样品的 SEM 分析在 Amary 1910FE 型场发射扫描电子显微镜上完成,其工作电压为 10~15 kV。样品研细后经超声分散在乙醇中制成悬浮液,把该悬浮液滴于单晶硅片上,在扫描电镜下观测样品的二次粒子形貌。

## 2 结果及分析

### 2.1 超细银粉的形成

用银氨配合物作为前驱体、抗坏血酸作为还原剂制备超细银粉的反应原理为



以银氨配合物作为前驱体, 能有效地控制溶液中银离子的释放速度; 采用相对于水合肼、甲醛和双氧水等而言还原强度较为温和的抗坏血酸为还原剂, 则有利于控制反应体系的还原反应速度。

此外, 为了抑制银粒子的团聚并稳定新生的银粒子, 还将在反应体系中加入一种水溶性高分子聚合物 PVP 作为保护剂。因为 PVP 分子内含有极性的内酰胺基和非极性的亚甲基, PVP 大分子可通过氮原子和氧原子与银粒子表面的原子配位, 形成较紧密的吸附层; 而其 C—H 长链伸向四周, 形成立体屏障, 阻止周围其它的银粒子之间的团聚。该体系中银粒子的生长机理可能由以下 3 步组成: 1) 银离子和 PVP 作用; 2) 银离子被还原为银原子并且近距离的银原子相互结合形成最初的银粒子, 亦被称其为一次颗粒; 3) 一次颗粒与 PVP 作用或者与附近的一次颗粒作用形成二次颗粒。由此可见, PVP 能起到抑制银粒子的进一步团聚和稳定溶液中的银粒子的作用。

## 2.2 银粉的表征

### 2.2.1 XRD 分析

X 射线衍射仪不仅能测定晶体的结构, 而且可对所制得样品的纯度进行初步判断。样品的 XRD 谱如图 1 所示, 并由图 1 可以得到样品的  $2\theta$  值列于表 1。

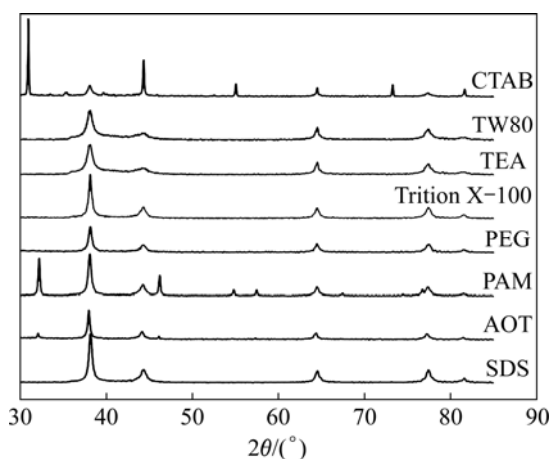


图 1 作用不同表面活性剂时所制样品的 XRD 谱

Fig.1 XRD patterns of samples prepared by different surfactants

由图 1 和表 1 可以看出: 采用 CTAB、PAM 和 AOT 这 3 种表面活性剂制得的样品的  $2\theta$  与银标准卡片上的  $2\theta$  相比, 有杂峰出现, 而采用其他表面活性剂制得的样品的  $2\theta$  与银标准卡片上的  $2\theta$  保持一致, 无杂峰出现。这表明采用 CTAB、PAM 和 AOT 这 3 种表面活性剂制得的样品不是纯银粉, 而采用其他表面

表 1 使用不同表面活性剂时所制得样品的  $2\theta$  值和 JCPDS 标准卡片中 Ag 的  $2\theta$  值

Table 1  $2\theta$  of Ag on JCPDS standard card and samples prepared by different surfactants

Surfactant	$2\theta(^{\circ})$			
CTAB	30.96	38.06	44.34	55.06
PAM	32.20	38.10	44.20	46.20
AOT	32.08	37.98	44.18	64.48
SDS	38.16	44.34	64.54	77.42
PEG	38.14	44.24	64.46	77.44
Triton X-100	38.14	44.78	64.44	77.42
TEA	38.12	44.18	64.46	77.46
TW80	38.14	44.14	64.52	77.38
Ag <sup>1)</sup>	38.11	44.30	64.45	77.40

1) Data from JCPDS standard card.

活性剂制得的样品是纯银粉, 并具有面心立方结构, 所观察到的 5 个特征峰位置分别与面心立方结构的银粉的(111)、(200)、(220)、(311)和(222)这 5 个晶面对应。

采用阳离子表面活性剂 CTAB 和 PAM 及阴离子表面活性剂 AOT 时, 产品中均出现了杂相; 而采用非离子表面活性剂时均制得纯银粉。显然, 在银粉制备过程中, 阳离子表面活性剂的分散效果不如阴离子和非离子表面活性剂的。采用表面活性剂的目的在于使反应液这一分散体系稳定, 以减少团聚的发生, 且一般通过如下两种方式来达到预期的效果: 一类表面活性剂可以提供这样一个斥力来与颗粒之间的吸引力相抗衡, 即建立一个抵抗团聚的能垒来减少颗粒之间的吸引力并增大排斥力, 以降低颗粒的团聚现象, 这种方式可以采用阴离子表面活性剂来实现; 另一类表面活性剂则能提供一个空间壁垒, 从而减少团聚的发生, 这可以采用非离子表面活性剂来实现<sup>[9-10]</sup>。由于 CTAB 等阳离子表面活性剂中存在卤离子, 故很容易形成卤化银沉淀, 导致银粉不纯。虽然也有人用阳离子表面活性剂, 但这种表面活性剂不仅是作为分散剂, 而且一般还作为还原剂<sup>[11-14]</sup>。

图 1 所示的尖锐衍射峰表明: 该银粉样品的结晶性能良好, 而 5 个特征面相比以(111)面的衍射峰最为尖锐, 因此根据 Scherrer 公式计算出基于此面的微晶的尺寸, 其结果如表 2 所列。由表 2 可以看出, 采用 TW80 做分散剂时银粉样品的一次颗粒最小, 采用 TEA 做分散剂时银粉样品的一次颗粒次之, 其余的则

表 2 表面活性剂的种类和制得的样品的一次颗粒的平均颗粒大小

Table 2 Kinds of surfactants and primary grain sizes

Surfactant	Kind of surfactant	Primary grain size/nm	Pure phase or mixed phase
CTAB	Cation	17	Mixed
PAM	Cation	20	Mixed
AOT	Anion	27	Mixed
SDS	Anion	18	Pure
PEG	Non-ionic	19	Pure
Triton X-100	Non-ionic	19	Pure
TEA	Non-ionic	14	Pure
TW80	Non-ionic	10	Pure

相差不大。显然, 在本还原体系中吐温 80 和 TEA 对一次颗粒的大小影响很大, 能够起到较好的分散作用。

### 2.3 银粉的 SEM 分析

图 2 所示分别为 SDS、PEG、Triton X-100、TEA

做表面活性剂时制备银粉样品的 SEM 像。由图 2 可知, 虽然所制备的银粉均为球状, 颗粒大小也相差不大, 但其分散效果却有所不同, 其中以用 TEA 制备的银粉分散效果最好, 用 Triton X-100 和 PEG 制备的次之, 而用 SDS 制备的相对较差。总之, 若在该体系条件下进行超细银粉的制备, 则非离子表面活性剂的分散作用明显优于阳离子和阴离子表面活性剂。

当用阳离子表面活性剂做分散剂时, 因其整体电荷与粉体的相同, 由于相互排斥而阻碍了表面活性剂的吸附; 而当所采用的阳离子表面活性剂被加入还原反应体系时, 其离解的阴离子很容易与银离子反应生成其它物质, 从而出现杂相。

当用阴离子表面活性剂做分散剂时, 由于阴离子表面活性剂通常都带有负电荷, 当银离子被加入时, 会通过静电作用与银离子结合, 然后在还原剂的作用下再把银离子还原为银晶核。而本研究采用的阴离子表面活性剂, 其带电性恰好与体系的相反, 当进行化学还原反应时, 最初会引起体系表面动电位下降直至中和, 并由于亲油端向外面定向排列, 体系将趋于聚沉。随着吸附形成第二层表面活性剂结构, 亲水基团指向水溶液并使表面电荷改变符号, 使分散体系趋于

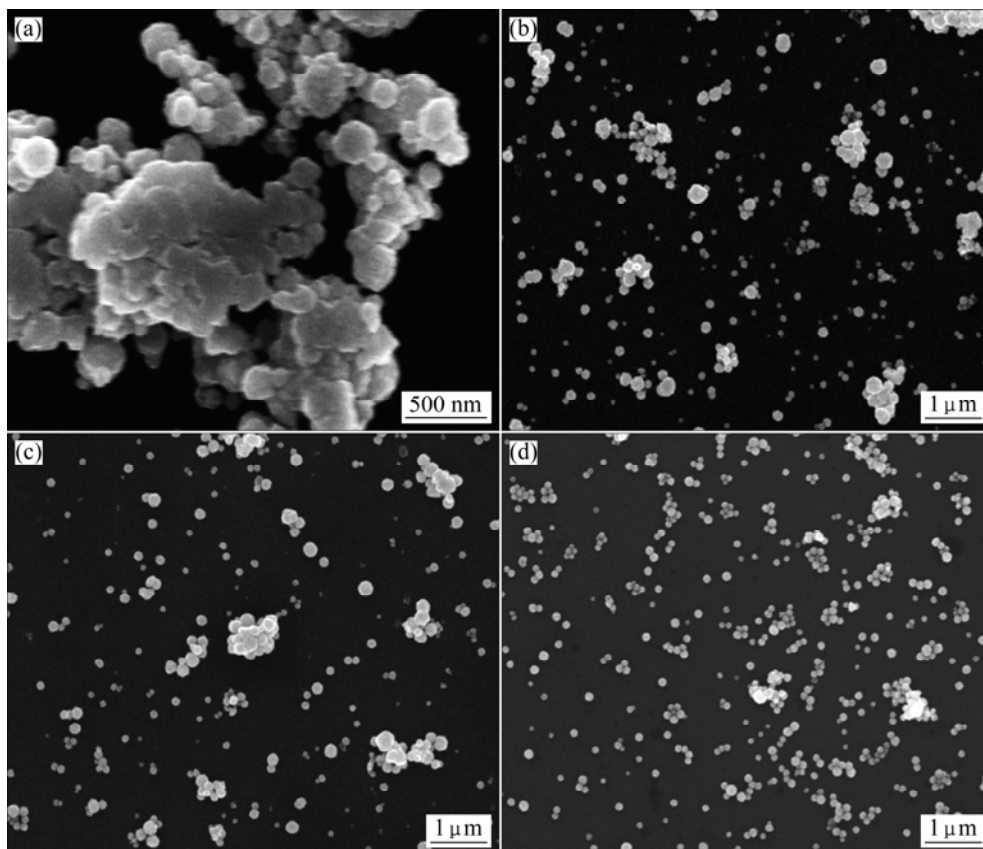


图 2 表面活性剂为 SDS、PEG、TritonX-100 和 TEA 时制备的样品的 SEM 像

Fig.2 SEM images of as-prepared samples prepared by different surfactants: (a) SDS; (b) PEG; (c) TritonX-100; (d) TEA

稳定, 但此过程所需表面活性剂量多, 分散效果差。

对于非离子表面活性剂, 由于它在水中不电离且含有较多的亲水基, 一般无疏水基, 故与其他表面活性剂相比, 非离子表面活性剂的稳定性和水溶性较好, 不易受体系内电解质和酸碱性的影响。另外, 非离子表面活性剂很容易与颗粒之间建立氢键和亲和作用, 比较容易吸附在颗粒表面, 这样既能提供斥力又能起到空间位阻的作用, 从而起到分散作用<sup>[15]</sup>。

### 2.4 非离子表面活性剂 TW 对于反应体系分散性的影响

吐温类表面活性剂是一种常用的非离子表面活性剂, 也是一种高分子聚合物。实验研究了不同相对分子质量的吐温对超细银粉制备过程的影响。图 3 所示为在化学还原体系中加入等质量的 TW40、TW65 和 TW80 时的 XRD 谱。

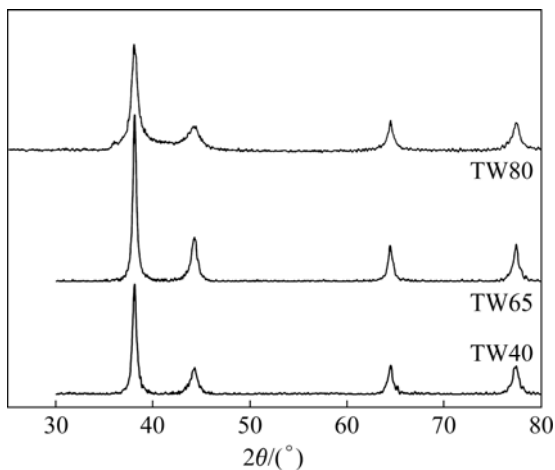


图 3 采用不同 TW 表面活性剂时制得的样品的 XRD 谱  
Fig.3 XRD patterns of samples prepared by different TW surfactants

由图 3 可知, 采用 4 种不同相对分子质量的吐温分散剂时均可获得面心立方结构的纯银粉, 由图 3 中的数据 and Scherer 公式计算结果可知, 其一次颗粒的大小分别为 19、22 和 10 nm, 而这批样品的 SEM 像如图 4~6 所示。从图 4~6 可以看出: 当用不同相对分子质量的吐温作为表面活性剂时, 所制备的银粉均具有较好的分散性, 且以采用 TW80 制备的样品为最优。因此, 不论在对一次颗粒的控制方面, 还是在对二次颗粒的控制方面, TW80 都优于其它相对分子质量较小的表面活性剂, 并且如图 4(b)所示, TW80 作为表面活性剂时所制备的银粉粒度分布较窄, 其中粒径在

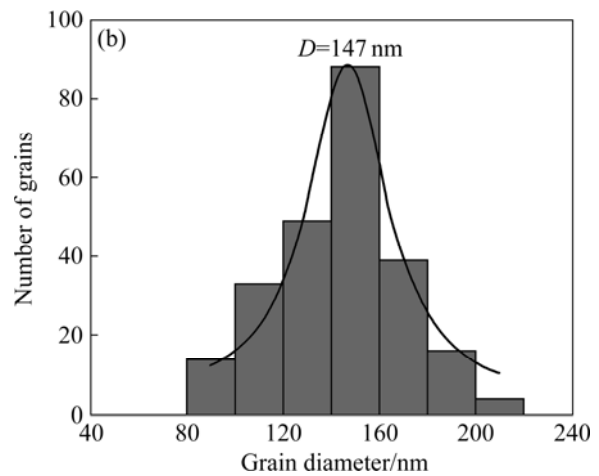
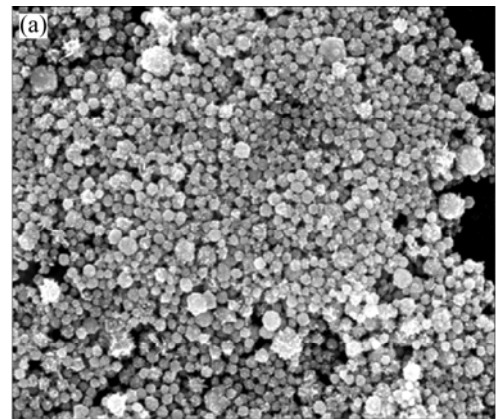


图 4 表面活性剂为 TW80 时制得的样品的 SEM 像及其粒度分布图  
Fig.4 SEM image (a) and size distribution histogram (b) of as-prepared sample prepared by TW80 surfactant

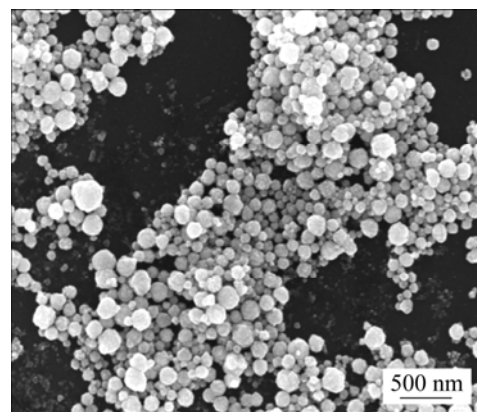


图 5 表面活性剂为 TW65 时制得的样品的 SEM 像  
Fig.5 SEM image of as-prepared sample prepared by TW40 surfactant

140~160 nm 的颗粒数量最多。这可能是由于不同链长的表面活性剂在固体表面吸附程度不同而带来的差异。一般而言, 链长者易于被吸附, 即使在溶液浓度较低时, 也有较高的吸附量。

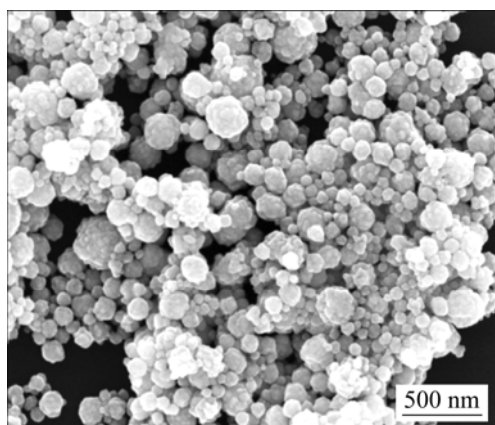


图6 表面活性剂为TW40时制得的样品的SEM像

Fig.6 SEM image of as-prepared sample prepared by TW40 surfactant

### 3 结论

1) 在以 PVP 为保护剂、银氨配合物为前驱体、抗坏血酸为还原剂的溶液体系中加入合适的表面活性剂时，能够有效地改善超细银粉的分散性能、削弱粒子间的团聚现象。

2) 阳离子表面活性剂和阴离子表面活性剂的抗团聚效果均不明显，而非离子表面活性剂的抗团聚效果较好。

3) 在几种非离子性表面活性剂中，吐温系列表面活性剂的分散效果却随着相对分子质量的不同而有所差异，其中以相对分子质量较大的 TW80 的分散效果最好。

### REFERENCES

[1] 黎鼎鑫. 贵金属材料[M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1991.  
LI Ding-xin. Noble metal materials[M]. Changsha: Central South University of Technology Press, 1991.

[2] 刘剑, 曹瑞军, 郝英欣. 表面活性剂在纳米粉体制备中的应用[J]. 化工新型材料, 2003, 31(7): 37-40.  
LIU Jian, CAO Rui-jun, XI Ying-xin. Application of surfactants in preparation of nano-particles[J]. New Chemical Materials, 2003, 31(7): 37-40.

[3] 储芸, 马建中. 表面活性剂在纳米材料研究中的应用(续)[J]. 皮革科学与工程, 2004, 14(3): 33-38.  
CHU Yun, MA Jian-zhong. Application of surfactants in nano-scale materials[J]. Leather Science and Engineering, 2004, 14(3): 33-38.

[4] 张庆敏, 李彦, 黄福志, 顾镇南. 聚氧乙烯类表面活性剂体系中银纳米颗粒的合成[J]. 物理化学学报, 2001, 17(6): 537-541.  
ZHANG Qing-min, LI Yan, HUANG Fu-zhi, GU Zhen-nan. Synthesis of silver nanoparticles in nonionic surfactant system[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2001, 17(6): 537-541.

[5] TAN Yi-wei, LI Yong-fang, ZHU Dao-ben. Preparation of silver nanocrystals in the presence of aniline[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2003, 258: 244-251.

[6] WU Da-zhen, GE Xue-wu, HUANG Yu-hong, ZHANG Zhi-cheng, YE Qiang.  $\gamma$ -radiation synthesis of silver-polystyrene and cadmium sulfide-polystyrene nanocomposite microspheres[J]. Materials Letters, 2003, 57: 3549-3553.

[7] NERSISYAN H H, LEE J H, SON H T, WON C W, MAENG D Y. A new and effective chemical reduction method for preparation of nanosized silver powder and colloid dispersion[J]. Materials Research Bulletin, 2003, 38: 949-956.

[8] SONDI I, GOIA D V, MATIJEVI E. Preparation of highly concentrated stable dispersions of uniform silver nanoparticles[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2003, 260: 75-81.

[9] 马建中, 储芸, 高党鸽. 表面活性剂在纳米材料领域中的应用[J]. 日用化学工业, 2004, 34(6): 374-376.  
MA Jian-zhong, CHU Yun, GAO Dang-ge. Application of surfactants in nano-scale materials[J]. China Surfactant Detergent & Cosmetics, 2004, 34(6): 374-376.

[10] 曹建, 曹学锋. 表面活性剂在材料工程中的应用[J]. 材料科学与工程, 1998, 16(4): 58-60.  
CAO Jian, CAO Xue-feng. The application of surface active agent in materials technology[J]. Materials Science and Engineering, 1998, 16(4): 58-60.

[11] RANE S B, SETH T, PHATAK G J, AMALNERKAR D P, DAS B K. Influence of surfactants treatment on silver powder and its thick films[J]. Materials Letters, 2003, 57: 3096-3100.

[12] PAL T, SAU T K, JANA N R. Reversible formation and dissolution of silver nanoparticles in aqueous surfactant media[J]. Langmuir, 1997, 13: 1481-1485.

[13] LEE M H, OH S G, SUH K D, KIM D G, SOHN D W. Preparation of silver nanoparticles in hexagonal phase formed by nonionic Triton X-100 surfactant[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2002, 210: 49-60.

[14] LIZ-MARZAN L M, LADO-TOURIN I. Reduction and stabilization of silver nanoparticles in ethanol by nonionic surfactants[J]. Langmuir, 1996, 12: 3585-3589.

[15] 许珂敬, 杨新春, 许煜汾, 孔凡胜. 表面活性剂在胶体制备过程中的作用[J]. 中国有色金属学报, 1998, 8(2): 560-565.  
XU Ke-jing, YANG Xin-chun, XU Yu-fen, KONG Fan-sheng. The effect of surfactants in preparation process of colloid[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1998, 8(2): 560-565.

(编辑 何学锋)