

研究简报

## 直接还原法制备超细铜银双金属粉及性能研究

吴秀华<sup>1,2</sup> 赵斌<sup>\*1</sup><sup>(1)</sup> 华东理工大学化学系, 上海 200237)<sup>(2)</sup> 上海博纳维来新材料有限公司, 上海 200237)

关键词: 水合肼 铜银双金属粉 抗氧化 抗菌 导电  
 分类号: O614

超细铜粉、银粉由于其自身特性已被人们广泛应用于导电胶<sup>[1,2]</sup>、导电涂料、电极材料及抗菌材料<sup>[3,4]</sup>的制备等。但是铜粉、银粉都有一定的缺点,例如:超细铜粉很容易氧化,容易产生电迁移现象。超细银粉的成本又很高。如果将铜银结合起来制成铜银双金属粉,则在很大的程度上克服了铜粉的缺点<sup>[5]</sup>,又降低了银粉的成本。而双金属粉末还可以改变单一金属粉末的结构和性能。因此会表现出一些新的性能。如抗菌性,Cu-Ag粉既具有Cu的抗真菌性,又有Ag的抗细菌性等,具有广泛的应用前景。

超细铜粉和超细银粉的制备已有许多相关的报道<sup>[6,7]</sup>,而对于Cu-Ag双金属粉的制备的报道较少,有文献报道用Cu粉与Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>离子反应来制备Cu-Ag双金属粉,但对其性能研究不多<sup>[8]</sup>,本文主要介绍用直接还原Cu<sup>2+</sup>和Ag<sup>+</sup>离子的方法制备Cu-Ag双金属粉,并对其性能作适当介绍。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

试剂:水合肼 硝酸铜 硝酸银 聚乙烯吡咯烷酮(PVP)

仪器:JEM-1200EX II型透射电子显微镜;LS230型激光粒度仪;XRD衍射仪;TG微热量天平。

### 1.2 Cu-Ag双金属粉的制备

在反应器中配制水合肼溶液100mL,水合肼的浓度约为1.2mol·L<sup>-1</sup>,恒温60℃。在另一容器中配制硝酸铜、硝酸银、PVP溶液100mL,其中[Ag<sup>+</sup>]=

0.2mol·L<sup>-1</sup>, [Cu<sup>2+</sup>]=0.2mol·L<sup>-1</sup>, [PVP]=0~50g·L<sup>-1</sup>。再在恒温、搅拌的条件下将硝酸铜、硝酸银的混合溶液加入反应器中,反应30分钟,将得到的棕黑色粉末过滤、洗涤、40℃下烘干、研磨。

### 1.3 Cu-Ag双金属粉末的表征

用透射电子显微镜拍摄粉末照片,观察颗粒的形貌和粒径。

用X-射线衍射仪测定粉末的X射线衍射图(XRD)。

用LS230激光粒度仪测定粉末的粒度及粒度分布。

用TG微量热天平测定粉末的氧化温度及抗氧化情况。

## 2 结果和讨论

### 2.1 粉体制备时控制粒径的因素探讨

#### 2.1.1 反应温度对粉体粒径的影响

以水合肼作还原剂直接还原Cu<sup>2+</sup>和Ag<sup>+</sup>的反应,在不同温度下(如40℃,60℃,80℃)结果均得到了棕黑色的粉末,将该粉末烘干后测定其XRD谱图(参见图1)。

从图中可见其中只包含Cu和Ag的特征峰,而不含有Cu<sub>2</sub>O、CuO、Ag<sub>2</sub>O的特征峰。但是反应温度对粉体的粒度会有影响,反应温度高时,粉体的粒度会有所减小。如在其他条件相同的情况下,反应温度为40℃时粉体的平均团聚粒径约为5μm,60℃时的平均粒径约为2μm。这是因为反应温度高时,反应速

收稿日期:2001-12-09。收修改稿日期:2002-02-05。

\*通讯联系人。

第一作者:吴秀华,女,33岁,硕士研究生;研究方向:超细粉体的制备及应用。

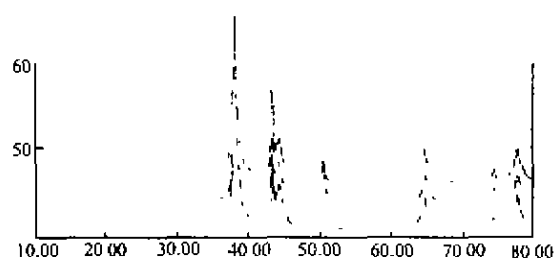


图 1 不同温度下制得粉体的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of copper-silver powders prepared at different temperature

率会提高,因而成核速率会随之增加;虽然反应温度升高,晶体的生长速率和团聚速率都会有所增加,但是由于体系过饱和度会随之增加,因此成核速率的增长会大生长速率的增长,且有保护剂的存在,有效地防止了粒子的团聚和长大,所以粉体的平均团聚粒度有所降低。

### 2.1.2 还原剂用量的选择

由于水合肼还原  $\text{Cu}^{2+}$  与  $\text{Ag}^+$  时必须在碱性条件下进行,且水合肼有一定的挥发,所以为了使反应进行完全,必须使用过量的还原剂(参见表 1)。

实验表明在以水合肼为还原剂的反应中水合肼的用量必须大于  $\text{Cu}^{2+}$  与  $\text{Ag}^+$  总摩尔数的 3 倍,否则反应不能顺利进行。但是水合肼的用量也不能过量太多,否则由于水合肼自身的歧化反应会有大量气泡产生,可能会造成一些不必要的负面结果,且会造成浪费和污染。

### 2.1.3 分散剂用量对粉体粒径的影响

表 1 还原剂用量对反应的影响

Table 1 Influence on the Reaction by the Dosage of Reducer

| number | concentration of $\text{Cu}^{2+}$<br>/(mol · L <sup>-1</sup> ) | concentration of $\text{Ag}^+$<br>/(mol · L <sup>-1</sup> ) | concentration of hydrazine hydrate<br>/(mol · L <sup>-1</sup> ) | reaction results |
|--------|----------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|------------------|
| 1      | 0.2                                                            | 0.2                                                         | 0.9                                                             | uncompleted      |
| 2      | 0.2                                                            | 0.2                                                         | 1.22                                                            | uncompleted      |
| 3      | 0.2                                                            | 0.2                                                         | 1.5                                                             | completed        |
| 4      | 0.2                                                            | 0.2                                                         | 1.2                                                             | completed        |

\* The dosage of PVP is same.

表 2 PVP 用量对粉体粒径的影响

Table 2 Influence on the Powder Size by the Dosage of PVP

| number | concentration of $\text{AgNO}_3$<br>/(mol · L <sup>-1</sup> ) | concentration of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$<br>/(mol · L <sup>-1</sup> ) | dosage of PVP/g | single particle size/nm | congeries size/μm |
|--------|---------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|-----------------|-------------------------|-------------------|
| 1      | 0.2                                                           | 0.2                                                                      | 0               | 50 ~ 100                | 5.85              |
| 2      | 0.2                                                           | 0.2                                                                      | 1.0             | 50 ~ 100                | 1.410             |
| 3      | 0.2                                                           | 0.2                                                                      | 2.0             | 50 ~ 100                | 1.365             |
| 4      | 0.2                                                           | 0.2                                                                      | 3.0             | 50 ~ 100                | 1.311             |
| 5      | 0.2                                                           | 0.2                                                                      | 5.0             | 50 ~ 100                | 1.00              |

PVP 的加入主要影响粉体的粒度,但 PVP 的用量对粉体的单个粒子大小影响不明显(如图 2 所示),因为单个粒子大小主要取决于原生粒子的大小,而 PVP 并不能影响原生粒子,主要是防止二次粒子的生成,也即是改善粉体的团聚状况,结果如表 2 所示。



图 2 不同 PVP 加入量制得粉体的 TEM 照片

Fig. 2 TEM picture of the powders prepared by different dosage of PVP

a: the dosage of PVP is 0.5g

b: the dosage of PVP is 2g

但是从表 2 中可以看出随着 PVP 的加入量与粉体的粒径不是直线关系,因此 PVP 的量不能加入过多。如果其加入量太多则成本会快速增加,并且液体粘度过大使得有些粒子悬浮其间而不易分离,导致产率降低。

### 2.1.4 反应时间对粉体粒度的影响

反应持续时间的长短对粉体的组成及形貌都没

有影响,但会影响粉体的团聚体的粒度。在完全反应的基础上,如果反应持续时间较短则测出其团聚体的粒度较小,但粉体的粒度分布不单一,不是单分散的;如果反应持续时间较长则粉体的团聚会较为严重一些,但其粒度的分布比较单一,几乎是单分散。结果如图3所示,当反应持续时间较长时基本上只有一个峰,而反应持续时间较短时则有三个峰。

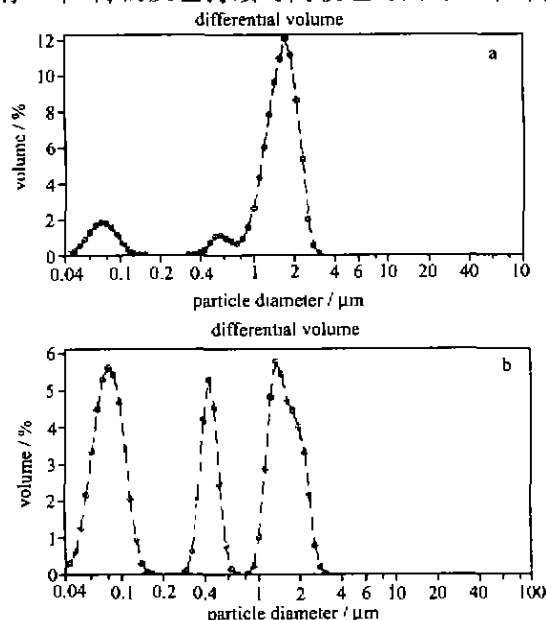


图3 不同反应时间制备粉体的粒度分布图

Fig. 3 Distributed graphs of granularity of powders

a: the reaction time is shorter(40min)

b: the reaction time is longer(20min)

### 3 Cu-Ag 双金属粉末的性能

#### 3.1 Cu-Ag 双金属粉的抗氧化性能

本实验制备了单个粒子的粒径在 50~200nm 的粉体在常温下都非常稳定,放置很长的时间都不会氧化。图4是新制备 Cu-Ag 双金属粉的 XRD 谱图,将其放置一年后再作 XRD 测试,得到了相同的结果。

另外从这些粉末的热重分析结果也可以看出 Cu-Ag 双金属粉(摩尔比为 1:1)已经很明显地提高了 Cu 粉的氧化温度(参见图5所示),Cu 粉的氧化温度为 155℃,而 Cu-Ag 双金属粉开始氧化的温度为 250℃,而银粉升温至 800℃时也不会出现增重现象。说明 Cu-Ag 双金属粉已提高了 Cu 粉的抗氧化性能,而且在其颗粒的表面既有银又有铜存在。因为如果颗粒表面都是铜,则开始增重温度应接近

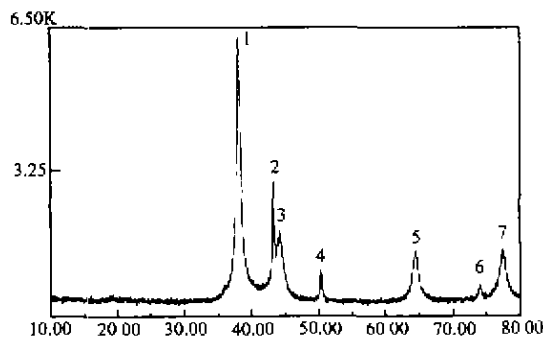


图4 新制备 Cu-Ag 粉的 XRD 谱图

Fig. 4 XRD pattern of copper-silver powders prepared newly

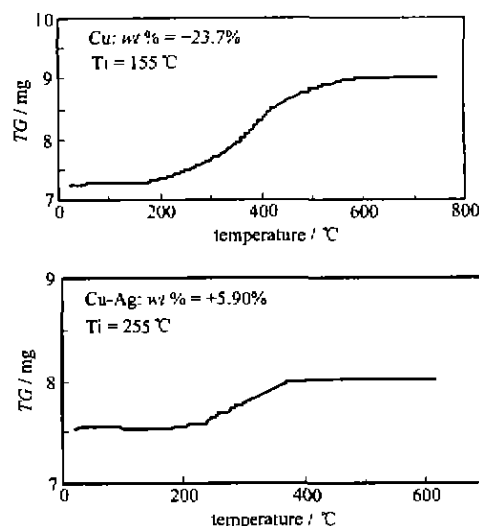


图5 Cu 粉和 Cu-Ag 粉的热重曲线

Fig. 5 TG graphs of copper powders and copper-silver powders

150℃,如果表面颗粒都是银,则应该没有增重。

#### 3.2 粉末的抗菌性能

Cu-Ag 双金属粉具有良好的抗菌性能,其抗菌机理属于溶出形抗菌机理粉的含量很少时就有较强的抗菌效果。本实验以大肠杆菌为例对粉体的抗菌效果从以下几个方面进行了测试,其结果见表3。

从表3中可以看出随着粉末含量的增加,抗菌效果逐渐提高。当粉末的含量达到  $300\text{mg} \cdot \text{Kg}^{-1}$  时在如此高的细菌浓度下抑菌率基本达到 100%。这足以说明 Cu-Ag 双金属粉具有良好的抗菌性。

从表4中可以看出粉体粒度不同,抗菌率亦不相同。粉体的粒度小,则其抗菌效果也较好。但因进行测试的粉体属于团聚体,如将粉体先进行超声分散,那么抗菌效果将会更好。

#### 3.3 粉体的导电性能

将此法制备的超细 Cu-Ag 双金属粉按照一定的

表 3 不同含量的粉对抗菌效果的影响

Table 3 Antibacterial Effect of Different Concentration of Cu-Ag Powders

| number | powders size/ $\mu\text{m}$ | concentration of powders/ $(\text{mg} \cdot \text{Kg}^{-1})$ | bacterial concentration/ $(\text{cfu} \cdot \text{mL}^{-1})$ | antibacterial ratio/% |
|--------|-----------------------------|--------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|-----------------------|
| 1      | 1.168                       | 100                                                          | $1.88 \times 10^8$                                           | 43.2                  |
| 2      | 1.168                       | 200                                                          | $1.88 \times 10^8$                                           | 70.2                  |
| 3      | 1.168                       | 300                                                          | $1.88 \times 10^8$                                           | 99.9                  |
| 4      | 1.168                       | 400                                                          | $1.88 \times 10^4$                                           | 99.9                  |

\* Cu: Ag = 1:1 (molar proportion).

表 4 粉体的平均团聚粒径对粉体抗菌效果的影响

Table 4 Antibacterial Effect of Different Sizes of Cu-Ag Powders

| number | powders concentration/ $(\text{mg} \cdot \text{Kg}^{-1})$ | particle size/ $\mu\text{m}$ | bacterial concentration/ $(\text{cfu} \cdot \text{mL}^{-1})$ | antibacterial ratio/% |
|--------|-----------------------------------------------------------|------------------------------|--------------------------------------------------------------|-----------------------|
| 1      | 100                                                       | 5.35                         | $2.65 \times 10^7$                                           | 39.2                  |
| 2      | 100                                                       | 1.410                        | $2.65 \times 10^7$                                           | 54.0                  |
| 3      | 100                                                       | 1.168                        | $2.65 \times 10^7$                                           | 60.3                  |

\* Cu: Ag = 1:1 (molar proportion)

配方制成导电涂料后测其方块电阻, 得到方块电阻为  $1.064\Omega$ 。而按照同样的配方用纯银粉制成的导电涂料的方块电阻为  $0.756\Omega$ 。说明所制备的 Cu-Ag 双金属粉具有良好的导电性, 其导电性比纯银粉略差。(导电涂料的配方为: Cu-Ag 双金属粉为 2.5g, 环氧树脂为 1.25g, 混合溶剂为 0.6g, 三乙醇胺为 0.2g。)

#### 4 结 论

(1) 用直接还原法制备超细铜银双金属粉控制粒径的因素主要有反应温度、还原剂用量、保护剂用量及反应时间等几个方面。

(2) 用此法制备的 Cu-Ag 双金属粉能明显提高 Cu 粉的抗氧化性能。

(3) Cu-Ag 双金属粉具有良好的抗菌性能, 并随着粉体含量增加, 其抗菌效果也逐渐增强; 随着粉体粒径的减小, 其抗菌效果逐渐增强。

(4) 用此法制备的超细铜银双金属粉具有良好的导电性。

#### 参 考 文 献

- [1] JP 07016784 Jan. 20, 1995.
- [2] JP 08302312 Nov. 19, 1996.
- [3] JP 05614568 Mar. 25, 1997.
- [4] XIAO Hai-Ning (肖海宁) *Zhongguo Taoci (China Ceramics)*, 1997, 33(5)40.
- [5] GAO Bao-Jiao (高保娇), GAO Jian-Feng (高建峰), JIANG Hong-Mei (蒋红梅) *Wuli Huaxue Xuebao (Acta Phys. Chim. Sin.)*, 2000, 16(4), 366.
- [6] ZHAO Bin (赵斌), MA Hai-Yan (马海燕) et al *Huadong Ligong Daxue Xuebao (J. East China University of Science and Technology)*, 1996, 22(2), 221.
- [7] LIU Zhi-Jie (刘志杰), ZHAO Bin (赵斌) et al *Huadong Ligong Daxue Xuebao (J. East China University of Science and Technology)*, 1996, 22(5), 548.
- [8] LIU Zhi-Jie (刘志杰), ZHAO Bin (赵斌) et al *Wuli Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)*, 1996, 12(1), 24.

## Preparation and Properties of Ultrafine Copper-Silver Bimetallic Powders with Direct-Reduction

WU Xiu-Hua<sup>1,2</sup> ZHAO Bin<sup>\*,1</sup>

(<sup>1</sup> Chemistry Department of East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

(<sup>2</sup> Shanghai Bona Weilai New Material Limited Co., Shanghai 200233)

This article is mainly about the preparation of ultrafine copper-silver bimetallic powders with Direct -Reduction at the existence of macromolecule dispersant in this article. It also discussed the factors of controlling granularity which include reaction temperature, concentration of reactant, reaction time, dosage of reducing agent and macromolecule dispersant and so on. In addition, it studied the properties of ultrafine copper-silver bimetallic powders including the antioxidation, antibacterium and conductive properties. It has got satisfying results.

**Keywords:** hydration hydrazine    copper-silver bimetallic powders    antioxidation    antibacterium  
conductive