

分散剂 PVP 对液相还原法制备纳米铜粉的影响

黄钧声¹,任山²,蔡俊威¹

(1. 广东工业大学 材料与能源学院,广东 广州 510643;

2. 中山大学 物理系,广东 广州 510275)

摘要:采用 KBH_4 在液相中化学还原 CuSO_4 , 并加入 KOH 、络合剂 EDTA 和分散剂 PVP , 制得了纳米级的纯净的铜粉, 通过调整反应物的浓度, 可以消除 Cu_2O 等杂质. 研究了分散剂 PVP 对铜粉粒度的影响, 结果表明分散剂 PVP 有助于粉末的分散.

关键词: 纳米铜粉; 液相还原; 分散剂

中图分类号: TB383

文献标识码: A

文章编号: 1007-7162(2005)02-0016-05

目前纳米铜粉的主要制备方法有^[1]: 气相蒸发法、等离子体法、机械化学法、射线辐照—水热结晶联合法、水合肼化学还原法等, 采用新的硼氢化钾 (KBH_4) 液相化学还原法^[2]克服了其它方法成本高、产率低、难以产业化的缺点, 具有较大的发展前途.

在所有的液相法制备纳米粉体的工艺中, 颗粒团聚的原因及其防止措施都是研究的重点^[3]. 随着物体尺寸的减小, 其比表面积、比表面能增大, 超细颗粒具有极大的比表面和较高的比表面能, 在制备和后处理过程中极易发生粒子凝并、团聚, 形成二次粒子^[4], 使粒子尺寸变大, 在最终使用时失去超细颗粒所具备的功能. 因此, 应用超细颗粒必须解决其在介质中分散性能这一关键共性问题.

张虹等人^[5]用硼氢化钾还原 CuCl_2 , 加入了络合剂乙二胺四乙酸 (EDTA) 和表面活性剂聚乙烯吡咯烷酮 (PVP), 制得了纳米铜粉, 在透射电镜下观察到加入 PVP 的铜粉分散性比不加 PVP 的稍好, 但是未能得到纯净的、分散的纳米铜粉. A. Sinha 等人^[6]还用硼氢化钠还原铜盐得到了纳米铜粉, 但是硼氢化钠的价格 (分析纯, 440 元/100 g) 比硼氢化钾 (分析纯, 88 元/100 g) 贵得多.

本文采用 KBH_4 还原 CuSO_4 , 重点研究了分散剂 PVP 对纳米铜粉纯度及粒度的影响.

1 实验过程

硼氢化钾 (KBH_4) 是一种强还原剂, 已被用于分析化学、造纸工业、含汞废水的处理及合成纤维素钾等^[7]. KBH_4 在碱性环境中稳定, 将其以 $n(\text{KBH}_4) : n(\text{KOH}) = 1 : 8$ 的比例加入 KOH 溶液混合后得到溶液 A, 并向溶液 A 中加入络合剂 EDTA , 以及分散剂 PVP . 将分析纯 0.2 mol 的 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 粉末溶于蒸馏水中得到溶液 B. 本文制备的 4 种试样的反应物参数列于表 1.

将盛有溶液 A 的烧杯置于室温 (30) 水浴中, 向 A 溶液逐渐加入 B 溶液, 同时用强力搅拌机进行搅拌, 可以明显看到蓝色透明的溶液中很快生成了紫红色的微细粉末, 且数量逐渐增多,

收稿日期: 2003-12-15

基金项目: 广州市纳米专项基金资助项目 (2001Z11801)

作者简介: 黄钧声 (1964-), 男, 副教授, 主要研究方向为金属材料. 通讯联系人任山 E-mail: stsr@zsu.edu.cn.

同时发现溶液中有气体产生且温度略有升高(48 ℃)。短时放置后倒去上层液体,将沉淀的粉末用蒸馏水冲洗后过滤、干燥,得到微细的粉末,再加入无水乙醇浸泡以防止氧化。

将实验得到的粉末直接用 X 射线衍射仪(国产 Y-4Q 型)进行物相定性分析,采用 Cu 靶($K = 15.404 \text{ nm}$),作 $2\theta = 30 \sim 80^\circ$ 全扫描。形貌观察是将粉末用乙醇稀释后放入超声波清洗器振动分散,在透射电子显微镜(TEM)观察时将其直接滴在铜网支撑的火棉胶膜上,采用日本 JEM-100SX 型 TEM,加速电压 100 kV;扫描电子显微镜(SEM)观察时,为提高样品导电性以改善观测效果,将粉末滴在滤纸上放入日本 HITACHI 1010 型真空离子镀膜机中真空干燥后镀上一层很薄的金膜,再用荷兰 PHILIPS XL-30FEG 型扫描电镜观察粉末的粒度和粒形。

表 1 四种试样的反应物参数

编号	EDTA/g	PVP/g
1	8	0
2	8	8
3	12	0
4	12	8

2 结果与讨论

将加入不同量的 EDTA 与 PVP 制得的四种粉末试样进行 X 射线衍射分析,结果见图 1。可见除 1 号样品有一个微小的 Cu_2O 峰外,2 号、3 号、4 号均只有纯 Cu 峰,表明加入适量的 EDTA 和 PVP 有利于得到纯净的铜粉。

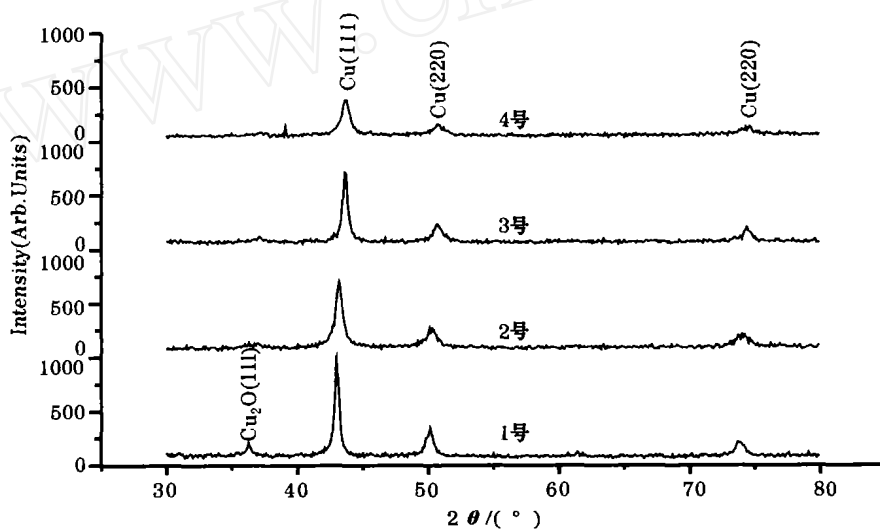
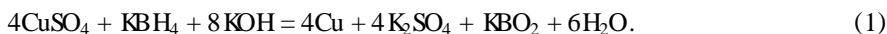


图 1 四种试样的 X 射线衍射图

采用透射电镜进行粉末形貌观察,可以看到粉末呈类球形,局部存在链状搭接的团聚,颗粒尺寸为 $30 \sim 50 \text{ nm}$ (见图 2)。其中 4 号试样的粉末分散得最好;2 号次之;1 号和 3 号的分散性都不好,存在着较严重的团聚。表明加入适量 EDTA 后再加入分散剂 PVP 将明显改善所制得的纳米铜粉的分散性。

采用扫描电镜也观察到 4 号比 3 号、2 号比 1 号的平均粒径小,见图 3,其中 4 号粉末的颗粒最小、尺寸均匀性也最好,这表明 PVP 具有较明显的分散效果。

KBH_4 与 KOH 混合后还原 CuSO_4 的反应方程式应为



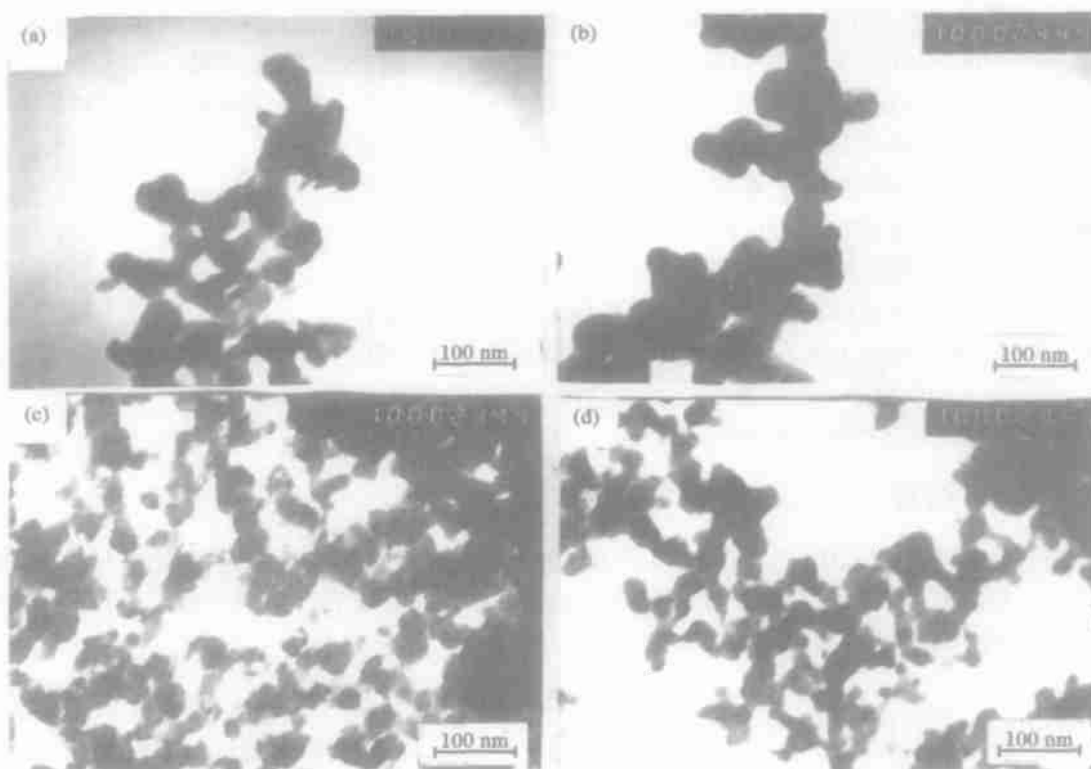


图 2 四种试样的微观形貌(TEM)

(a) 1 号试样 (b) 2 号试样 (c) 3 号试样 (d) 4 号试样

在该反应式中各反应物的摩尔比为 $n(\text{CuSO}_4) : n(\text{KBH}_4) : n(\text{KOH}) = 4 : 1 : 8$, 为保证实验中 CuSO_4 能充分反应, 取 $n(\text{CuSO}_4) : n(\text{KBH}_4) : n(\text{KOH}) = 2 : 1 : 8$.

在化学还原反应中铜与二价的铜离子可能有如下反应^[5,8]:

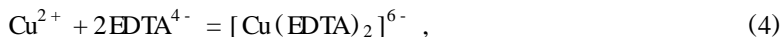


如果这个反应不可逆地向右进行, 则被还原出的铜不能稳定地存在, 通常这个反应的平衡常数为 $K = \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]} = 1.2 \times 10^6$, 这个值很大, 因此 Cu^+ 离子较不稳定, 可以形成稳定的铜粉.

EDTA 在加入到 KOH 与 KBH_4 的混合液时, 会先发生以下反应生成 EDTA^{4-} , 即:



EDTA^{4-} 会参与反应(1)的反应过程, 发生以下反应形成 $[\text{Cu}(\text{EDTA})_2]^{6-}$ 络离子^[9,10]:



因此, 加入 EDTA 可以使溶液中的 $[\text{Cu}^{2+}]$ 下降, 一方面有利于抑制反应(2)向右进行, 减少 Cu_2O , 另一方面抑制 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Cu}(\text{OH})_2$ 反应的发生, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 不稳定, 很容易分解成 Cu_2O 和水.

在溶液中适量减少 CuSO_4 的加入也可以降低 $[\text{Cu}^{2+}]$, 减少铜粉中可能出现的 Cu_2O .

液相反应形成一次粒子, 由于胶体粒子有巨大的表面能, 在热力学上是不稳定的, 存在自动聚结的趋势, 逐步变大形成二次粒子, 并相互交联成链状或网状的结构. 其次湿凝胶中含有大

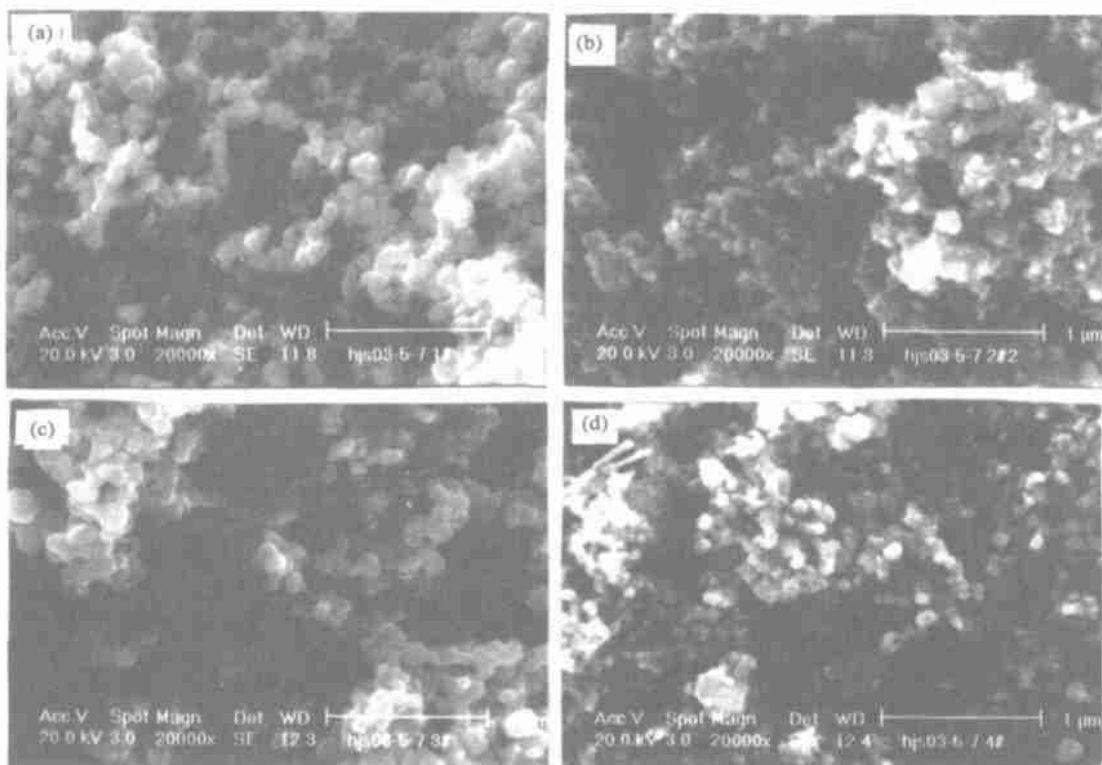


图3 4种试样的微观形貌(SEM)

(a)1号试样 (b)2号试样 (c)3号试样 (d)4号试样

量的液体(有机溶剂和水),在凝胶蒸发之初,其体积的缩小等于蒸发出的液体的体积,没有出现气液界面,故也就不会有毛细作用.随着液体的不断蒸发,凝胶中出现孔隙,在孔隙中形成大量的弯月液面,于是毛细收缩作用将颗粒压向一起^[3].

通过范德瓦耳斯力等将异质材料吸附在纳米微粒的表面,可防止纳米微粒团聚,一般采用表面活性剂对无机纳米微粒表面的修饰就是属于这一类方法.表面活性剂吸附在粒子表面,形成微胞状态,由于活性剂的存在而产生了粒子间的排斥力,使粒子间不能接触,从而防止团聚的产生.表面活性剂分子中含有两类性质截然不同的官能团,一是极性集团,具有亲水性,另一个是非极性官能团,具有亲油性.无机纳米粒子在水溶液中分散,表面活性剂的非极性的亲油基吸附到微粒表面,而极性的亲水集团与水相溶,这就达到了无机纳米粒子在水中分散性好的目的.反之,在非极性的油性溶液中分散纳米粒子,表面活性剂的极性官能团吸附到纳米微粒表面,而非极性的官能团与油性介质相溶合^[11].

3 结论

1) 采用 KBH_4 液相还原 CuSO_4 , 并加入 KOH 、络合剂 EDTA 和分散剂 PVP , 可以制得纳米级的纯净的铜粉, 通过调整反应物的浓度, 可以消除 Cu_2O 等杂质.

2) KBH_4 液相还原 CuSO_4 制备的纳米铜粉的粒度为 $30 \sim 50 \text{ nm}$, 平均晶粒度为 $17 \sim 21 \text{ nm}$, 粉末基本为类球状, 局部存在一定程度的链状团聚, 加入适量的分散剂 PVP 有助于粉末的分散.

参考文献:

- [1]黄钧声,任山. 纳米铜粉研制进展[J]. 材料科学与工程,2001,19(2):76.
- [2]黄钧声,任山,谢成文. 化学还原法制备纳米铜粉的研究[J]. 材料科学与工程学报,2003,21(1):57.
- [3]杨咏来,宁桂铃,吕秉玲. 液相法制备纳米粉体时防团聚方法概述[J]. 材料导报,1998,12(2):11.
- [4]王相田,胡黎明,顾达,等. 超细颗粒分散过程分析[J]. 化学通报,1995,(5):13.
- [5]张虹,白书欣,赵恂. 化学还原法制备纳米铜粉[J]. 机械工程材料,1998,22(3):33.
- [6]A Sinha,S K Das,T V V Kumar, et al. Synthesis of Nanosized Copper Powder by an Aqueous Route [J].J. of Materials Synthesis and Processing,1999,7(6):373.
- [7]中国化工产品大全编写组. 中国化工产品大全[M]. 北京:化学工业出版社. 1994. Bc048.
- [8]尹敬执,申泮文. 基础无机化学(下册)[M]. 北京:人民教育出版社. 1980. 561-565.
- [9]张祥麟. 无机化学(下册)[M]. 湖南:湖南教育出版社. 1983. 220.
- [10]赵泓,管毓凤,朱兵,等. 普通化学[M]. 上海:华东师范大学出版社. 1992. 209.
- [11]牟季美,张立德. 纳米材料与纳米结构[M]. 北京:科学出版社. 2001. 140.

Effects of Dispersing Agent on the Nanocrystalline Copper Powders Prepared by Reduction in Aqueous Solution

HUANG Jun-sheng¹, REN Shan², CAI Jun-wei¹

(1. Faculty of Material and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510643, China;

2. Department of Physics, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: The nanocrystalline pure copper powders are prepared by using KBH_4 , CuSO_4 , KOH , EDTA and PVP by reduction in aqueous solution. The impurity such as Cu_2O can be removed by adjusting the content of reactant. The effect of dispersing agent PVP on the purities of copper powders is studied. The result shows that dispersing agent PVP is benefit to the disperse of powders.

Key words: nanocrystalline copper powder; reduction in aqueous solution; dispersing agent