

铜溶胶的制备

陈永奋 赵斌*

(华东理工大学化学系, 上海 200237)

杨海

(上海橡胶制品研究所, 上海 200052)

本文探讨了铜溶胶的制备条件如保护剂、还原剂、铜盐的种类及用量、反应温度对铜溶胶稳定性的影响。实验结果表明, 在适当的条件下, 在空气中可以制得稳定存在的铜溶胶, 其在密闭条件下可保存 18 个月不被氧化, 溶胶中铜粒子的平均粒径在 43~174nm 的范围。

关键词: 铜 溶胶 制备 稳定性

前 言

金属胶体的研究开始于本世纪三十年代, 贵金属 Pd、Rh、Ag、Au、Pt 等溶胶已有较多的研究报道。它们主要用作催化剂, 如对不饱和烯烃加氢等反应比传统的附载型金属粉末作催化剂有高活性和选择性^[1,2]。对非贵金属的铜溶胶的研究是在八十年代初期才开始的^[3]。因为铜的化学性质较 Au、Ag 等贵金属活泼, 粒子超微化后, 易被空气中氧气氧化而不稳定。因此在国外文献报道中^[3,4], 都是在高纯氮气保护下制备和保存、应用的。这不但对制备的设备要求较高, 增加成本, 也不利于铜溶胶的实际应用。本研究主要探讨铜溶胶的制备条件对其稳定性的影响。这里的稳定性还含有铜溶胶的抗氧化性能。我们在空气中成功地制备了稳定的铜溶胶, 在密闭条件下可保存 18 个月不被氧化, 为其应用创造条件。

实 验 部 分

一、化学试剂

五水硫酸铜(上海振兴试剂厂), 二水氯化铜(上海试剂四厂), 三水硝酸铜(广州化学试剂厂), 一水醋酸铜(上海试剂一厂), 水合肼 $N_2H_4 \cdot H_2O$ (宜兴化学试剂三厂), 硼氢化钠(进口), 甲醛(上海太平洋化工(集团)公司), EDTA 二钠盐(苏州金城试剂厂)聚乙烯吡咯烷酮 K-30BASF 进口分装(上海试剂站分装厂), 乙基纤维素(3600 C.P. 湖北祥泰纤维素有限公司), 聚乙烯醇聚合度 1750, 无水乙醇(伊嘉利公司), 甲醇(上海振兴化工厂), 氢氧化钠(上海试剂四分厂)。

以上试剂未标明纯度的均属 A. R 级。

二、铜溶胶的制备

铜溶胶的制备是采用一定量(详细数据见结果与讨论部分)的保护剂, 用可溶性铜盐, 配制水溶液, 在 80℃ 下保温一小时后, 冷却至室温, 滴加一定量的还原剂(各实验均控制反应溶液总

收稿日期: 1994-12-13.

* 通讯联系人。

第一作者: 陈永奋, 男, 28 岁, 硕士(研究方向是金属溶胶及其超细粉末的制备及应用)。

体积为 50ml), 缓慢升高温度, 并加速搅拌, 可制得铜溶胶。实验中探讨了: 保护剂聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、聚乙烯醇(PVA)、乙基纤维素(EC)、EDTA 二钠盐及保护剂 PVP 用量; 还原剂水合肼(N₂H₄·H₂O)、硼氢化钠、甲醛、乙醇、甲醇以及水合肼、硼氢化钠的用量; 铜盐的阴离子及铜盐用量及反应温度对铜溶胶稳定性的影响。

三、铜溶胶中铜粒子粒径及其分布测定

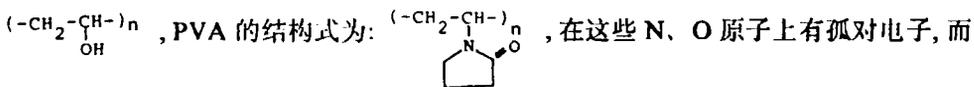
用 BI-90PARTICLE SIZER 激光粒度扫描仪(美国布鲁克-海文公司制)测定了用水合肼作还原剂时制得的铜溶胶的粒子的平均粒径大小及粒径分布。

结 果 与 讨 论

以下就铜溶胶的制备条件来分别讨论对其稳定性的影响。

一、保护剂的种类

当用 PVP、PVA、EC 为保护剂时, 都可以制得铜溶胶, 并在空气中稳定存在。不加保护剂或使用 EDTA 二钠盐、聚氧乙烯等作保护剂时, 都产生铜的沉淀(参见表 1)。从 PVP、PVA、EC 的分子结构来看, 它们分子的侧链上都有 N 或 O 原子存在。如 PVP 的结构式为:



Cu²⁺ 离子的外层电子排布式为 3d⁹4s⁰, 具有空轨道。当高分子保护剂 PVP、PVA、EC 和 Cu²⁺ 离子在 80℃ 下保温一小时时, 就可形成配合物, 再添加还原剂时, Cu²⁺ 离子被还原成 Cu 原子并形成铜原子簇。这时它与高分子保护剂主要依赖疏水基相互结合。由于这些水溶性的高分子的保护作用, 阻止了铜原子簇的进一步聚集。从而使铜粒子高度分散呈溶胶^[1,4]。而 EDTA 二钠盐由于不具备上述高分子的性能, 不能阻止铜粒子间的聚集。故产生了铜沉淀。不加保护剂时, 铜原子簇迅速聚集成大颗粒沉淀下来。此外聚氧乙烯和 β-环糊精分子中虽有 O 原子, 但都位于高分子的主链上, 它和铜的配位作用受到其他原子空间位阻的影响, 铜粒子不能有效地被高分子基团所覆盖, 也容易产生沉淀, 得不到稳定的铜溶胶。从表 1 中看出高分子保护剂的选择对制备稳定的铜溶胶是很重要的。

表 1 不同的保护剂对铜溶胶稳定性的影响

Table 1 Influence of Different Protective Agent on the Stability of Copper Sol

protective agent (g)	CuSO ₄ (mmol)	reducing agent (mmol)	colour	stability
PVP(1.5)	0.15	N ₂ H ₄ ·H ₂ O 1.7	purplish red	stable
PVA(0.75)	0.15	N ₂ H ₄ ·H ₂ O 1.7	purplish red	stable
EC(0.5)	0.15	N ₂ H ₄ ·H ₂ O 1.7	purplish red	stable
edctate(2.0)	0.15	N ₂ H ₄ ·H ₂ O 1.7		precipitate
polyoxyethylene	0.15	NaBH ₄ 0.02		precipitate
β-cyclodextrin	0.15	NaBH ₄ 0.02		precipitate
without protective agent	0.15	N ₂ H ₄ ·H ₂ O 0.02		precipitate

二、保护剂 PVP 的用量

选择了保护性能好的 PVP 进行了其用量对铜溶胶稳定性的影响实验, 结果参见表 2。当 PVP 用量小于 0.5g 时, 所制得的铜溶胶不能稳定存在, 当 PVP 用量在 0.5g-2.0g 时, 均可得到稳定的铜溶胶。PVP 量的增加不仅可以阻止铜粒子的聚集, 而且还一定程度上阻止了空气对铜的氧化作用, 可增强其稳定性。但过多的使用, 又使制备成本提高, 故保护剂的用量要选择适当。

表 2 PVP 用量对铜溶胶稳定性的影响

Table 2 Influence of PVP Quantity on the Stability of Copper Sol

PVP(g)	CuSO ₄ (mmol)	N ₂ H ₄ · H ₂ O(mmol)	colour	stability
0.1	0.106	2.5	brownish red	unstable
0.2	0.106	2.5	brownish red	unstable
0.5	0.106	2.5	purplish red	stable
0.8	0.106	2.5	purplish red	stable
1.2	0.106	2.5	purplish red	stable
2.0	0.106	2.5	purplish red	stable

三、还原剂的种类

在 PVP 保护下, 用水合肼和硼氢化钠作还原剂时, 可得铜溶胶, 用其他几种还原剂(参见表 3)时, 都不能制得稳定的铜溶胶。碱性的甲醇和水的混合液和 CuSO₄ 反应时, 开始时溶液的颜色变为浅的红棕色, 说明有少量的 Cu²⁺ 离子被还原成 Cu⁰, 继续反应时产生了黑色沉淀, 即 Cu⁰ 被空气氧化产生了 CuO 沉淀。

在贵金属溶胶(如 Ag、Pd、Au、Pt 等)的制备时, 用甲醇、乙醇、甲醛等作还原剂都可以得到稳定的溶胶。但铜的电极电位较贵金属的低, $\epsilon_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} = 0.337\text{V} < \epsilon_{\text{Ag}^{+}/\text{Ag}}^{\circ} = 0.7991\text{V} < \epsilon_{\text{Pd}^{2+}/\text{Pd}}^{\circ} = 0.987\text{V} < \epsilon_{\text{Au}^{+}/\text{Au}}^{\circ} = 1.691\text{V}$, 故用上述还原剂就不易被还原。应选择更强的还原剂水合肼或硼氢化钠。

表 3 还原剂的种类对铜溶胶稳定性的影响

Table 3 Influence of Sort of Reducing Agent on the Stability of Copper Sol

PVP(g)	CuSO ₄ (mmol)	reducing agent(mmol)	colour	stability
1.5	0.106	N ₂ H ₄ · H ₂ O 1.7	purplish red	stable
1.5	0.106	NaBH ₄ 0.29	blackish brown	stable
1.5	0.106	HCHO 10.5		unstable
1.5	0.106	CH ₃ CH ₂ OH 5.3		unstable
1.5	0.106	CH ₃ OH · H ₂ O 7.5		unstable

四、还原剂用量

用水合肼作还原剂, 其量在 1.7mmol 以下时, 都得黄色溶液。说明 Cu²⁺ 离子还原为 Cu⁺ 离子(Cu⁺ 离子的化合物为黄色)。当水合肼量为 4.2mmol 时, 还原反应速度加快, 铜粒子迅速聚集成大颗粒并沉淀下来, 使用硼氢化钠作还原剂时, 也得到相似结果(参见表 4), 说明还原剂用量是有限范围的。

表4 还原剂用量对铜溶胶稳定性的影响

Table 4 Influence of Reducing Agent Quantity on the Stability of Copper Sol

PVP(g)	CuSO ₄ (mmol)	reducing agent(mmol)	colour of dispersion	stability
1.0	0.106	N ₂ H ₄ · H ₂ O 0.68	yellow	
1.0	0.106	N ₂ H ₄ · H ₂ O 1.4	purplish red	stable
1.0	0.106	N ₂ H ₄ · H ₂ O 1.7	purplish red	stable
1.0	0.106	N ₂ H ₄ · H ₂ O 2.5	purplish red	stable
1.0	0.106	N ₂ H ₄ · H ₂ O 4.2	brownish red	precipitate
1.0	0.106	NaBH ₄ 0.14	brownish yellow	
1.0	0.106	NaBH ₄ 0.3	blackish brown	stable
1.0	0.106	NaBH ₄ 0.49	black	precipitate

五、铜盐中阴离子种类

分别以 CuSO₄、CuCl₂、Cu(NO₃)₂、Cu(Ac)₂ 为原料,进行铜溶胶的制备,结果参见表 5。用这些铜盐都能制得铜溶胶,但 Cu(NO₃)₂ 作原料时所得铜溶胶很不稳定,紫红色的溶胶逐渐变成浅黄色的溶液即铜粒子氧化成 Cu⁺和 Cu²⁺离子了。因此,制备铜溶胶时,一般选用 CuSO₄ 或 CuCl₂ 作原料,而不用 Cu(NO₃)₂。

表5 铜盐中阴离子对铜溶胶稳定性的影响

Table 5 Influence of Sort of Copper Salt on the Stability of Copper Sol

PVP(g)	copper salt(mmol)	N ₂ H ₄ · H ₂ O(mmol)	colour of dispersion	stability
1.5	CuSO ₄ 0.106	2.5	purplish red	stable
1.5	CuCl ₂ 0.106	2.5	purplish red	stable
1.5	Cu(NO ₃) ₂ 0.12	2.5	purplish red	unstable
1.5	Cu(AC) ₂ 0.10	2.5	purplish red	stable

表6 铜盐用量对铜溶胶稳定性的影响

Table 6 Influence of Quantity of Copper Salt on the Stability of Copper Sol

PVP(g)	CuSO ₄ (mmol)	N ₂ H ₄ · H ₂ O(mmol)	colour of dispersion	stability
1.5	0.001	2.5	purplish red	unstable
1.5	0.005	2.5	purplish red	unstable
1.5	0.0106	2.5	purplish red	stable
1.5	0.0219	2.5	purplish red	stable
1.5	0.10	2.5	purplish red	stable
1.5	0.211	2.5	purplish red	stable
1.5	0.35	2.5	purplish red	unstable

六、铜盐用量

当溶液总体积(50ml)一定时,铜盐用量多少即关系到铜盐浓度的高低。表6中列出铜盐用量对铜溶胶稳定性的影响。当铜盐用量<0.0106mmol(即浓度低时),所得铜溶胶的铜粒子的平均粒径小,表面活性大,易被空气氧化,即稳定性差,在空气中很快由紫红色褪为无色溶液。当

铜盐用量增加时,在 0.106mmol~0.211mmol 时,所得铜溶胶很稳定。在铜盐用量增大到 0.35mmol 时,因铜粒子的聚集产生沉淀。铜溶胶不能稳定存在。

七、反应温度

以 NaBH_4 作还原剂时,在 20℃~40℃ 的范围内都可以得深紫色的铜胶体分散液。在 60℃~80℃ 的较高温度范围内,由于反应速度加快,易产生黑色 CuO 沉淀。水合肼作还原剂时,仅在 80℃ 时才能制得紫红色的铜溶胶,而在 20℃, 40℃, 60℃ 时,因反应不完全,都只能得到黄色溶液,可见水合肼的还原能力要比硼氢化钠弱。实验结果参见表 7。

表 7 反应温度对铜溶胶稳定性的影响

Table 7 Influence of Reaction Temperature on the Stability of Copper Sol

PVP (g)	CuSO_4 (mmol)	reducing agent (mmol)	temperature (°C)	colour	stability
1.0	0.106	$\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 2.5	20	yellow	-
1.0	0.106	$\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 2.5	40	yellow	-
1.0	0.106	$\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 2.5	60	purplish red	stable
1.0	0.106	$\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 2.5	80	purplish red	stable
1.0	0.106	NaBH_4 0.28	20	blackish purple	stable
1.0	0.106	NaBH_4 0.28	40	blackish purple	stable
1.0	0.106	NaBH_4 0.28	60	black	precipitate
1.0	0.106	NaBH_4 0.28	80	black	precipitate

八、铜溶胶中铜粒子的粒径及粒径分布

铜溶胶中铜粒子的粒径测试结果列于表 8 中。铜粒子粒径与铜盐、保护剂、还原剂的种类及用量都有关系。从表 8 中可以看出:当 CuCl_2 和 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 量不变时,随着保护剂 PVP 用量增加,溶胶中铜粒子的平均粒径减小,反映了高分子的保护功能,可防止铜粒子的聚集长大。此外,当 PVP 用量不变时,增加 CuCl_2 量(水合肼量也相应调整)时,铜溶胶中铜粒子粒径逐渐增大。这是因为反应物浓度增大,反应速度加快,增加了铜粒子之间结合速度,粒径就会增大。表中所列的平均粒径为 43nm 的铜溶胶的粒径分布参见图 1。

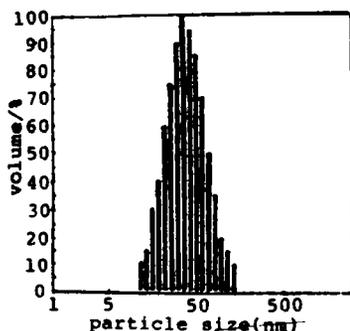


图 1 铜粒子粒径的对数正态分布图

Fig.1 Logarithmic normal distribution of copper particle size

表 8 铜溶胶中铜粒子的平均粒径

Table 8 Average Particle Size of Copper in Colloidal of Copper Sol

PVP(g)	CuCl ₂ (mmol)	N ₂ H ₄ · H ₂ O(ml)	average particle size of copper(nm)
0.75	0.16	0.15	75
1.0	0.16	0.15	68
1.5	0.16	0.15	43
1.5	0.21	0.15	111
1.5	0.30	0.18	166
1.5	0.41	0.25	174

结 论

为防止铜溶胶的氧化,增强其稳定性,在制备过程中要选择好保护剂、还原剂、铜盐的种类和控制它们的量,在适当的反应条件下,可以制备出在空气中稳定存在的铜溶胶。本研究中制备的铜溶胶的铜粒子的平均粒径在 43~174nm 之间。在密闭条件下可保存 18 个月。

参 考 文 献

- [1] 赵 斌, 石油化工, 21(3), 192(1992).
- [2] Hirai, H., *J. Macromol. Sci. Chem.*, A(13), 633(1974).
- [3] Hirai, H., *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 5, 381(1984).
- [4] Hirai, H., Wakabayashi, H. et al, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 59, 367(1984).

PREPARATION OF COPPER SOL

Chen Yongfen Zhao Bin

(Department of Chemistry, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

Yang Hai

(Shanghai Institute of Rubber Products, Shanghai 200052)

The preparation conditions of copper sol such as protective agent, reducing agent, sorts and quantity of copper salt and reaction temperature, and their influences on the stability of copper sol is discussed in this paper. The result shows: Under proper conditions, stable copper sol can be prepared in air. The copper remains in an unoxidized state after 18 months storage in a sealed container. The average particle size is between 43nm and 174nm.

Keywords: copper sol preparation stability