超细核壳铜-银双金属粉的制备

刘志杰 赵 斌* 张宗涛* 胡黎明*

(华东理工大学化学系,上海 200237)

(* 华东理工大学国家超细粉末工程研究中心, 上海 200237)

本文采用置换反应法制备得到了球形、粒径约 50 纳米的核壳铜-银双金属粉末, 经 x 射线衍 射和热重分析测试确定其结构为表面点缀结构和完全包覆结构。并用透射电子显微镜和 x 射线荧 光光谱仪对粉末的形貌和组成进行了测定。

关键词: 铜 银 超细粉末 制备 核-壳

前 言

超细颗粒的特性与其表面的结构和内部结构均有很大关系,根据超细颗粒的特性可以开发其用途。双金属粉末可以改变单一金属粉末的表面和内部结构,往往表现出一些新奇的特性。例如,在重要的工业过程—丙烯腈水化反应中,用 PV P 保护的铜-钯合金分散系作催化剂比 PV P 保护的铜分散系的催化活性高 7 倍^[1,2]。因而,国内外的科学工作者们开始把注意力从单一的金属粉转向双金属粉^[3]。

国外曾有报道^[4,5],将微米级铜粉用置换反应法制得了微米级完全包覆结构的铜-银双金 属粉末。而本研究将纳米级铜粉用置换反应法制备出两种结构:表面点缀结构和完全包覆结构,依然是纳米级(约 50 纳米)的铜-银双金属粉,大大提高了铜粉的抗氧化性能。反应方程式为:

 $Cu + 2Ag^{+} = Cu^{2+} + 2Ag$

这种粉末可以应用于催化剂、导电涂料等领域,由于铜颗粒的表面包裹了一层银,因而可 以提高铜粉的导电性。相对于单一的银粉,又降低了生产的成本,这种粉末有着广阔的应用前 景。

实验部分

一. 超细铜粉的制备

首先,将2克次亚磷酸钠(化学纯)和1.5克明胶溶于60毫升蒸馏水中,所得的溶液加入

* 收稿日期: 1995-02-2&

本研究是由国家超细粉末工程研究中心提供资助,并在该中心开放实验室中进行。

* 通讯联系人。
第一作者: 刘志杰, 男, 24 岁, 在读研究生。以金属超细粉末及金属胶体的制备及应用研究作为科研方向。

到 400 毫升反应器中。随后分别在烧杯中配制 0.625 mol/L 的硫酸铜(化学纯)水溶液和 1.25 mol/L 的次亚磷酸钠水溶液各 100 毫升,并将这三种溶液恒温至 85 。

然后, 在搅拌下, 将硫酸铜溶液和次亚磷酸钠溶液以相同的速度加入到反应器中, 反应 40 分钟结束, 所制得的铜粉用蒸馏水洗涤四次, 并保存在蒸馏水中待用。

二.核壳铜-银双金属粉的制备

取制得的铜粉,补加 0.5%的明胶溶液 100 毫升,在搅拌条件下使铜微粒分散均匀。在常 温下滴加已配好的 0.1 mol/L 银氨溶液(或银的 ED TA 配合溶液)至反应体系中,反应 10 分 钟结束。粉末用蒸馏水洗涤三次,在40 下烘干,得到了铜-银双金属粉末。随银氨溶液(或ED-TA 配合溶液)中硝酸银的加入量不同,得到的铜-银双金属组分含量和结构亦不同。

三. 核壳铜-银双金属粉的性能测试

用JEM -1200EX II 型透射电子显微镜拍摄了粉末的照片观察颗粒的形貌和粒径。

用日本理学Rigaku D/max YB XRD 衍射仪测定了粉末的X 射线衍射图谱。

用上海天平厂制造的 TG 微热量天平测定了粉末的热稳定性和确定铜-银双金属粉末中 完全包裹时的银含量。

用日本理学 R igaku 3080 E3 型 X 射线荧光光谱仪测定了粉末的百分组成。

结果与讨论

从超细铜粉和超细铜-银双金属粉的透射电子显微镜的照片图 1 和图 2 可以看到:铜-银 双金属粉和铜粉在粒径和形貌上是大致相同的,都为约 50 纳米和球形颗粒。



图 1 超细铜粉的透射电镜照片

Fig. 1 TEM picture of ultrafine copper pow der



- 图 2 超细铜-银双金属粉的透射电镜照片
- Fig 2 TEM picture of ultrafine core-shell Cu-A g bin etallic pow der

用置换反应法在铜超细粉末上包裹一层银形成的铜-银双金属粉可能有两种结构: 一种是 铜粉表面的部分铜原子被银取代的结构,称为表面点缀;另一种是铜粉表面完全覆盖,称为完 全包覆结构。图 3 和图 4 是这两种双金属粉末的 XRD 衍射图谱(测试条件为:铜靶,电压:40 kV, 电流: 40 mA, 扫描速率: 4 DEG/m in)。图 3 中衍射峰的 d 值依次为: 2.463, 2.358, 2.248, 2.227, 2.13, 2.086, 2.047, 2.04, 2.204, 1.807, 1.507, 1.442, 1.227。从图 3 中可以看到同时存 在铜和银的特征峰,银:d=2.358(2.359),2.047(2.044),1.442(1.445))和铜:d=2.086 (2.088^{*}), 1.807 (1.808^{*}), 1.277 (1.278^{*}); 图 4 中衍射峰的 a 值依次为: 3.453, 2.61, 2.462, 2.398, 2.356, 2.132, 2.073, 2.041, 1.508, 1.443, 1.276, 1.231, 1.178, 在图中同时存在 银和铜的特征峰,银:d=2.356(2.359^{*}), 2.041(2.047^{*}), 1.443(1.445^{*})和铜: d=2.084 (2.088^{*}),1.276(1.278^{*})。说明在两种粉末中同时含有银和铜,且银和铜的组成是非均相的。 X 衍射图谱还不能区分这两种结构,我们又对粉末进行了热重分析,图 5 中(a)和(b)分别是这 两种粉末的热重分析曲线(测试条件为:量程:1 mg,升温速率:20 /m in,气氛:空气),图5中 (a)的热重曲线表明:粉末的质量随温度的升高先失重后增重:而图 5 中(b)曲线只有失重段。 这两条曲线的不同说明这两种粉末的表面结构是不同的。图 6 是高分子—明胶的热重分析曲 线(测试条件为: 量程: 10 m g, 升温速率: 20 /m in, 气氛: 空气), 其失重段与图 5 中曲线的失 重段相仿。因此,可以说明图5中曲线(a)和(b)的失重段是由于粉末表面吸附的高分子—明胶 所致,图5中曲线(a)的增重段是由于粉末表面有裸露的铜原子存在,当温度升高时,铜原子氧 化变为氧化铜而产生增重,该粉末可以确证为表面点缀结构,对于图 5 中的(b)曲线,由于粉末 表面只有性质非常稳定的银存在,因而不会产生增重,可以确证为完全包覆结构, X 射线荧光 光谱仪测定表面点缀结构的铜-银双金属粉的质量百分组成为:铜42.29%,银57.71%。而完 全包覆结构的铜-银双金属粉的组成为: 铜 5.62%, 银 94.38% (测试条件均为: X 光管电压: 50 kV, 电流: 40 mA)。通过对 50 nm 铜超细粉末为原料制备的不同组分含量的铜-银双金属粉进 行热重分析,当粉末中的银含量达到85%以上时,粉末的热重曲线中不出现增重段.说明该粒 径的铜颗粒表面被银原子完全覆盖。



$5.00 - \frac{10}{12} + \frac{1}{2} + \frac{1}{3} + \frac{1}{6} + \frac{10}{9} + \frac{11}{11} + \frac{13}{12} + \frac{1}{12} + \frac{$

CPS

图 3 表面点缀结构的铜-银双金属粉的 XRD 衍射 图谱

Fig 3 XRD spectra of Cu-A g bin etallic pow der of surface-decorating structure

图 4 完全包覆结构的铜-银双金属粉的 XRD 衍射 图谱

85.00

Fig 4 XRD spectra of Cu-A g bin etallic pow der of full-packaga structure

经以上分析,我们确定了核壳铜-银双金属粉的两种结构:表面点缀结构和完全包覆结构。 可以预言,表面点缀结构的铜-银双金属粉,由于表面同时呈现出两种金属的性质,因而在开发 具有新奇特性的双金属粉末方面具有更广阔的前景。而完全包覆结构的粉末可以代替单一银 粉,尤其是在粒径增大时,这种完全包覆结构的铜-银双金属粉中的银含量将会减少,就有降低 生产成本的优势。



图 5 铜-银双金属粉的热重曲线

Fig. 5 TG curve of Cu-A g bin etallic pow der

- (a) pow der of surface-decorating structure
- (b) pow der of full-package structure



图 6 高分子—明胶的热重曲线

- Fig 6 TG curve of the polymer-gelatin
- 实验结论

1. 通过置换反应, 可以得到与原铜粉粒径大致相同的核壳铜-银双金属粉, 粒径约为 50 纳米并呈球形。

2. 核壳铜-银双金属粉有两种不同的结构: 表面点缀结构和完全包覆结构, 可以通过 XRD 图谱和热重分析曲线证实这两种结构。

3. 以 50 nm 铜超细粉末为原料制备的铜-银双金属粉末中, 当银的含量达到 85% 以上时, 铜颗粒的表面可以被银原子完全覆盖。

我们认为,表面点缀结构的核壳铜-银双金属粉,由于其表面同时具有铜和银两种金属的性质,因而有着更广阔的应用前景,其特性和用途正有待于进一步的开发。

参考文献

[1] Naoki Toshima, Yuan Wang, Chemistry Letters, 1611-1614 (1993).

[2] Hidefum i Hirai, Hidehiko Wakabayashi, Makoto Komiyama, Chenistry Letters, 1047-1053 (1983).

[3] Masafum i Harada, Kiyotaka Asakura, Naoki Toshima, Jpn J. Appl Phys, 32, Suppl 32-2, 451-453 (1993).

[4] JP 平 · 3-2379.

[5] JP 01, 139, 710

PREPARATION OF UL TRAFINE CORE-SHELL Cu-Ag BM ETALL IC POWDERS

L iu Zhijie Zhao B in Zhang Zongtao[#] H u L in ing[#]

(Department of Chenistry, N ational Ultrafine Powder Engineering Research Center, East-China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

Spherical core-shell Cu-A g bin etallic pow der w ith mean diameter about 50nm was prepared by substitutional reaction method The pow ders have surface-decorating and full-package structures, determ ined by XRD and TG analysis A lso, their shapes and compositions were observed and examined respectively by TEM and XRD.

Keywords: copper silver ultrafine powder preparation core-shell