

超细核壳铜-银双金属粉末的抗氧化性能研究

刘志杰 赵斌[✓] 张宗涛¹ 胡黎明¹

(华东理工大学化学系, 上海 200237)

¹ 华东理工大学超细粉末工程研究中心, 上海 200237)

本文采用液相化学还原法分别制备了粒径均为 50 nm 和 1 μm 的超细铜粉末, 采用置换反应法制备得到了与原铜粉粒径和形貌大致相同的核壳铜-银双金属粉末, 用热重仪和 XRD 衍射仪分别测定了铜-银双金属粉末的热重曲线和 XRD 图谱, 研究了粉末的抗氧化性能。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 核壳 双金属粉末 抗氧化性能

0 前言

超细铜粉末有许多特性并应用于催化剂, 导电浆料和电极制造等很多领域, 例如在丙烯腈水化反应中, 铜超微粒子分散胶体作催化剂有很高的催化活性和 100% 的选择性^[1]。但许多新奇特性的开发集中在双金属粉末领域, 例如用 PVP 保护的铜-钯合金分散系作催化剂比 PVP 保护的铜分散系活性高 7 倍^[2]。双金属粉末的制备、性能研究和用途开发成为人们瞩目的课题。

在前文^[3]中, 我们采用置换反应法, 以 50 nm 的铜粉为原料制备了粒径和形貌与原铜粉大致相同的核壳铜-银双金属粉末。而本文分别制备了纳米级(50 nm)和微米级(1 μm)的铜粉, 研究了这两种粉末在空气中的稳定性, 并将这两种粉末分别用置换反应法制备出不同组分含量的铜-银双金属粉末, 进行 TG 和 XRD 分析, 研究了粉末抗氧化性能和确定了以两种粒径铜粉为原料制备的铜-银双金属粉末达到完全包裹时银的含量。

该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, 大大提高了铜粉的抗氧化性能。由于银有良好的导电性, 因而使用铜-银双金属粉末比使用单一铜粉末的导电性有所提高。相对于银粉, 以双金属粉末代替单一贵金属粉末, 可以降低生产的成本。这种粉末有着广阔的应用前景。

1 实验部分

1.1 铜粉的制备

采用液相化学还原法, 以次亚磷酸钠为还原剂, 以明胶作保护剂, 在水溶液中还原硫酸

* 收稿日期: 1995-12-12, 收修改稿日期: 1996-09-15。

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, 25 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。

铜制得粒径约为 50 μm 的铜粉。详细制备工艺参见参考文献^[3]。

微米级铜粉的制备方法是:

在反应器中配制抗坏血酸溶液(分析纯)和明胶(化学纯)混合溶液 100 ml, 其中抗坏血酸浓度为 0.6 mol/L, 明胶浓度为 0~5% (质量百分浓度), 用 6.0 mol/L 氢氧化钠(化学纯)调节 pH=14, 并将该溶液恒温至 85 $^{\circ}\text{C}$ 。

在另一容器中配制 0.5 mol/L 的硫酸铜(化学纯)溶液 100 ml, 然后, 在搅拌下将硫酸铜溶液加入至反应器中, 反应 40 min 结束。将所得铜粉用去离子水洗涤 4 次, 在 40 $^{\circ}\text{C}$ 温度下烘干, 即得粒径约为 1 μm 的铜粉。

1.2 核壳铜-银双金属粉末的制备

采用置换反应法, 将银氨配合物溶液(或 EDTA 配合物溶液)加入至铜粉的分散体系中, 在铜颗粒表面发生置换反应形成核壳铜-银双金属粉末。详细制备工艺参见参考文献^[3]。

1.3 粉末的性能测试

用 JEM-1200EX I 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 γ BXR 衍射仪测定了粉末 XRD 图谱(测试条件: 电压: 40 kV, 电流: 40 mA, 扫描速率: 4DEG/min); 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完全包裹时的银含量(量程: 1 mg, 升温速率: 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 气氛: 空气); 用日本理学 Rigaku 3080 E3 型 X 射线荧光光谱仪测定了粉末的组成(X 光管电压: 50 kV, 电流: 40 mA)。

2 结果与讨论

2.1 铜粉末在空气中的稳定性

制备的纳米级铜粉的单个粒子粒径约为 50 nm, 形貌呈球形^[3]。图 1 中(a)是用 BI-90 激光散射粒度仪测定的该粉末粒径分布图, 粉末中间团聚体尺寸为 375 nm。将该粉末在常温下晾干, 粉末颜色由深紫红色变为土褐色。测定其 XRD 衍射图谱(图 2 中曲线 a), 图中衍射峰 d 值依次为: 3.021, 2.466, 2.134, 2.086, 1.807, 1.742, 1.509, 1.287, 1.278。从图上可以看出: 存在氧化亚铜的特征峰 $d=3.021(3.020^{\circ})$, $2.466(2.465^{\circ})$, $2.134(2.135^{\circ})$, $1.742(1.743^{\circ})$, $1.509(1.51^{\circ})$ 和铜的特征峰 $d=2.086(2.088^{\circ})$, $1.807(1.808^{\circ})$, $1.278(1.278^{\circ})$, 说明在常温下 50 nm 铜粉在空气中不能够稳定存在。图 2 中曲线 b 是该粉末存放一年后的 XRD 图谱, 其形状与曲线 a 完全一致, 说明粉末表面的铜原子被空气中的氧氧化为氧化亚铜, 没有进一步向内层氧化。因此, 如何解决纳米级铜粉的表面氧化问题是开发其应用的关键问题。

以抗坏血酸为还原剂制备的粒径约为 1 μm 的铜粉的形貌和粒子大小参见图 3, 图 1 中(b)是用 BI-90 激光散射粒度仪测定的该粉末粒径分布图, 中间团聚体为 1.042 μm 。图 4 是该粉末烘干后测定的 XRD 图谱, 图中各衍射峰的 d 值依次为 2.464, 2.039, 2.144, 2.132, 2.086, 2.047, 1.807, 1.277, 1.089, 1.043。图中含有铜的特征峰: $d=2.086(2.088^{\circ})$, $1.807(1.808^{\circ})$, $1.089(1.090^{\circ})$, $1.043(1.0436^{\circ})$ 。与图 2 相比氧化亚铜的特征峰很弱了, 说明反应得到的 1 μm 紫红色铜粉在常温下比 50 nm 的铜粉相对稳定得多。

• 括号中的数字为文献标准卡片值

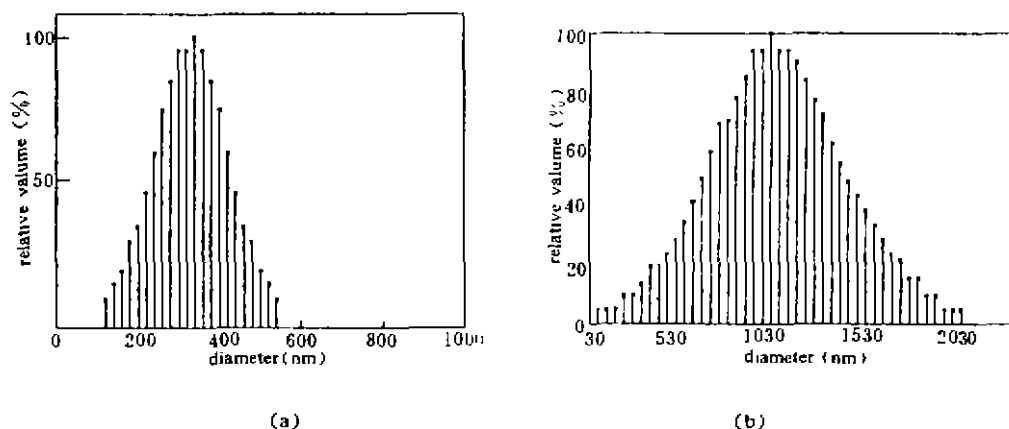


图 1 铜超细粉末的粒径分布图

Fig. 1 Particle size distribution of ultrafine copper powders

(a) nanometre-sized copper powder (b) micrometre-sized copper powder

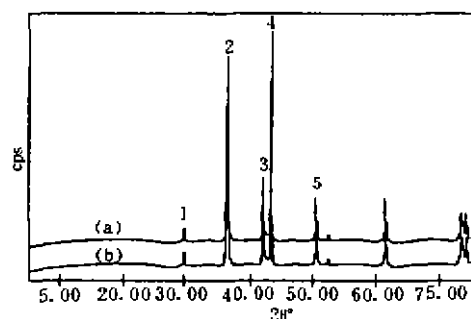


图 2 常温干燥后纳米级铜粉 XRD 图谱

Fig. 2 XRD spectra of nanometre-sized copper powder after drying at air temperature

(a) new-generated 50 nm copper powder

(b) 50 nm copper powder stored for 1 year in the air



图 3 1 μm 铜粉透射电镜照片

Fig. 3 TEM picture of 1 μm copper powder

2.2 纳米级铜-银双金属粉末的抗氧化性能

由于银的性质比铜稳定得多,因而在铜粉表面包裹银是一种有效的防止铜颗粒氧化的方法。

从干燥后不同组分含量的铜-银双金属粉末的 XRD 图谱可以研究其在空气中的稳定性(参见表 1),从实验结果中可得出如下结论:当铜-银双金属粉末中的银含量达到 22% 时,可以防止纳米级铜颗粒的氧化;当银含量低于 16% 时,银在 50 nm 铜颗粒表面的包裹不足以防止其氧化。图 5 是银含量为 22% 的铜-银双金属粉末的 XRD 图谱,图中各衍射峰 d 值依次为: 2.422, 2.391, 2.358, 2.336, 2.32, 2.087, 1.807, 1.278。从图上可以看出,存在铜的特征峰: $d=2.087(2.088^\circ)$ 、 $1.807(1.808^\circ)$ 、 $1.278(1.278^\circ)$ 和银的特征峰 $d=2.258(2.359^\circ)$ 、

而不存在氧化铜或氧化亚铜的特征峰,说明在纳米级铜粉表面包裹少量的银原子即可达到防氧化的目的。图6是银含量为16%的双金属粉末的XRD图谱,图中各衍射峰的 d 值依次为:3.867,3.007,2.799,2.683,2.465,2.130,2.086,1.807,1.506,1.277。在图上同时存在着铜和氧化亚铜的特征峰,铜: $d=2.086(2.088^\circ)$,1.807(1.808 $^\circ$),1.277(1.278 $^\circ$);氧化亚铜:($d=2.465(2.465^\circ)$,2.130(2.135 $^\circ$),1.506(1.510 $^\circ$)。这说明在该粉末的银含量(16%)下,银原子在铜颗粒表面的包裹不足以防止纳米级铜粉的氧化。

我们又测定了不同银含量的铜-银双金属粉末的热重曲线,当温度升高到一定值时,若颗粒表面存在着铜原子,则铜原子会被空气中的氧氧化变成氧化铜,在热重曲线上产生增重现象。铜原子开始氧化时的温度,即热重曲线开始上升时的温度,称为氧化温度。图7中曲线(a)是纳米级铜-银双金属粉末的氧化温度同粉末中银含量的关系图(粉末的组分含量是用X射线荧光光谱仪测定的),从图中可以看出,粉末的氧化温度随着粉末中银含量的增加而上升。

表1 常温下不同组分含量50 nm粒径的铜-银双金属粉末在空气中的稳定性

Table 1 Stability of 50 nm Cu-Ag Bimetallic Powders in the Air with Different Compositions under Normal Condition

powder size(nm)	content of silver(%)	oxidized or not [*]	stable or not
50	85	not	stable
50	58.1	not	stable
50	42.5	not	stable
50	29.2	not	stable
50	22	not	stable
50	16	oxidized	not

^{*} form the study of XRD analysis

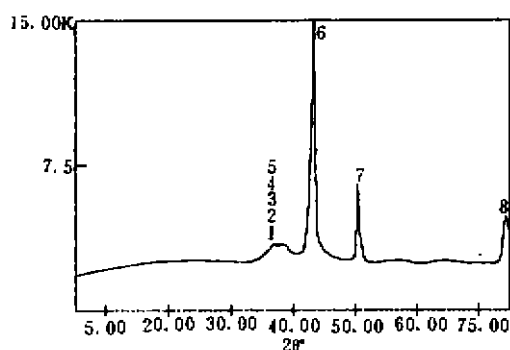


图5 银含量为22%的铜-银双金属粉末的XRD图谱

Fig. 5 XRD spectra of Cu-Ag bimetallic powder contains 22% Ag

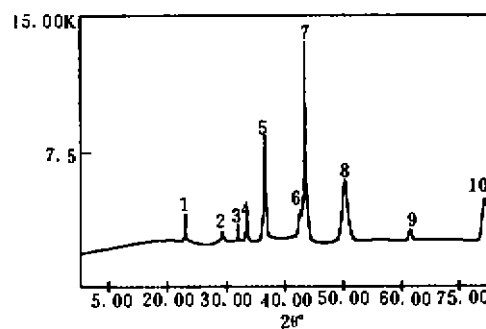


图6 银含量为16%的铜-银双金属粉末的XRD图谱

Fig. 6 XRD spectra of Cu-Ag bimetallic powder contains 16% Ag

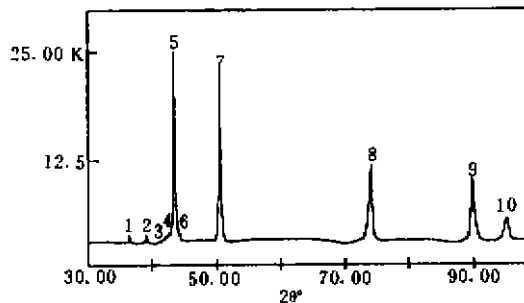


图4 1 μm铜粉末XRD图谱

Fig. 4 XRD spectra of 1 μm copper powder

如果铜-银双金属粉末的表面完全被银原子包裹时,在热重曲线上无增重段^[3]。实验测定,当银含量达到85%(铜含量15%)时,在热重曲线上无增重段,说明在该粒径(50 nm)下,银在铜颗粒表面达到完全包裹时的银含量为85%。

2.3 微米级铜-银双金属粉末的抗氧化性能

图7中曲线(b)是微米级铜-银双金属粉末的氧化温度同粉末中银含量的关系图,从图中可以看出,粉末的氧化温度随着粉末中银含量的增加而上升。实验测定,当银含量达到60%时,在热重曲线上无增重段,说明在该粒径(1 μm)下,银在铜颗粒表面达到完全包裹时的银含量为60%。

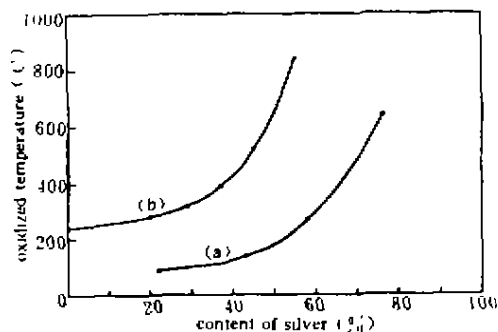


图7 铜-银双金属粉末氧化温度与银含量之间关系曲线

Fig. 7 Relationship between oxidizing temperature and compositions of Ag in Cu-Ag bimetallic powder (a) powder about 50 nm (b) powder about 1 μm

3 实验结论

1 采用液相化学还原法分别制备了粒径为50 nm和1 μm 的超细铜粉,经XRD图谱证实,纳米级铜粉末暴露在空气中会被空气中的氢氧化变成氧化亚铜,而微米级铜粉在空气中相对稳定。

2 采用置换反应法可以在铜颗粒的表面包裹一层银,形成铜-银双金属粉。实验测定,以50 nm铜颗粒为原料制备的铜-银双金属粉,当银含量达到85%时,颗粒表面完全被银包裹;以1 μm 的超细铜粉为原料制备的铜-银双金属粉,达到完全包裹时的银含量为60%。

3 对于纳米级的铜-银双金属粉末,当银的含量为22%~85%时,粉末为表面点缀结构,这种粉末在常温下有一定的抗氧化性能,但粉末都有一定的氧化温度,粉末中银的含量越大,粉末的氧化温度越高。当银含量达到85%以上时,在所测试的800 $^{\circ}\text{C}$ 温度范围内不发生氧化。当银含量小于16%时,银原子在铜颗粒表面的包裹不能防止其常温下在空气中的氧化。

参 考 文 献

- [1] Hideo, Hirai; Hidehiko, Wakabayashi; Makoto, Komiyama *Chemistry Letters*, 1983, 1047-1053.
- [2] Naoki, Toshima; Wang, Yuan *Chemistry Letters*, 1993, 1611-1614.
- [3] 刘志杰、赵斌、胡黎明等,无机化学学报,1998,12,30.

OXIDATION RESISTANCE OF ULTRAFINE Cu-Ag BIMETALLIC POWDERS

Liu Zhijie Zhao Bin Zhang Zongtao¹ Hu Liming¹*(Department of Chemistry, ¹National Ultrafine Powder Engineering Research Center,**East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)*

Ultrafine copper powders with mean diameter about 50 nm and 1 μm were prepared by chemical reduction method in aqueous solutions. Cu-Ag bimetallic powders which were similar to the copper powders, were prepared by substitutional reaction method. Oxidation resistance of the powders was studied through XRD and TG analysis. Also, their shapes and compositions were observed and examined respectively by TEM and XRD.

Keywords: copper silver core-shell bimetallic powder oxidation resistance