



柠檬酸溶胶-凝胶法制备纳米铜

李双明, 刘 慧, 于三三, 李文秀

(沈阳化工大学 化学工程学院, 辽宁 沈阳 110142)

摘要:以硝酸铜、柠檬酸和氨水为原料,利用柠檬酸溶胶-凝胶法制备含铜凝胶,在氮气气氛下将干凝胶煅烧得到纳米铜粉,探讨成胶反应温度、原料配比、pH 等因素对制备过程的影响,确定最低煅烧温度;采用热重-差热分析和红外光谱分析对柠檬酸溶胶-凝胶法制备纳米铜粉的过程进行分析,利用 X 射线衍射和扫描电镜对实验产物进行结构、形貌表征。结果表明,将柠檬酸与硝酸铜的物质的量比控制为 1:2 时溶解混合,调节 pH 为 7,在 80 ℃下制成凝胶,在 100 ℃下干燥后,250 ℃下煅烧 0.5 h,可制得粒径为 70~90 nm 的球型铜粉;推断干凝胶的结构主要为柠檬酸根与铜离子以双齿配位,以及部分为桥式配位。

关键词:溶胶-凝胶法;纳米铜;柠檬酸

中图分类号:TG146 **文献标志码:**A

文章编号:1008-5548(2013)06-0049-05

Preparation of Copper Nano-particles by Citrate Sol-Gel Process

LI Shuangming, LIU Hui, YU Sansan, LI Wenxiu

(College of Chemical Engineering, Shenyang University of
Chemical Technology, Shenyang 110142, China)

Abstract: Copper nano-particles were synthesized using sol-gel method with copper nitrate, citric acid and ammonia as starting materials. Experimental study of the effects of reaction temperatures, ratios of raw materials and pH values were carried out. TG-DTA was applied to analyze the minimum calcinations temperature of the dry gel. The structure and morphology of the nano-particles were characterized by XRD and SEM. The results show that the optimal conditions are as follows: molar ratio of citric acid and copper nitrate is 1:2, pH value is 7, reaction temperature is 80 ℃, drying temperature is 100 ℃ and calcining temperature is 250 ℃ for 0.5 h. Ball-like copper nano-particles of 70 to 90 nm can be obtained under the above conditions. The structure of dried gel is deduced that citrate acid and copper ion exist mainly in two-tooth complex and partly in bridge complex.

Key words: sol-gel process; copper nano-particles; citrate acid

纳米铜与其宏观金属材料相比,具有低熔点、温度适用范围广、各向同性、低电阻等特殊的理化性质,广泛用于纳米润滑材料、导电材料等领域^[1-4]。此外,纳米铜在有机合成催化领域也具有极大的潜在价值,可作为苯酚氧化^[5]、乙炔聚合^[6]以及乌尔曼^[7]等反应的催化剂。目前主要采用气相蒸气^[8]、等离子体^[9]、机械化学^[10]和化学还原^[11]等方法制备纳米铜材料。溶胶-凝胶法^[12]通常用于制备金属氧化物或金属氧化物-金属材料,已广泛应用于陶瓷、玻璃、橡胶、纳米材料等诸多材料的制备和改进,具有工艺简单,设备低廉,制备的材料组分均匀、纯度较高等特点。Jiang 等^[13]采用溶胶-凝胶法自燃烧制备了纳米金属粒子,如 Co、Ni、Cu 及双金属合金等。本文中以柠檬酸、硝酸铜和氨水为原料,采用溶胶-凝胶法制备纳米铜粒子,采用热重-差热和红外光谱等手段对制备过程进行分析,并对凝胶结构进行推断。

1 实验

1.1 试剂

主要试剂包括:硝酸铜($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$),分析纯,天津市大茂化学试剂厂;柠檬酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$),分析纯,天津市大茂化学试剂厂;浓氨水,分析纯,辽宁省沈阳市新西试剂厂;去离子水。

1.2 实验方法

将硝酸铜、柠檬酸分别溶于去离子水,配成一定浓度的溶液,将硝酸铜溶液置于 50 mL 烧杯中放在恒温油浴锅中加热,将柠檬酸溶液缓慢地滴加到硝酸铜溶液中,并按一定的速度搅拌使溶液充分混合,混合均匀后用浓氨水调节溶液的 pH。加热一定时间后制得湿凝胶,将湿凝胶在烘箱中 100 ℃恒温干燥至转变为干凝胶。将干凝胶研磨成粉后置于坩埚中,在高纯氮气气氛下,自蔓延煅烧 0.5 h,即可制得样品。

采用热重-差热分析仪(6300 型,日本精工株式会社)对样品进行热重-差热分析;采用 X 射线衍射仪(D8 Advance 型,德国 Bruker 公司,扫描范围 2θ 为 $20^\circ \sim 80^\circ$,扫描速度为 $2^\circ/\text{min}$)测试样品的物相组成;采用扫描电子显微镜(JSM-6360LV 型,日本 JEOL 公

收稿日期:2013-04-02,修回日期:2013-05-14。

基金项目:辽宁省博士科研启动基金项目,编号:20111047,20121070;辽宁省高等学校优秀人才支持计划项目,编号:LR2012012, LJQ2012034。

第一作者简介:李双明(1982—),男,博士,讲师,研究方向为过渡金属纳米材料及林产资源加工利用。E-mail:lishuangming1982@126.com。

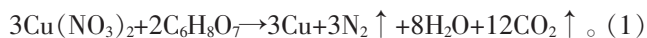
通信作者简介:李文秀(1963—),男,博士,教授,研究方向为新型传质分离技术。E-mail:wxli@syict.edu.cn。

司)测试样品的形貌;采用傅里叶红外光谱仪(NEXUS 470 型,美国热电公司)表征凝胶具有的官能团。

2 结果与讨论

2.1 热重-差热分析

将柠檬酸与硝酸铜的物质的量比为 1:2 所制备的凝胶在 100 ℃ 的恒温干燥箱中干燥,将所得的干凝胶在室温至 550 ℃ 范围的氮气气氛下进行热重(TG)-差热分析(DTA),结果如图 1 所示。可以看出,DTA 曲线在 128 ℃ 时有一个吸热峰,这是干凝胶中化学吸附水的脱除所致;在 170 ℃ 时有一个吸热峰,这是加氨水调节 pH 生成的 NH_4NO_3 分解^[13]产生氨气所致;在 230 ℃ 时有一个吸热峰,可能是干凝胶发生熔融所致,同时对应的 TG 曲线上有失质量发生,该温度与硝酸铜的分解温度一致,可能是溶胶凝胶中存在部分未整合的硝酸铜分解所致。在 230~250 ℃ 之间凝胶开始出现剧烈的放热现象,且其 TG 曲线在此温度段也有明显失质量,原因是干凝胶在该温度范围内发生了自蔓延反应。在硝酸盐与柠檬酸组成的胶体系统中,柠檬酸为还原剂,硝酸盐为氧化剂^[14]。根据推进剂热化学理论^[15],燃烧产物一般为 CO_2 、 H_2O 和 N_2 ,再根据氧化还原反应配比原则,其主要反应为



由式(1)可知,此反应放出的大量的气体。最强的放热峰出现在 248 ℃。温度继续升高,TG 曲线无显著变化,干凝胶反应后剩余的质量分数为 19.58%,略高于理论值 18.46%,这是因为反应产物中含有少量氧化亚铜及残碳。

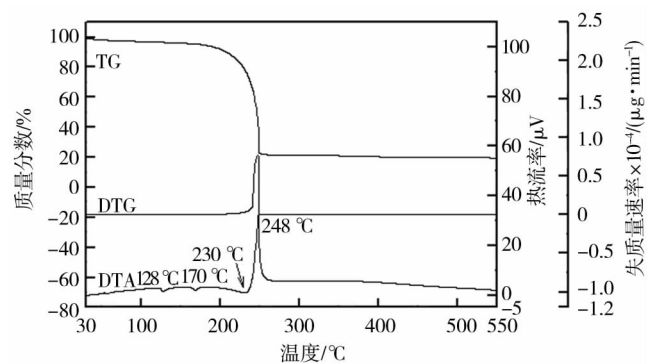
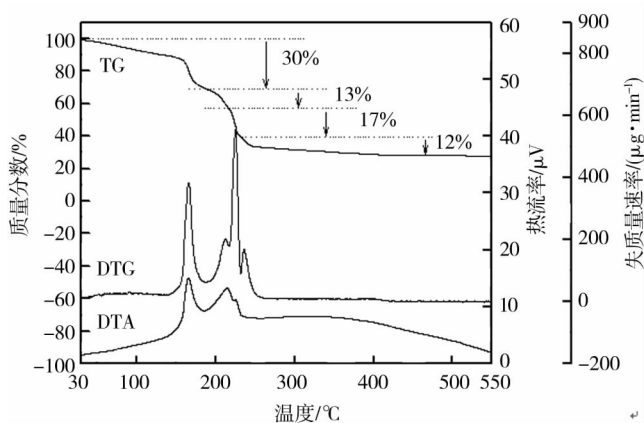


图 1 干凝胶的热重-差热曲线

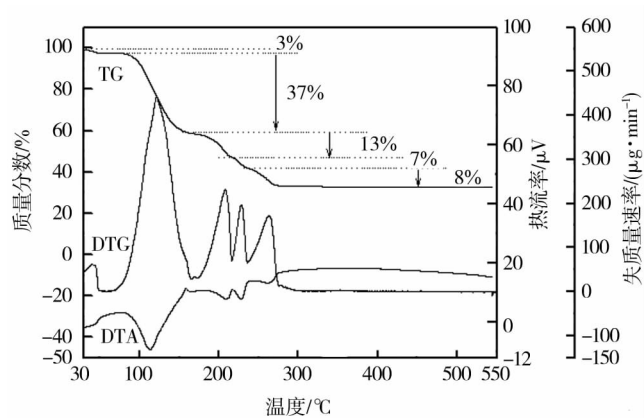
Fig. 1 TG-DTA curves of dry gels

图 2 所示为不同样品的热重-差热曲线。图 2(a) 所示为柠檬酸溶液与硝酸铜溶液混合未调节 pH,在 80 ℃ 油浴下蒸干得到的固体,于氮气气氛下从室温至 550 ℃ 的热重曲线,结合图 2(b)、(c)可知,未调节 pH 时柠檬酸与硝酸铜仅为简单的物理混合,而与 pH 为 7 时的干凝胶的热重-差热曲线(见图 1)相比可知,在加氨水调节 pH 后,柠檬酸根与金属离子形成络合物,表

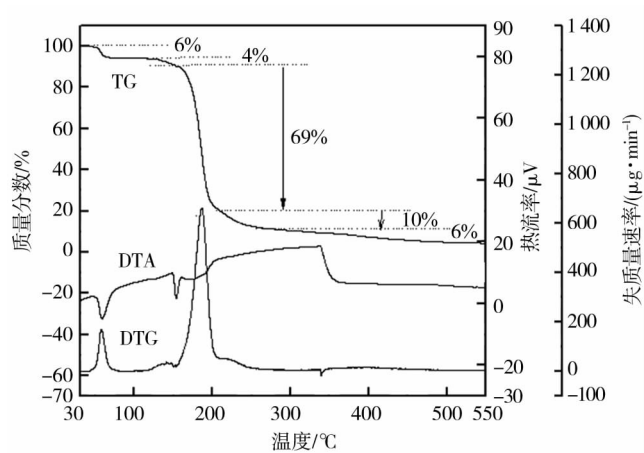
现在热重-差热曲线中仅出现一个大的放热峰及失质量状态。



(a) 柠檬酸与硝酸铜混合物



(b) 硝酸铜



(c) 柠檬酸

图 2 不同样品的热重-差热曲线

Fig. 2 TG-DTA curves of different samples

2.2 红外光谱分析

干凝胶的红外光谱(FTIR)图如图 3 所示。由图可知, 3135 cm^{-1} 处的吸收峰是柠檬酸中多羟基的吸收峰,说明柠檬酸中的羟基未参加与铜的络合。 1563 、 1384 cm^{-1} 处的吸收峰与柠檬酸在 $1700\sim 1760\text{ cm}^{-1}$ 处对应羰基的不对称和对称伸缩振动峰^[16]相比向低波

数移动,说明柠檬酸中羧酸根与铜离子发生了络合。由文献^[17]可知,COO⁻能与金属离子络合形成单、双齿或者桥连的配位结构。

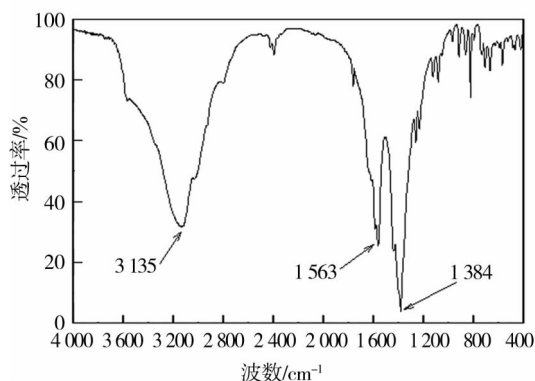


图 3 干凝胶的红外光谱图

Fig. 3 FTIR spectrum of dry gels

羧酸根的配位方式可根据干凝胶 FTIR 谱图中 $\Delta\sigma$ ($\Delta\sigma = \sigma_{as} - \sigma_s$, 其中 σ_{as} 、 σ_s 分别为不对称振动峰、对称振动峰的波数, cm^{-1}) 的数值进行推测^[18-19]。柠檬酸中游离 COO⁻ 的 $\Delta\sigma$ 为 196 cm^{-1} ^[19], 当干凝胶 $\Delta\sigma < 196 \text{ cm}^{-1}$ 时, 说明 COO⁻ 与金属离子的配位方式为双齿结构; 当干凝胶 $\Delta\sigma > 196 \text{ cm}^{-1}$ 时, 则为单齿结构。由图 3 可知, 干凝胶的 $\Delta\sigma = \sigma_{as} - \sigma_s = 1563 - 1384 = 179 \text{ cm}^{-1}$, 小于游离柠檬酸根的 $\Delta\sigma$ 值 196 cm^{-1} , 可认为柠檬酸根主要以双齿配位于 Cu^{2+} , 还有部分可能为桥式配位。其可能的结构式如图 4 所示。

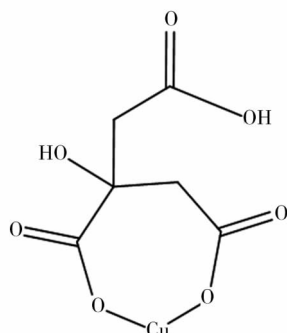
图 4 Cu^{2+} 与柠檬酸根可能形成的结构

Fig. 4 Probable structure of copper citrate

2.3 成胶反应温度对成胶时间的影响

实验发现,成胶反应温度对铜凝胶的生成状态产生较大的影响,图 5 所示为成胶反应温度与时间的关系。可以看出,成胶时间随着反应温度的升高而缩短。当温度低于 $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,蒸发除去水分后,得到的并不是凝胶,而是柠檬酸铜与硝酸铵的混合物。这是由于柠檬酸与金属离子在过低的温度(小于 $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$)条件下难以发生络合,当温度范围控制在 $60 \sim 90 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,柠檬酸能与金属离子之间形成配位。此外,研究发现,当温度进一步控制在 $70 \sim 80 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,不仅能显著缩短成胶时间,而且可以避免过高温度导致的聚集沉淀。

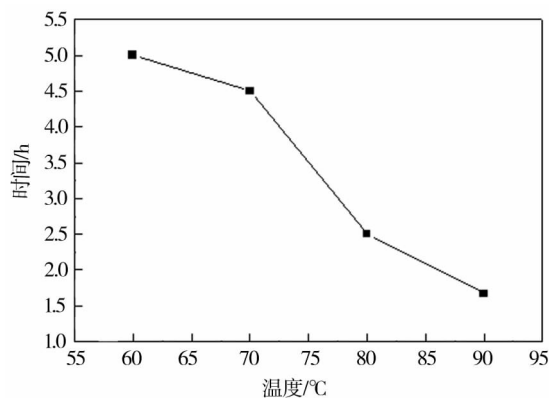


图 5 成胶温度与时间的关系

Fig. 5 Relationship between gelling temperature and time

2.4 原料配比对产物物相组成的影响

图 6 为不同物质的量比的柠檬酸与硝酸铜制备的干凝胶在 $250 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 氮气气氛煅烧 0.5 h 的 X 射线衍射 (XRD) 谱图。由图可知,在物质的量比为 $2:1$ 、 $1.5:1$ 时没有出现铜的特征峰,所得产物的 XRD 谱图显示为非晶化;在物质的量比为 $1:1$ 时仅出现了氧化亚铜的特征峰;物质的量比为 $1:1.5$ 、 $1:2$ 时得到产物的 XRD 谱图显示铜的特征峰,样品为较为纯净的单质铜,但仍含有少量的氧化亚铜,原因可能是在成胶过程中生成了 NH_4NO_3 ^[13], NH_4NO_3 在一定的温度下分解生成 O_2 , 在高温下 O_2 与铜反应生成少量的氧化亚铜。

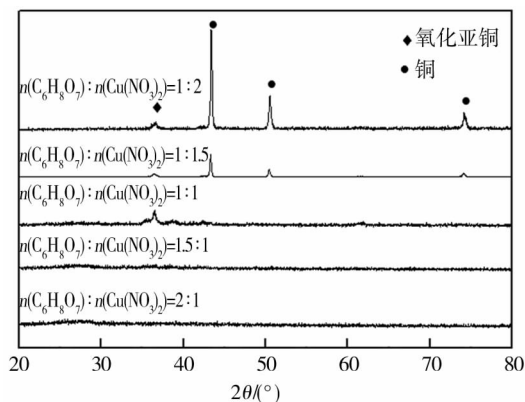
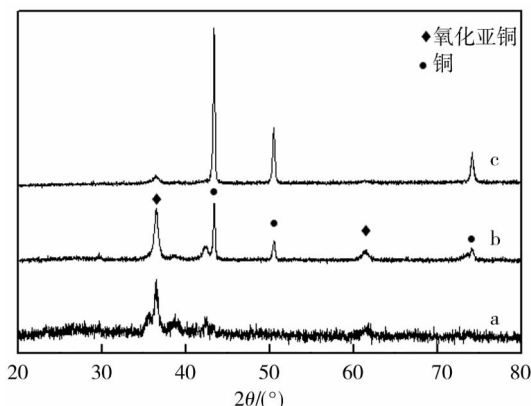


图 6 不同物质的量比的柠檬酸与硝酸铜制备的干凝胶自蔓延燃烧产物的 X 射线衍射谱图

Fig. 6 XRD patterns of self-propagating combustion products of dried gels with distinct mole ratios of citric acid and copper nitrate

为了进一步研究凝胶煅烧中 NO_3^- 的作用,将不同物质的量比的柠檬酸与硝酸铜在 N_2 气氛下煅烧 0.5 h ,并对所得产物进行 X 射线衍射分析,结果如图 7 所示。图中谱线 a、b 为柠檬酸与硝酸铜的物质的量比为 $1:1$,煅烧温度分别为 250 和 $350 \text{ }^{\circ}\text{C}$;谱线 c 为在柠檬酸与硝酸铜物质的量比为 $1:1$ 的条件下,额外加入硝酸使得柠檬酸与硝酸根的物质的量比为 $1:4$,煅烧温度为 $250 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 。由谱线 a 与 b 比较可知,当物质的量比为 $1:1$,在较低温度 ($250 \text{ }^{\circ}\text{C}$) 下煅烧时,难以获得

较好的晶体, 升高温度至 350 °C, XRD 谱图中出现了铜晶体的特征峰; 将 NO_3^- 的量增加至物质的量比为 1:4 时, 在低温下煅烧即可获得结晶良好的产物(如谱线 c 所示)。由此可知, 在凝胶煅烧过程中, NO_3^- 具有强化纳米铜结晶的作用, 增加凝胶中 NO_3^- 的量可以显著降低获得良好结晶所需的煅烧温度, 说明产物形貌由无定形向晶体转变是与温度有关的, 达到一定的温度后才能发生转变。



a— $n(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7):n(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2)=1:1$, 250 °C; b— $n(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7):n(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2)=1:1$, 350 °C; c— $n(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7):n(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2):n(\text{HNO}_3)=1:1:2$, 250 °C。

图 7 无条件下制得干凝胶煅烧产物的 X 射线衍射谱图

Fig. 7 XRD patterns of dried gels under self-propagating combustion at different conditions

在溶胶-凝胶法中, Li 等^[20]认为, 柠檬酸在粉体的煅烧过程中, 相当于一种“燃料”, 充当还原剂, 而硝酸根则充当氧化剂, 通过改变两者的物质的量比就能对反应速率及产物晶体生长进行调控。当硝酸根含量较低时, 柠檬酸与硝酸根燃烧不彻底, 放出的热量少, 达不到晶体生长所需的热量, 使产物出现无定形态, 而且热量不足使有机物中大量的碳残留, 影响产物纯度及性能。当柠檬酸与金属离子的物质的量比为 1:1.5, 所得干凝胶在 250 °C 煅烧产物中虽有铜生成, 但含有大量的未燃烧的碳。综上所述, 结合节省物料和能量的原则, 当柠檬酸与金属离子的物质的量比为 1:2, 自蔓延燃烧产物的衍射峰最强, 结晶度最高, 因此选择柠檬酸与硝酸铜物质的量比为 1:2。

2.5 pH 对产物晶体生长及晶粒径的影响

图 8 为不同 pH 时制备纳米铜粉体的 X 射线衍射谱图。可以看出, 制备粉体中均有 Cu 物相的存在, 但是当 pH 为 7 时 Cu 的衍射峰最尖锐, 说明在 pH 为 7 时结晶程度最好, 利用 Jade5 软件, 根据最强衍射峰的位置和半高宽, 利用 Scherrer 公式计算不同 pH 时制备粉体样品的晶粒粒径, 结果如图 9 所示。由图可知, pH 对纳米铜的晶粒的大小有一定的影响, 原因是溶液 pH 的大小对金属离子与柠檬酸之间的络合程度有显著影响, 酸性环境不利于两者之间的络合; 当 pH

大于 7 时, Cu^{2+} 产生氢氧化铜沉淀, 从而影响产物的结晶及晶粒大小^[21]。考虑到 pH 为 7 时产物的结晶度最好, 其粒径为 57 nm, 因此在实验中调节 pH 为 7。

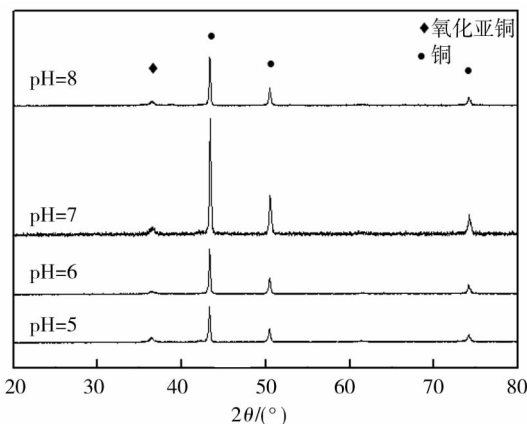


图 8 不同 pH 时制备纳米铜粉体产物的 X 射线衍射谱图

Fig. 8 XRD patterns of obtained Cu nano-particles under different pH values

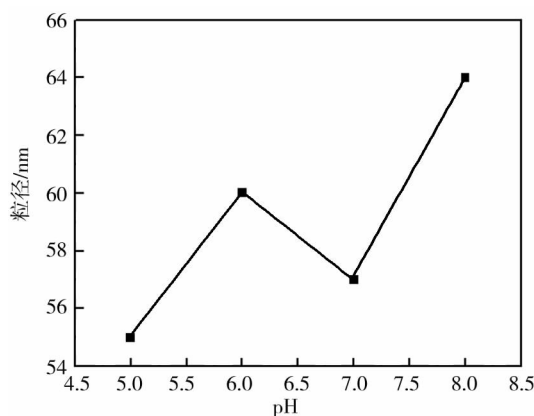


图 9 pH 与纳米铜粉体粒径的关系

Fig. 9 Relationship between particle sizes of Cu nano-particles and pH values

图 10 为干凝胶在 250 °C 氮气气氛下煅烧 0.5 h 后样品的扫描电镜(SEM)图像。可以看出, 纳米铜颗粒呈球形, 粒径为 70~90 nm 左右, 比用 Scherrer 公式

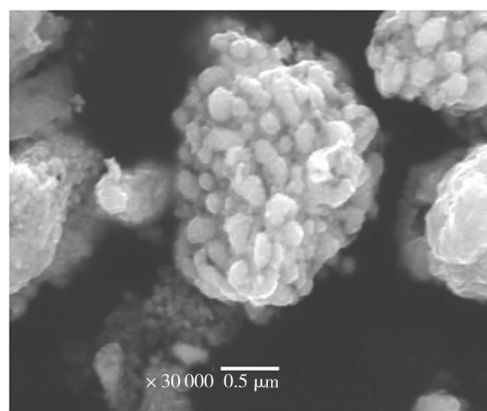


图 10 干凝胶的扫描电镜图像

Fig. 10 SEM images of dried gels

计算出的偏大,且团聚较严重,可能是由在煅烧过程中局部温度过高引起的。

3 结论

1)采用溶胶-凝胶法,在柠檬酸和硝酸铜物质的量比为1:2,温度为80℃,pH为7的条件下制得湿凝胶,湿凝胶于100℃下干燥得到干凝胶,在250℃温度下煅烧干凝胶,并保温0.5h,获得了粒径为70~90nm的纳米铜粒子。

2)干凝胶的红外光谱分析结果表明,柠檬酸根与铜离子之间主要以双齿配位,部分为桥式配位的整合形式。

参考文献(References):

- [1] ZHANG Chunli, ZHANG Shengmao, YU Laigui, et al. Preparation and tribological properties of water-soluble copper-silica nanocomposite as a water-based lubricant additive[J]. Applied Surface Science, 2012, 259: 824-830.
- [2] ZHANG Baosen, XU Binshi, XU Yi, et al. Cu nanoparticles effect on the tribological properties of hydrosilicate powders as lubricant additive for steel-steel contacts[J]. Tribology International, 2011, 44: 878-886.
- [3] 文瑾, 李洁, 刘士军, 等. 表面修饰纳米铜颗粒添加剂的摩擦学性能[J]. 化工学报, 2011, 62 (4): 1157-1161.
- [4] 王鸿显, 王森, 彭振桓, 等. 非水溶剂法制备纳米铜粉[J]. 无机盐工业, 2011, 43 (4): 33-35.
- [5] 彭凯山. 纳米铜催化 C—N 及 C—O 交叉偶联反应研究[D]. 芜湖: 安徽师范大学, 2010.
- [6] LEE I H, KIM H, CHOI T L, et al. Cu-catalyzed multicomponent polymerization to synthesize a library of poly (N-sulfonylamidines)[J]. J Am Chem Soc, 2013, 135 (10): 3760-3763.
- [7] ZHANG Pengfei, YUAN Jiayin, LI Haoran, et al. Mesoporous nitrogen-doped carbon for copper-mediated Ullmann-type C—O/N—S cross-coupling reactions[J]. RSC Adv, 2013, 3: 1890-1895.
- [8] TEMUUJIN J, BARDAKHANOV S P, NOMEV A V, et al. Preparation of copper and silicon-copper powders by a gas evaporation-condensation method[J]. Bulletin of Materials Science, 2009, 32: 543-547.
- [9] 陈西, 张振忠, 赵芳霞, 等. 直流电弧等离子体蒸发法制备超细铜粉研究[J]. 铸造技术, 2011, 32 (4): 527-530.
- [10] 高旭瑞, 王顺兴. 纳米铜的制备与表征[J]. 材料热处理技术, 2011, 40 (24): 73-75.
- [11] ZHANG Qiuli, YANG Zhimao, DING Bingjun, et al. Preparation of copper nanoparticles by chemical reduction method using potassium borohydride[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2010, 20 (Suppl.1): 240-241.
- [12] DUNN BRUCE, ZINK I JEFFREY. Sol-gel chemistry and materials[J]. Am Chem Soc, 2007, 40 (9): 729-729.
- [13] JIANG Yuwen, YANG Shaoguang. Sol-gel autocombustion synthesis of metals and metal alloys[J]. Angew Chem Int Ed, 2009, 48: 1-4.
- [14] 魏妙, 陈沙鸥, 邵清泉, 等. 镓铝石榴石(DAG)粉体的溶胶凝胶法制备工艺研究[J]. 陶瓷学报, 2010, 30 (3): 436-439.
- [15] 姜林文, 刘维良, 武安华. 柠檬酸络合盐燃烧法合成 DyFeO₃ 纳米粉体[J]. 稀有金属材料与工程, 2011, 40 (增刊 1): 463-465.
- [16] YANG Wu, QI Youli, MA Yongjun, et al. Synthesis of Nd₂O₃ nanoparticles by sol-gel auto-combustion and their catalytic esterification activity[J]. Materials Chemistry and Physics, 2004, 84: 52-57.
- [17] NAKAMOTO K. Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds[M]. New York: Wiley, 1987.
- [18] 中本一雄. 无机和配位化合物的红外和拉曼光谱[M]. 黄德如, 汪仁庆, 译. 北京: 化学工业出版社, 1986: 231-244.
- [19] 邵艳群, 唐电. 柠檬酸盐凝胶法制备纳米晶 SnO₂ 的络合过程及其相结构研究[J]. 金属热处理, 2006, 31 (12): 16-18.
- [20] LI J, PAN Y B, CHANG S X, et al. Low temperature synthesis of ultrafine α-alumina powder by a simple aqueous sol-gel process[J]. Ceramics International, 2006, 32: 587-591.
- [21] 贾全利, 冯宁博, 张海军, 等. 柠檬酸溶胶-凝胶法制备纳米 Y₂O₃:Eu³⁺ 粉体[J]. 中国粉体技术, 2007, 13 (2): 5-7.

第七届世界颗粒学大会(WCPT7)将于2014年在北京召开

第七届世界颗粒学大会(The 7th World Congress of Particle Technology,简称WCPT7)将于2014年5月18—22日在北京国际会议中心召开。大会由中国颗粒学会、中国科学院过程工程研究所承办,中国科学院副院长、中国颗粒学会理事长李静海院士担任会议主席。

世界颗粒学大会是由美国、英国、德国、日本、澳大利亚等多国科学家联合发起的世界颗粒学研究及技术领域的学术交流会议,自1990年开始举办,每4年举办一次,分别在欧洲/非洲、亚洲/澳洲、美洲3个地区轮流举办。本次会议为该系列会议首次在中国举办。

本次大会将以大会特邀报告、专题研讨会、分会场报告等多种形式进行交流,并专门安排墙报交流时段。会议将围绕包括颗粒粉体制备的各种物理、化学、机械方法;超微及纳米颗粒的制备工艺、应用技术及其有关的物理、化学问题;流态化现象和流态化技术;粉体处理各单元操作;气溶胶技术及其对环境、天气、气候的影响;颗粒和气溶胶的性能测试和表征等安排15个左右的分会场。

预计本次会议的参会代表将达到1000余人。衷心欢迎广大从事颗粒技术研究的学者、工程技术人员、企业界代表及研究生踊跃投稿,积极参会!