

# 聚乙烯吡咯烷酮对亚微米级铜晶体的形貌控制机制

万兴元, 王一雍, 金 辉, 宁 哲, 邵 品

(辽宁科技大学, 辽宁 鞍山 114051)

**摘 要:** 利用聚乙烯吡咯烷酮(PVP)调控亚微米级铜晶体的形貌, 借助 SEM、XRD 及激光粒度分析仪对铜晶体微观性能进行了表征, 采用 Materials Studio 软件结合 Gibbs-Wulff 定律(晶体生长平衡理论)推测 PVP 分子在 Cu 各晶面的吸附行为及铜晶体的形貌变化规律, 研究表明: 经 PVP 改性后, 铜晶体由截角八面体转变为近球形。PVP 在铜各晶面主要发生化学吸附, 吸附强弱顺序为: (111)>(200)>(220)。PVP 对亚微米级铜晶体的形貌控制机制在于 PVP 与 Cu 形成具有共价性的不稳定配合物, 抑制了(111)、(200)和(220)晶面的生长, 显露了更多的晶面, 导致了 Cu 晶体更趋近于球形。

**关键词:** PVP; Gibbs-Wulff 定律; 化学吸附; 吸附能; 表面能

中图分类号: TF123.2<sup>+3</sup>

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)12-3969-09

超细颗粒是指粒径介于  $10^{-9}$ ~ $10^{-5}$  m 的微小颗粒<sup>[1]</sup>, 包括纳米颗粒和微米颗粒。超细铜粉可以在一定程度上代替贵金属铂和钌<sup>[2]</sup>, 使 CO、NO 催化<sup>[3]</sup>氧化生成 CO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>, 开辟了工业尾气处理的新途径。随着电子工业和大规模集成电路的发展, 由超细铜粉制成的导电浆料起着重要的作用<sup>[4]</sup>, 这种浆料不仅导电性优越, 并且价格低廉, 具有广阔的发展前景。以超细铜粉为原料的一种新型润滑油添加剂<sup>[5]</sup>, 具有优良的抗磨减摩和节能环保功效, 它能使润滑系统故障的汽车继续行驶很长时间, 已逐渐开发并应用于军工<sup>[6]</sup>。超细铜粉凭借其优良的导电性及高效率催化性, 可能带来铜及其合金革命性变化的关键技术, 具有重要的理论意义和实用价值。但是超细铜粉的研究还处于开发阶段, 而其广泛的用途将使其研究具有更好的市场价值和市场前景。

通常采用球磨法、等离子法、水热还原法、电解法等制备超细铜粉<sup>[7]</sup>。水热还原法是指一种在密封的压力容器中, 以水作为溶剂, 粉体经溶解和再结晶的制备材料的方法。在容器中, 溶剂的温度和压力通常高于或趋近其临界值, 与其本身的液态或气态性质不同, 因此水热还原法也被称为高压水热还原法<sup>[8]</sup>。该方法具有加速粒子反应, 实现粒子快速化; 产物晶体发育完整<sup>[9]</sup>; 粒径小且分布均匀; 杂质少, 避免了结构缺陷的引入<sup>[10]</sup>等优点, 是制备超细铜粉的发展趋势。

晶体在溶液中的形貌控制机制较复杂, 晶体一旦离开溶液环境其表面迅速发生变化, 且在溶液中晶面

的变化和界面的反应特性无法直接检测, 形貌控制机制尚不明确<sup>[11]</sup>。因此, 国内外研究者改进经典模型和模拟的手段探讨晶体生长习性。吴争平<sup>[12]</sup>等采用 BFDH 法则模拟了氢氧化铝超晶胞各晶面的生长形貌, 推测氢氧化铝最终可能生长为较薄的片状晶体。Prywer<sup>[13]</sup>等根据晶体生长速率与形态变化差异得出, 晶体的生长速率与晶面间距成正比, 但由于晶体的几何形状具有特殊性, 最大的晶面间距并不一定是形态中最大的晶面。Williams<sup>[14]</sup>等将 BFDH 法则和 AE 模型应用在  $\alpha$ -甘氨酸晶体, 并结合核磁共振(NMR)技术得到晶体的外部形态三维结构图。以上研究从晶体自身特性出发, 探究了晶体的形态变化机理, 但晶体的形貌还与晶体所处的环境压力、温度、组分有关, 环境的变化也可能引起晶体形态的转变。

近年来, 国内外研究者发现, 表面修饰剂和聚合物高分子可以使晶面的生长变慢或停止, 因此可向溶液中添加适量的有机或无机表面修饰剂, 从而得到形状各异的超细铜粉。王尚军<sup>[15]</sup>等提出, 添加微量铁氰化钾(K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>·H<sub>2</sub>O)可降低形核率、稳定生长。Seku<sup>[16]</sup>等通过向溶液添加 PVA(聚乙烯醇)作为保护剂, 控制溶液的 pH 和温度制备出立方体形和近球形铜粉, 结果表明 PVA 在铜表面形成保护层, 不仅改善了铜晶体形貌而且还可以有效地防止铜粉的表面氧化。张琮<sup>[17]</sup>等向溶液中添加 EDTA-2Na 制备不同形状的超细铜粉, 通过 SEM、XRD 等表征证明了 EDTA-2Na 对 Cu

收稿日期: 2018-12-08

基金项目: 国家自然科学基金(51674141); 辽宁省教育厅专项计划(2016TSPY02)

作者简介: 万兴元, 男, 1994 年生, 硕士生, 辽宁科技大学材料与冶金学院, 辽宁 鞍山 114051, 电话: 0412-5929559, E-mail: wanxingyuan2017@163.com

晶体的生长有抑制作用。Wu<sup>[18]</sup>等采用 HMDS(六甲基二硅胺), 令金属粉末与羟基置换, 产生金属-氧基团, TEM 表征证明样品的粒径和微观形貌得到控制。以上研究确定了不同表面修饰剂添加量对铜粉的粒径和微观形貌的影响规律, 但并没有运用相关理论及模型阐述形貌转变机制。

本研究采用高压水热还原法制备超细铜粉, 并采用表面修饰剂 PVP 对超细铜粉进行改性, 运用 Gibbs-Wulff 定律推测 Cu 晶体的形貌并推测转变机制; 模拟了 PVP 的吸附行为并运用酸碱配合理论, 计算分子前线轨道能量, 得出配合键类型。通过 SEM、XRD、粒度分析等表征, 验证模拟结果。所得结果为 Cu 晶体微观形貌的研究提供了有益的理论参考, 较好地解释了球形 Cu 晶体的成因。

## 1 实验

一般的, 在水热法制备粉末材料工艺过程中, 原料或前驱体的形貌决定着终产物的形貌<sup>[19]</sup>, 因此在制备铜晶体的过程中需保证各阶段产物的微观形貌。本实验采用球形的 Cu<sub>2</sub>O 作为制备 Cu 晶体的原料, 以保证 Cu 晶体具有与 Cu<sub>2</sub>O 相似的球形结构。

分别配置 100 mL 浓度为 0.06、0.12 mol/L 的 CuSO<sub>4</sub>、NaOH 溶液, 将 NaOH 溶液缓缓倒入 CuSO<sub>4</sub> 溶液中, 再加入 0.05 mol 葡萄糖粉末。将混合溶液置于 70 °C 水浴锅中, 搅拌速率 500 r/min, 反应 30 min。反应产物经过滤、无水乙醇洗涤 3 次、真空干燥 6 h 后装入试样袋备用。

配制 500 mL 浓度为 0.5 mol/L 的 NaOH 溶液, 将制备的 Cu<sub>2</sub>O 前驱体经研磨后加入 NaOH 溶液, 再加入 0.1 mol 葡萄糖粉末, 均匀混合后将溶液倒入反应釜中, 在 200 °C 下反应 100 min。200 °C 时, 压力表显示釜内压强约为 2 MPa。反应仪器为安徽科睿精密机械制造有限公司 MSZ 型反应釜。

取 1 g 超细铜粉放入质量分数为 37 % 的盐酸中浸泡 10 min, 去除表面的氧化层, 清洗过滤后加入 500 mL 质量分数为 5% 的 PVP 水溶液, 80 °C 水浴恒温处理 60 min, 磁力搅拌速率为 1000 r/min, 反应仪器为 XH-2008DE 型电脑智能温控超声波合成萃取仪。另取相同质量的超细铜粉, 直接加入 500 mL 蒸馏水中, 在相同条件下处理 60 min, 记为空白组。

采用德国卡尔蔡司的 Zeiss-ΣIGMA HD 型场发射扫描电子显微镜(SEM)观察 Cu 粉的微观形貌。采用荷兰帕纳科公司的 X' Pert Powder 型 X 射线衍射仪分析物相结构, 辐射源 Cu Kα (λ=0.154 05 nm), 工作电压 40 kV, 电流 40 mA, 扫描范围(2θ)10°~150°。采用上海雷

磁仪器厂 PHSJ-3F 型实验室 pH 计测量溶液的 pH, 误差为±0.01 pH。采用辽宁丹东百特仪器有限公司的 BT-9300H 型激光粒度分布仪检测改性前后 Cu 粉的粒径。

Cu 晶体数据由无机晶体结构数据库(inorganic crystal structure database, ICSD)获得, Cu 所属空间群为 Fm3m, 晶胞参数为  $a=b=c=0.36150$  nm;  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ 。采用基于 DFT (density functional theory) 理论的 CASTEP (Cambridge serial total energy package) 模块对 Cu 的结构进行优化, 在广义梯度近似(GGA)框架下, 用 PBE 泛函数形式确定交换和相关势。平面波计算的最大截止能量为 440.0 eV 及 3×3×1 的 Monkhorst-Pack 类型的布里渊区  $k$  点取样密度, 计算收敛精度为  $5.0 \times 10^{-6}$  eV/atom, 自洽迭代次数为 300 次, 最大力容限为 0.1 eV/nm, 最大位移公差为  $5.0 \times 10^{-5}$  nm。

分别构建 Cu 及(111)、(200)、(220)面真空 slab 计算模型。为了保证 Z 方向原子层不相互作用, 必须要有足够厚的真空层, 一般认为, 真空厚度为 1 nm 以上能满足要求。本实验真空 slab 的厚度均设为 1.5 nm。以 PVP 作为吸附物, 手工搭建模型后采用分子力学(UFF)方法进行几何结构优化。吸附模拟采用 Materials Studio 软件中的 Adsorption Locator 模块进行, 运用正则系综蒙特卡罗法(GCMC)对 PVP-Cu 体系的构型空间进行采样, 运用模拟退火方法搜索全局最小吸附构象, 最后计算吸附能。

## 2 结果与分析

### 2.1 结构表征

图 1 为前驱体、高压水热还原(以下简称改性前)与 PVP 水热改性(以下简称改性后)产物的 XRD 图谱。可以看出, 图谱中的各特征峰峰型尖锐, 证明前驱体 Cu<sub>2</sub>O 及改性前后的 Cu 晶体具有较高的结晶度, 且图谱中无杂峰, 说明制备的样品纯净度较高。改性前后图谱中只有 Cu 的衍射峰, 主要有(111)、(200)、(220)晶面; 而改性后峰强有明显的变化, 且出现了更多衍射峰。晶体生长平衡理论(Gibbs-Wulff 定律)认为, 晶体具有多面体形态是为了降低总的自由能, 即晶体的总表面能最小, 则相应的形态为晶体的平衡形态<sup>[20]</sup>; 晶体的生长速率与表面能(surface energy,  $E_{sur}$ )成正比; 生长速率慢的晶面, 则在晶体最终形态中显露的面积越大。而各个晶面的表面能取决于晶体内部的结构, 晶面间距( $d_{hkl}$ )与表面能成反比。晶面间距( $d_{hkl}$ )、表面能( $E_{sur}$ )和晶面的法线方向( $hkl$ )生长速率( $R_{hkl}$ )<sup>[21]</sup>的关系为:

$$d_{hkl} \propto \frac{1}{|E_{hkl}^{sur}|} \propto \frac{1}{R_{hkl}} \quad (1)$$

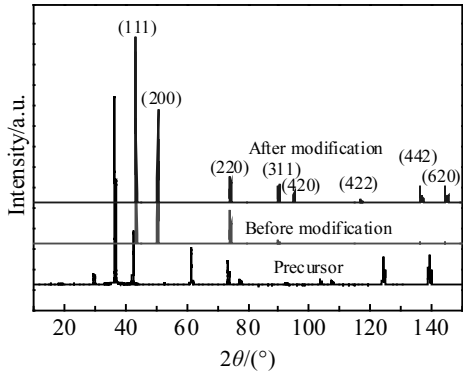


图 1 还原产物的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of reduction products

但表面能一般不能直接计算，因此可通过实验中得到的晶面间距推测 Cu 晶体的晶体形貌变化。晶面间距越大，该晶面的生长速率就越小，XRD 峰越高；生长速率越快，显露的晶面面积越小，或在生长过程中消失不再显露<sup>[22]</sup>。Cu (111)、(200)、(220)对应的晶面间距  $d_{hkl}$  分别为：0.208 71、0.180 75、0.127 81 nm；因此 Cu (111)晶面间距最大，生长速率最慢，峰强最高，符合 Gibbs-Wulff 定律。

XRD 图谱对比可知，改性后 Cu (111)、(200)、(220)的衍射峰明显降低，说明 PVP 的作用较明显，因此可以推测：PVP 抑制了上述 3 个晶面的生长，减小其显露的面积；同时 PVP 也抑制了其余晶面的生长，使晶

体显露的晶面增加。

## 2.2 形貌表征

前驱体及改性前后 Cu 粉颗粒的微观形貌如图 2 所示。前驱体  $\text{Cu}_2\text{O}$  呈较为均匀的球形，表面光滑且颗粒没有棱角（图 2a）。在经历了高压水热还原后，Cu 晶体保留了前驱体  $\text{Cu}_2\text{O}$  的球形结构，但更趋近于多面体形，表面棱角分明，出现了八边形、六边形和长方形的表面。从图中可以明显的观察到粒径增大现象，且溶液的环境为强碱性，因此可以用经典的“溶解-结晶”解释。即， $\text{Cu}_2\text{O}$  在碱溶液及高温的作用下先经历溶解，但  $\text{Cu}_2\text{O}$  的溶解度有限，不能完全溶解。当温度达到还原温度时发生还原，产物 Cu 从溶液中析出，并附着在剩余的  $\text{Cu}_2\text{O}$  颗粒表面，随着时间的推移，Cu 逐渐聚集长大，且  $\text{Cu}_2\text{O}$  不断溶解，最终形成完整的晶体。

改性后，Cu 晶体粒径明显减小，且形状由不规则的截角八面体转变为近球形，表面光滑，没有明显的棱角和表面出现。根据图 2b 与图 2d 的对比可知，Cu 晶体呈不规则多面体形，八面体结构消失，只保留了部分带有棱角的平面，且粒径增大。说明在纯水溶液中，Cu 晶体可自发的聚合长大，细小的颗粒相互靠近结合成为粒径较大的晶体，但晶体之间界限分明，并无共生的固相桥，说明晶体在水中受到静电引力作用逐渐靠近，存在软团聚现象。而图 2c 中，Cu 晶体处于 PVP 溶液中，与图 2d 相比可知，PVP 溶液在一定程度上可以改善 Cu 晶体在水溶液中的团聚现象。这种分散功能还伴随着 Cu 晶体的相貌转变，说明 PVP

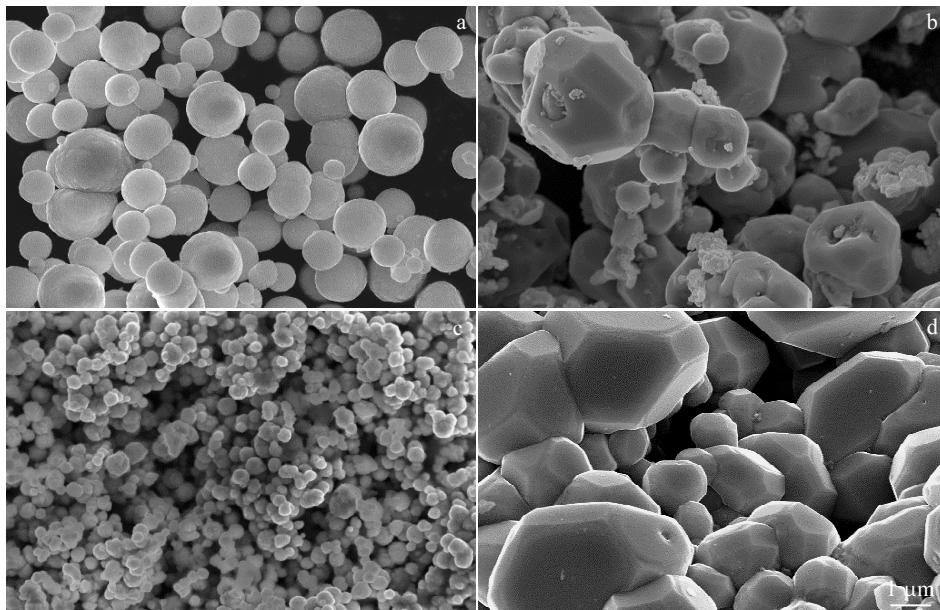


图 2 前驱体及改性前后产物颗粒的微观形貌

Fig.2 Morphologies of precursor  $\text{Cu}_2\text{O}$  (a), product particles before (b) and after (c) modification, and blank group (d)

与 Cu 晶体的表面发生相互作用，减少晶体之间的静电引力，达到分散的效果。但图中的 Cu 晶体依然存在一定的团聚，说明 PVP 的分散功能较弱，主要起到改善形貌的功能，因此对于这种分散功能本文不做详述。

改性前后 Cu 晶体表面的元素如表 1 所示。表面具有 C、O、Au、Na、Al 元素，C 元素主要是基体导电胶的主要组成，Au 元素是为了提高粉末的导电性而进行的喷金操作。O 元素主要是在存储过程中的氧化以及导电胶材料。在实验中并未加入含 Na、Al 元素的物质，可断定 Na、Al 元素为化学试剂的杂质元素。改性前后的 O 含量几乎没变，说明 PVP 改性的过程并不影响 Cu 晶体的纯度。

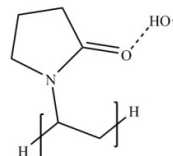
在改性的过程中，进行取样，急冷、清洗、烘干后进行 SEM 分析，以表征改性过程中不同时刻 Cu 晶体的形貌变化，不同时刻 Cu 晶体的微观形貌如图 3 所示。可以看出，PVP 对 Cu 晶体的形貌和粒径的影响是同时发生的。当时间很短时，Cu 晶体表面十分粗糙，相比图 2b，粒径明显减小，表面棱角消失且十分粗糙，并带有大量的孔隙结构。随着时间的增加，表

面孔隙结构消失，粒径逐渐减小，表面逐渐变光滑。当时间达到 40 min 时，形貌与图 2c 相似，几乎没有变化，说明此时 PVP 的作用减弱。

改性前后 Cu 粉颗粒的粒径分布如图 4 所示。改性前后 Cu 晶体的平均粒径分别为 1.84、0.33 μm，证明改性的过程晶体粒径的收缩现象十分明显。通过高斯分布拟合曲线可以发现，粒径范围明显减小，图中 0~0.4 μm 范围内的频度升高，与高斯分布拟合曲线偏差较大，说明大颗粒晶体被侵蚀成为小颗粒晶体，造成了分布不均现象。而空白试验粒径分布明显变宽，平均粒径为 2.05 μm，粒径明显增加，高斯拟合结果证明产物的粒径分布不均，0~0.4 μm 范围内频度明显降低，而 1.5 μm 附近的频度增加，与 SEM 图中的结果一致。

改性前后 Cu 粉的质量分别为 1.0964 和 0.9075 g，质量损失为 17.23%，说明 PVP 与 Cu 可以形成溶于水的物质，在液固分离的过程中造成了质量损失；即 PVP 的吸附行为并不是物理吸附过程，因此可以推测：PVP 与 Cu 可以发生化学吸附，二者形成配合物。

根据文献中的记载<sup>[23]</sup>，PVP 的羰基能与羟基通过氢键发生反应，形成氢键复合物，产物如下：



溶液中并未加入任何具有羟基的化学试剂，但 Cu 晶体表面会存在一些自由羟基，这一结论已被红外光

表 1 改性前后 Cu 晶体表面元素含量

Table 1 Surface element content of Cu crystal before and after modification (ω/%)

| Element | Cu    | C     | O    | Al   | Na   | Au   |
|---------|-------|-------|------|------|------|------|
| Before  | 72.51 | 18.34 | 2.39 | 0.23 | 0.28 | 6.19 |
| After   | 67.92 | 20.49 | 2.88 | 0.24 | 0.37 | 8.10 |

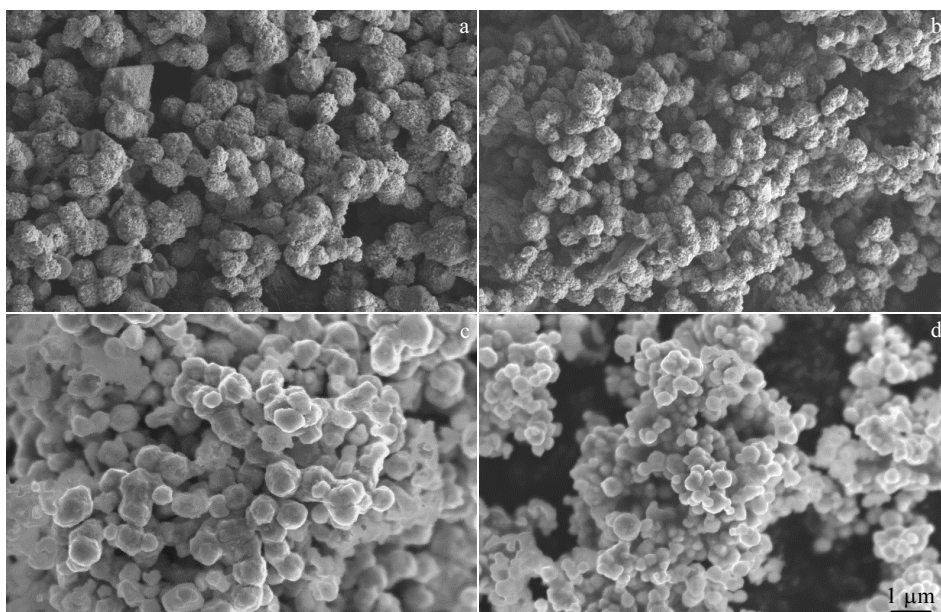


图 3 改性不同时刻 Cu 晶体的微观形貌

Fig.3 Morphologies of Cu particles after modification for different time: (a) 10 min, (b) 20 min, (c) 30 min, and (d) 40 min

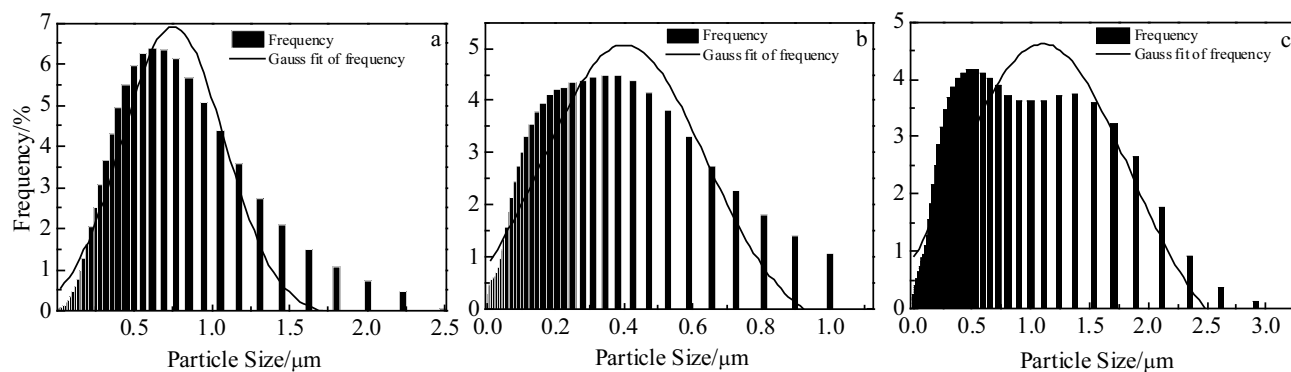
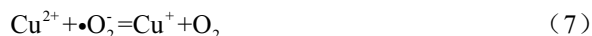


图 4 改性前后 Cu 晶体的粒度分布图

Fig.4 Particle size distribution of Cu crystal before and after modification: (a) before modification, (b) after modification, and (c) blank group

谱所证实。羟基的形成与表面的 O 有关, Cu 晶体表面的羟基形成反应方程式如下<sup>[24]</sup>:



其中,  $\cdot\text{OH}$  和  $\cdot\text{O}_2$  分别代表具有很高活性的自由羟基和带有 1 个负电荷的氧气分子团。由于试验在空气中进行, 没有任何的保护措施, 因此该溶液中富含氧, Cu 晶体在水中发生腐蚀反应生成  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 与  $\text{Cu}^+$  形成类 Fenton 体系。上述反应中,  $\text{Cu}^{2+}$  可以继续和  $\text{H}_2\text{O}_2$  发应, 生成  $\text{Cu}^+$  和  $\cdot\text{O}_2$ , 同时  $\text{H}_2\text{O}_2$  也能和  $\cdot\text{OH}$  反应生成  $\cdot\text{O}_2$ 。在反应中,  $\cdot\text{O}_2$  并不直接参与反应, 促进了  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Cu}^+$  的循环, 以及  $\cdot\text{OH}$  的产生。由于这类反应一般发生在纳米级尺度或活性很高的微小区间内<sup>[25]</sup>。而本研究文中的 Cu 晶体并不属于纳米级, 无法持续且大量产生  $\cdot\text{OH}$ 。因此, Cu 晶体表面会出现微小蚀坑, 在溶液环境以及搅拌条件下破碎晶粒。空白试验与改性试验的滤液如图 5 所示。PVP 改性后的滤液呈微黄色, 且在室温条件下放置 72 h 后并无变化, 说明这种物质是可能存在的。

综上, PVP 的作用可归结如下:

PVP 与 Cu 通过化学反应溶解破碎 Cu 晶体; PVP 吸附在 Cu 晶体表面抑制晶面生长, 改善 Cu 晶体形貌。但取样结果表明, 这种溶解和吸附过程并不是独立的, 即 Cu 晶体表面的蚀坑和粒径收缩现象是同步发生的, 因此在探究其机理时会产生一定影响, 所以借助计算机的模拟可以清晰地了解 PVP 对 Cu 的影响。

### 2.3 模拟计算

晶体形貌的改变首先应从晶体的理论生长特性/惯性面展开研究, 为验证上述推测, 运用 Gibbs-Wulff 定律, 模拟 Cu 晶体及各晶面的生长习性。改性前, Cu 晶体的理论生长形貌及实际晶体的 SEM 图如图 6 所示。如图可知, 水热法制备的 Cu 晶体生长速率较快, 显露的晶面较少, (111)晶面呈六边形, (220)晶面呈长方形, (220)晶面呈八边形, 模拟结果与 SEM 图相符, 说明 Gibbs-Wulff 定律可以解释 Cu 晶体的形貌。调整显露的最小晶面间距可得到改性后 Cu 晶体理论生长形貌图, 结果如图 7 所示。可以看出, 各晶面充分显露, 晶体呈带有棱角的近球形, 与图 2c 中 Cu 晶体的 SEM 图相同, 改性后的 Cu 晶体形貌同样可以用 Gibbs-Wulff 定律解释。改性前后 Cu 晶体各晶面面积如表 2 所示。可以看出, (111)、(200)和(220)的面积明显减小, 显露的表面增多。

为更好地阐述 PVP 的作用, 建立模型模拟 PVP 在 Cu 晶面的吸附行为, PVP 的分子式为  $(\text{C}_6\text{H}_8\text{ON})_n$ , 为简化计算,  $n$  取 10; 优化后 Cu 的晶格常数为:  $a=b=c=0.363 \text{ nm}$ ;  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ 。溶液中的电子能量变



图 5 空白试验与 PVP 改性试验的滤液

Fig.5 Filtrate of blank test (a) and PVP modification test (b)

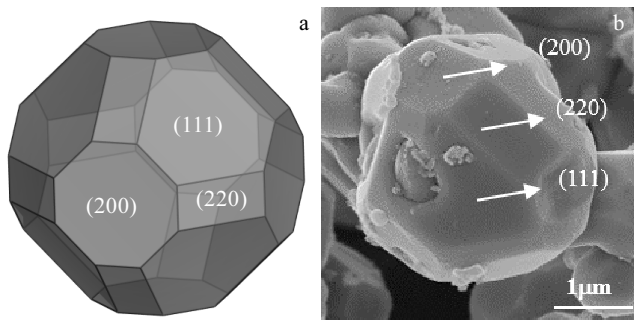


图 6 改性前 Cu 晶体理论生长形貌及样品 SEM 图

Fig.6 Theoretical growth morphology of Cu crystal (a) and SEM image of the sample before modification (b)

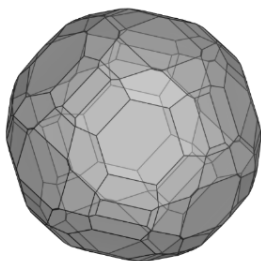


图 7 改性后 Cu 晶体理论生长形貌

Fig.7 Theoretical growth morphology of Cu crystal after modification

表 2 改性前后 Cu 晶体各晶面面积

Table 2 Total facet area of Cu crystal before and after modification

| Plane | Total facet area/ $\times 10^6 \text{ nm}^2$ |                    |
|-------|--|--------------------|
|       | Before modification                          | After modification |
| (111) | 1.800 2                                      | 0.800 5            |
| (200) | 1.172 6                                      | 0.493 3            |
| (220) | 0.814 5                                      | 0.251 3            |
| (311) | -  | 0.005 4            |
| (420) | -  | 0.085 8            |
| (422) | -  | 0.787 9            |
| (442) | -  | 0.732 7            |
| (620) | -  | 0.639 9            |

化是电子转移的结果<sup>[26]</sup>, 根据密度泛函理论, 电子能量变化  $\Delta E$  与其电子数  $\Delta N$  的变化有关,  $E$  对  $N$  分别求一阶偏导和二阶偏导即可求得化学势  $\mu$  和绝对硬度  $\eta$ , 但二者一般不能精确计算, 其近似的计算式为:

$$-\mu = \left( \frac{I + A}{2} \right) = \chi \quad (8)$$

$$\eta = \left( \frac{I - A}{2} \right) \quad (9)$$

其中,  $I$  为分子化势能,  $A$  为电子亲和能,  $\chi$  为绝对电负性。  $\mu$  和  $\chi$  的大小表示物质对电子的束缚和逃逸能力, 可表征物质得失电子的能力。根据 Koopmans 定理<sup>[27]</sup>, 分子前线轨道能量与分子化势能、电子亲和能的关系如下:

$$-E_{\text{HOMO}} = I \quad (10)$$

$$-E_{\text{LUMO}} = A \quad (11)$$

因此通过分子的前线轨道能量即可计算出方程 (8)、(9) 中的化学势  $\mu$ 、绝对硬度  $\eta$ 、绝对电负性  $\chi$  等值。图 8 为 PVP、Cu 的前线轨道 HOMO、LUMO 的能量平均值及各参数的几何关系, 表 3 为 PVP、Cu 绝对硬度  $\eta$ 、绝对电负性  $\chi$  值。

将 Cu 和 PVP 分别加入一定体积的蒸馏水中, 保持 80 °C 恒温, 2 种溶液的 pH 分别为 7.83 和 4.71; 则在试验中, 可以认为 Cu 的改性是一种弱酸弱碱配合反应。黄昆<sup>[28]</sup>认为, 碱(Cu)的 HOMO 能量与酸(PVP)的 LUMO 能量接近, 且两者的硬度很小, 则软碱(Cu)易给电子, 软酸(PVP)易获得电子; 二者属于软亲软反应, 且配位键具有共价性。因此, PVP 可以和 Cu 发生化学吸附, 配位键具有共价性, 模拟结果与 2.2 节中的推测相符, 同时也能说明 PVP 能直接与 Cu 晶体发生作用, 前文中提到的溶解作用相对于吸附行为极弱, 在后文的计算和阐述中可忽略。

图 9 是 PVP 在 Cu 各晶面的密度分布图(俯视图), 为了更直观地观察 PVP 的吸附点位, 隐藏了 Cu 原子周围的化学键。图中的黑色点表示 PVP 的吸附点位, 颜色越深密度越大; 蓝色区域表示能量较高的位置, 蓝色区域越多、颜色越深说明吸附活性位点越多, 表明该区域越容易吸附 PVP。从图中可知, (111)晶面吸附点位较少, 但能量高, 活性强; (200)晶面吸附点位多, 能量较高, 活性较强, 因此两晶面的吸附能相差

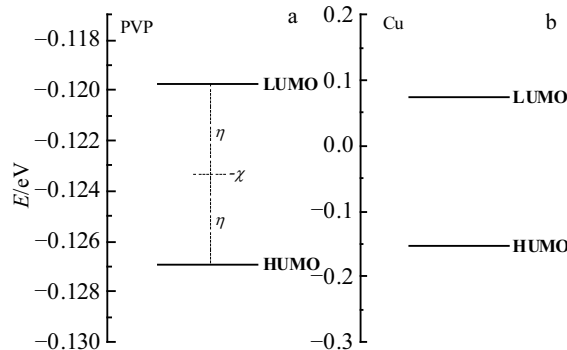


图 8 PVP、Cu 的前线轨道 HOMO、LUMO 的平均能量  
Fig.8 Average energy of the front line orbit HOMO and LUMO of PVP (a) and Cu (b)

表 3 PVP、Cu 的绝对硬度  $\eta$ 、绝对电负性  $\chi$  值  
Table 3 Absolute hardness ( $\eta$ ), absolute electronegativity ( $\chi$ ) of PVP and Cu

| Molecular | $I/eV$  | $A/eV$   | $E_{HOMO}/eV$ | $E_{LUMO}/eV$ | $\eta$  | $\chi$  |
|-----------|---------|----------|---------------|---------------|---------|---------|
| PVP       | 0.126 9 | 0.119 7  | -0.126 9      | -0.119 7      | 0.003 6 | 0.123 3 |
| Cu        | 0.152 0 | -0.074 6 | -0.152 0      | 0.074 6       | 0.113 3 | 0.038 7 |

较小, 说明 PVP 主要在这 2 个晶面起作用。(220)晶面的吸附点位少, 能量低, 活性弱, 说明 PVP 对此晶面的作用较弱。因此, PVP 在 Cu 各晶面的吸附强弱顺序为: (111)>(200)>(220)。

表 4 给出了 PVP 在 Cu 各晶面的吸附能和表面能。表面能  $E_{sur}$  是恒温、恒压、恒组成情况下, 可逆地增加 Cu 晶体表面积所做的非体积功, 因而晶面的法向生长速率随晶面表面能的增大而增大<sup>[29]</sup>。吸附能  $E_{ads}$  表示 PVP 分子的运动速率由快变慢最终停在 Cu 晶面上, 由于速度的降低而释放的能量<sup>[30,31]</sup>, 表中各  $E_{ads}<0$ , 说明吸附过程是放热的。各晶面的能量关系在

数值上都有  $E_{ads}>E_{sur}$ , 因此, 在各晶面上主要发生的是 PVP 的吸附过程, Cu 晶体的生长被抑制, 使晶面的显露面积减小<sup>[32-35]</sup>, 进而改善了 Cu 晶体的形貌。

然而, 通过 SEM 图可知, PVP 的作用有限, 当时间大于 40 min 时, Cu 晶体的形貌和粒径几乎不再发生改变, 说明 Cu 晶体表面已经趋于平衡态, 即表面能达到最小<sup>[36]</sup>。表 5 给出了 Cu 晶面改性前后的表面能及晶体中心到晶面的距离  $r_i$ 。可以看出, 改性后 Cu 晶体各晶面的表面能大幅度减小, 说明截角八面体的 Cu 晶体在 PVP 的作用下为了达到平衡态, 通过调整晶体的形态从而减小表面能<sup>[37]</sup>; 同时, 晶体中心到

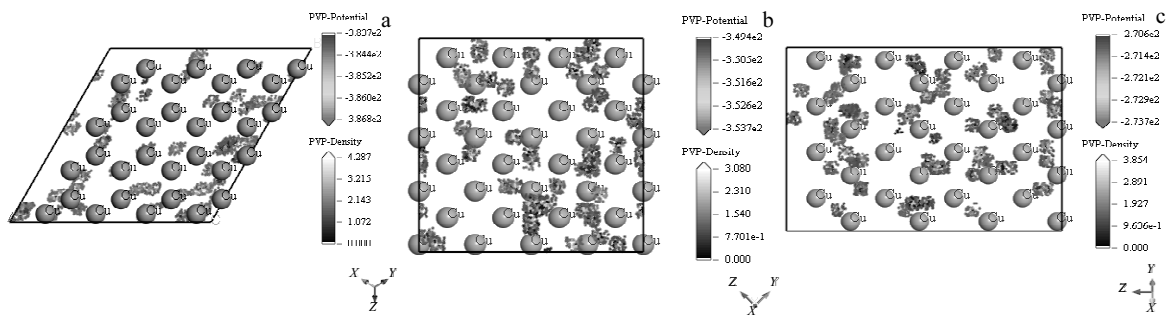


图 9 PVP 在 Cu 表面的密度分布图

Fig.9 Density distribution of PVP on Cu surface: (a) Cu(111), (b) Cu(200), and (c) Cu(220)

表 4 PVP 在 Cu 各晶面的吸附能和表面能  
Table 4 Adsorption energy and surface energy of PVP on Cu planes

| Plane | Adsorption energy, $E_{ads}/kJ \cdot mol^{-1} \cdot nm^{-2}$ | Surface energy, $E_{sur}/kJ \cdot mol^{-1} \cdot nm^{-2}$ |
|-------|--|---|
| (111) | -1773.01   | 1091.60   |
| (200) | -1666.78   | 1114.19   |
| (220) | -1291.46   | 1158.97   |

表 5 改性后 Cu 的表面能及晶体中心到晶面的距离

Table 5 Surface energy before and after crystal modification and distance from crystal center to crystal plane

| Plane | $d_{hkl}/nm$ | Surface energy, $E_{sur}/kJ \cdot mol^{-1} \cdot nm^{-2}$ |                    | Distance, $r_i/nm$  |                    |
|-------|--------------|---|--------------------|---------------------|--------------------|
|       |              | Before modification                                       | After modification | Before modification | After modification |
| (111) | 0.260 85     | 1091.60   | 583.30             | 490.470 1           | 260.854 8          |
| (200) | 0.266 33     | 1114.19   | 592.75             | 511.594 6           | 566.331 5          |
| (220) | 0.277 11     | 1158.97   | 616.74             | 536.553 0           | 277.113 7          |
| (311) | 0.276 89     | -   | 616.26             | -                   | 276.894 0          |
| (420) | 0.278 90     | -   | 620.73             | -                   | 278.904 2          |
| (422) | 0.272 59     | -   | 606.68             | -                   | 272.592 3          |
| (442) | 0.263 31     | -   | 586.50             | -                   | 263.320 0          |
| (620) | 0.265 77     | -   | 591.52             | -                   | 265.778 8          |



晶面的距离也大幅度减小,说明在 PVP 的作用下 Cu 晶体的粒径减小,这与 2.2 节中的粒度分析结果相符。

### 3 结 论

1) PVP 对 Cu 晶体的作用可归结为: PVP 溶液可以通过溶解的方式破碎 Cu 晶体; PVP 分子吸附在 Cu 晶体表面,抑制晶面的生长。

2) 在 PVP 的作用下, Cu 晶体发生溶解和形貌转变,二者是同步进行的。

3) Cu 晶体表面存在微量  $\cdot\text{OH}$ , PVP 与 Cu 晶体表面发生化学反应,根据酸碱配合理论,反应生成不稳定的配合物,该反应属于软亲软反应,配合键具有共价性,该反应的发生使 Cu 晶粒破碎。

4) 在 Cu 晶体的 3 个主晶面上,都有  $E_{\text{ads}} > E_{\text{sur}}$ , PVP 在 Cu 各晶面的吸附强弱顺序为: (111) > (200) > (220)。

5) PVP 作用在 Cu 晶体表面抑制了晶面的生长,同时使更多的晶面显露。模拟结果显示,3 个主晶面的面积明显减小,因此, Cu 晶体的形貌由截角八面体转变为近球形。改性后的 Cu 粉平均粒径为  $0.33\ \mu\text{m}$ ,满足超细铜粉的定义范围。

#### 参考文献 References

- [1] Wang Yumian(王玉棉), Yu Mengjiao(于梦娇), Wang Sheng(王胜) *et al. Materials Review(材料导报)*[J], 2007, 21(5): 126
- [2] Han Shouli(韩守礼), Wu Xilong(吴喜龙), Wang Huan(王欢) *et al. Mining & Metallurgy(矿冶)*[J], 2010, 19(2): 80
- [3] Warju, Harto S P, Soenarto. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*[J], 2018, 288: 012 151
- [4] Lee J, Jun J, Na W *et al. Journal of Materials Chemistry C*[J], 2017, 5(47): 12 507
- [5] Jin W, Li J, Liu S *et al. CIESC Journal*[J], 2011, 62(4): 1157
- [6] Stepniowski W J, Stojadinović S, Vasilic R *et al. Materials Letters*[J], 2017, 198: 89
- [7] Deng Shuhao(邓姝皓), Zhang Duoduo(张朵朵), Liu Huiqun(刘会群) *et al. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy(粉末冶金材料科学与工程)*[J], 2016, 21(4): 582
- [8] Zhang Haixia(张海霞). *Superhard Material Engineering(超硬材料工程)*[J], 2008, 20(3): 19
- [9] Nekouei R K, Rashchi F, Amadeh A A *et al. Powder Technology*[J], 2013, 237: 165
- [10] Mondal O, Datta A, Chakravorty D *et al. MRS Communications*[J], 2013, 3(2): 91
- [11] Sun X P, Dong S J, Wang E K *et al. Macromolecules*[J], 2004, 37(19): 7105
- [12] Wu Zhengping(吴争平), Yin Zhoulan(尹周澜), Chen Qiyuan(陈启元) *et al. Journal of Central South University, Science and Technology(中南大学学报, 自然科学版)*[J], 2009, 40(4): 897
- [13] Prywer J. *Journal of Crystal Growth*[J], 2004, 270(3-4): 699
- [14] Williams J K, Tietze D, Lee M *et al. Journal of the American Chemical Society*[J], 2002, 124(26): 8143
- [15] Wang Shangjun(王尚军), Fang Xiaozu(方晓祖), Yu Zongbao(余宗宝). *China Powder Science and Technology(中国粉体技术)*[J], 2009, 15(1): 50
- [16] Seku K, Ganapuram B R, Pejjai B *et al. International Journal of Nano Dimension*[J], 2018, 9(1): 7
- [17] Zhang Qiong(张琼), Zhang Junji(张俊计), Tao Shuang(陶霜) *et al. Journal of Ceramics(陶瓷学报)*[J], 2013, 34(2): 177
- [18] Wu N L, Lee M S, Pon Z J *et al. Journal of Photochemistry & Photobiology A Chemistry*[J], 2004, 163(1-2): 277
- [19] Wu Jianhui, Liu Gang, Su Tao *et al. Transactions of Non-ferrous Metals Society of China*[J], 2015, 25(8): 2653
- [20] Khan M H, Elamin M, Li B *et al. Journal of Composite Materials*[J], 2018, 52(25): 3509
- [21] Stirner T, Scholz D, Sun J Z *et al. Surface Science*[J], 2018, 671: 11
- [22] Jana N R, Gearheart L, Murphy C J. *Langmuir*[J], 2001, 17(22): 6782
- [23] Upadhyay L S B, Kumar N. *Inorganic and Nano-Metal Chemistry*[J], 2017, 47(10): 1436
- [24] Ni Yongjiang(倪永炯), Cheng Yongqing(程永清), Xu Mengyuan(徐梦苑) *et al. Environmental Science(环境科学)*[J], 2019, 40(1): 293
- [25] Guan Xiaohong, Sun Yuankui, Qin Hejie *et al. Water Research*[J], 2015, 75: 224
- [26] Bian Jianjun, Wang Gangfeng, Feng Xiqiao *et al. Acta Mechanica Solida Sinica*[J], 2012, 25(6): 557
- [27] Xiang Ping(向平). *Thesis for Doctorate(博士论文)*[D]. Changsha: Central South University, 2011
- [28] Huang Kun(黄昆). *Solid State Physics(固体物理学)*[M]. Beijing: Higher Education Press, 2018: 224
- [29] Weng Mouyi, Li Sibai, Zheng Jiabin *et al. Journal of Physical Chemistry Letters*[J], 2018, 9(2): 281
- [30] Huang Bing(黄冰). *Thesis for Doctorate(博士论文)*[D]. Wuhan: Wuhan University, 2015
- [31] Tang Ruikang(唐睿康). *Progress in Chemistry(化学进展)*[J], 2005, 17(2): 368



- [32] Su Lei(苏 磊). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Chengdu: Southwest Jiaotong University, 2007
- [33] Xu Rongguang(徐荣广), Wang Zhi(王 志), Gong Xuzhong(公旭中) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2013, 23(1): 254
- [34] Skoufadis C, Panias D, Paspaliaris I *et al. Hydrometallurgy*[J], 2003, 68(1-3): 57
- [35] Whetten R L, Khoury J T, Alvarez M M *et al. Advanced Materials*[J], 1996, 8(5): 428
- [36] Li Rongjin, Zhang Xiaotao, Dong Huanli *et al. Advanced Materials*[J], 2016, 28(8): 1697
- [37] Lee J K, Aaronson H I. *Surface Science*[J], 1975, 47(2): 692

## Morphology Control Mechanism of Polyvinylpyrrolidone on Submicron Copper Crystals

Wan Xingyuan, Wang Yiyong, Jin Hui, Ning Zhe, Shao Pin  
(University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114051, China)

**Abstract:** The morphology of submicron copper crystals was controlled by polyvinylpyrrolidone (PVP). The microscopic properties of copper crystals were characterized by SEM, XRD and laser particle size analyzer. The adsorption behavior of PVP molecules on the crystal faces of Cu and the morphology of copper crystals were speculated using the Materials Studio combined with Gibbs-Wulff's law (crystal growth balance theory). The results show that the copper crystals transform from truncated octahedron to nearly spherical after PVP modification. PVP mainly undergoes chemisorption on the crystal faces of copper. The order of adsorption is: (111)>(200)>(220). The morphology control mechanism of PVP on submicron copper crystals is that PVP forms a covalently unstable coordinating chelate with Cu, which inhibits the growth of (111), (200) and (220) crystal planes, and reveals more crystal planes, and thus the Cu crystals become closer to a sphere.

**Key words:** PVP; Gibbs-Wulff's law; chemisorption; adsorption energy; surface energy

---

Corresponding author: Wang Yiyong, Ph. D., Associate Professor, College of Materials and Metallurgy, University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114051, P. R. China, Tel: 0086-412-5929559, E-mail: wangyiyongfly@163.com