

文章编号: 1004-0609(1999)04-0821-06

铜氨水系中一价铜氨络离子的氧化^①

孙 驰 余仲兴 周邦娜 陈世瑄

(上海大学材料科学与工程学院, 上海 200072)

摘 要: 微细铜粉是可替代贵金属生产电子浆料的重要原材料。在常压铵盐歧化工艺生产微细铜粉过程中, 制取一价铜氨络离子溶液是关键步骤, 而一价铜氨络离子在空气中极易被氧化。借助 Cu(II)/Cu(I) 电对氧化还原电位的测定来获知不同时刻一价铜氨络离子的浓度, 研究了一价铜氨络离子的氧化速度及其影响因素。实验表明: 溶液温度越低、气相中氧分压愈小、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 浓度越大以及 NH_4^+ 的加入均有利于阻缓一价铜氨络离子的氧化。

关键词: 铜氨水系; 铜氨络离子; Cu(I) 氧化

中图分类号: TF111 O643.1

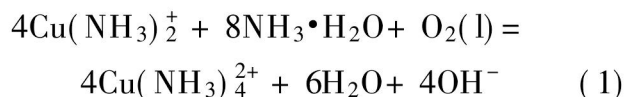
文献标识码: A

微细铜粉是生产铜基电子浆料的重要原材料, 有着广泛的应用前景^[1~3]。在铜粉的各种生产方法中^[3~7], 铵盐歧化法更适合制备替代贵金属电子浆料用的粒径在 0.5~5 μm 的微细铜粉, 其中, 常压铵盐歧化法与高压铵盐歧化法相比具有产品质量好、生产周期短、工艺简便且设备投资少等优点^[7~11]。在该工艺过程中, 制取一价铜氨络离子溶液是关键步骤, 因为它直接关系到工艺能否顺利进行以及技术经济指标的高低。但铜氨水系中的一价铜氨络离子是不稳定的, 在空气中极易被氧化, 从而大大降低产品的收率甚至使生产过程无法正常进行。目前国内外还没有关于在歧化制铜粉条件下一价铜氨络离子氧化动力学研究的文献报道。研究一价铜氨络离子的氧化过程, 分析各种因素对氧化速度的影响, 这对在常压铵盐歧化法制备微细铜粉的工艺中防止和阻缓一价铜氨络离子的氧化具有重要的意义。

1 实验方法及装置

在铜氨水系中, 在配位体(NH_3) 浓度足够大的情况下, 一价铜氨络离子主要以二配位形

式存在, 其累积稳定常数 k 的对数值为 $\lg k = 10.87$; 二价铜氨络离子主要以四配位形式存在, 其 $\lg k = 12.67$ ^[5]。一价铜氨络离子溶液在无氧环境中能稳定存在, 但在有氧条件下则易被氧化成二价铜氨络离子或铜离子。当体系中氨大量过剩时, 其氧化过程可表示为



铜氨水系中一价铜氨络离子为空气中的氧所氧化的过程是一个典型的气液多相反应, 其氧化速度是气相中氧被溶液纯物理吸收和溶解分子氧与络离子的化学反应综合作用的结果。这一点与一价铜氨络离子的氧化过程完全相似, 所以对氧化速度的研究可采用文献[12]中所述的数学方法处理。

对络合物体系中伴随有不可逆快速化学反应的气体吸收速度方程的推导表明, 以 ML_v 表示主要存在形式的络离子, $[\text{ML}_v]_0$ 表示其初始浓度, 则氧化动力学方程式为^[12]

$$\ln[\text{ML}_v] - \ln[\text{ML}_v]_0 = -k'\tau \quad (2)$$

要研究一价铜氨络离子的氧化速度, 必须知道一价铜氨络离子浓度随时间的变化情况。

① 收稿日期: 1998-11-11; 修回日期: 1999-01-14

孙 驰(1974-), 男, 硕士研究生

本研究采用电化学分析的方法,即借助于 $\text{Cu(II)}/\text{Cu(I)}$ 电对氧化还原电位的测定来获知不同时刻一价铜氨络离子的浓度。与取样化学分析相比,这种方法具有测量精度高、迅速而不中断反应、且不改变溶液体积等优点。

电极电位的数值与反应物质的浓度、电解液体系的性质、离子强度等许多因素有关,所以在用 $\text{Cu(II)}/\text{Cu(I)}$ 电对的氧化还原电位获知一价铜氨络离子浓度前,必须预先得到与实验体系具有相同参量(如温度、电解质浓度等)的 $\varphi - \ln\{[\text{Cu(II)}]/[\text{Cu(I)}]\}$ 标准曲线方程或相应的关系图。这样,在实验中就能以在不同反应条件下、不同时刻测得的铂电极电位 φ 与标准曲线进行对照,求出相应的一价铜氨络离子浓度。可以依据不同条件下一价铜氨络离子浓度随时间的变化关系,判断其氧化程度,分析这些因素对络离子氧化速度的影响,并求出 $[\text{Cu(I)}]$ 和 $p(\text{O}_2)$ (氧分压)的表观反应级数以及表观反应活化能。

实验装置如图1所示。

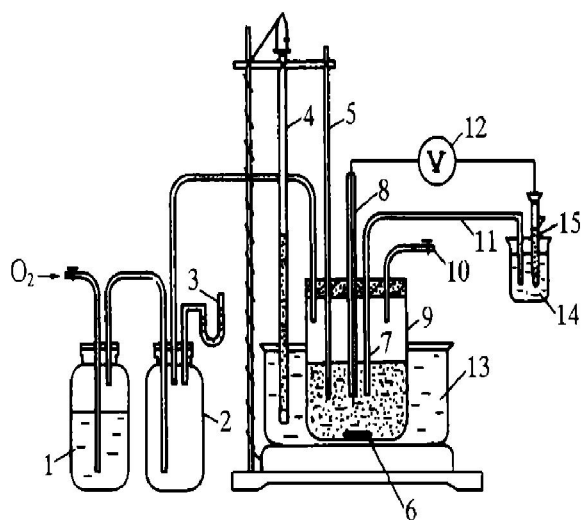


图1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of experiment device

- 1—Concentrated sulphuric acid; 2—Buffer bottle;
- 3—Pressure gauge; 4—Mercury thermometer with electrical contact; 5—Thermometer; 6—Stirrer;
- 7—Luggin capillary; 8—Platinum electrode;
- 9—Reaction vessel; 10—Pipe; 11—Salt bridge;
- 12—Digital voltmeter; 13—Thermostatic bath;
- 14—Saturated KCl solution; 15—SCE

每次加入待测溶液前后向反应容器内通入纯净氮气,以保证在测定开始前 Cu(I) 络离子不被氧化。实验期间气氛总压始终维持在101.325 kPa。

在测定 $\varphi - \ln\{[\text{Cu(II)}]/[\text{Cu(I)}]\}$ 标准曲线时,将含总铜浓度及其它电解质组成相同的纯 Cu(I) 溶液与纯 Cu(II) 溶液按所需的 $[\text{Cu(II)}]/[\text{Cu(I)}]$ 比值混合加入反应容器,并在数字电压计上读出相应条件下的铂电极电位 φ (vs SCE)。

对于不测定氧气压力反应级数的试验,反应容器敞开于大气,此时氧的分压 $p(\text{O}_2) = 21.278 \text{ kPa}$ 。当测定氧气压力的反应级数时,通入干燥纯氧,并维持反应容器内的氧分压为所需值。 Cu(I) 溶液由铜屑、氨水、硫酸铜等制备,每次试验所用溶液体积为0.125 L,试剂均为分析纯级,铜屑含 $\text{Cu} > 99.9\%$,水为去离子水。

2 结果与讨论

2.1 $\varphi - \ln\{[\text{Cu(II)}]/[\text{Cu(I)}]\}$ 标准曲线

考虑到铵盐歧化工艺的实际情况,在总铜浓度为 $1.75 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的前提下,实验测定了不同温度、不同氨用量及不同铵盐浓度下的标准 $\varphi - \ln\{[\text{Cu(II)}]/[\text{Cu(I)}]\}$ 关系曲线。图2是氨为 $5.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,硫酸铵 $0.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时于不同温度下测得的 $\varphi - \ln\{[\text{Cu(II)}]/[\text{Cu(I)}]\}$ 标准曲线。

根据能斯特方程,理论上 φ 与 $\ln\{[\text{Cu(II)}]/[\text{Cu(I)}]\}$ 应为线性关系。由于文献中无法查到该体系中 Cu(I) 和 Cu(II) 离子的活度系数,故本研究只能以浓度代替离子活度。在本研究体系中,由于离子浓度很高,体系的离子强度很大,二价铜与一价铜络离子的配位数又不一样,所以络离子的半径差别很大。因此,在各测定点的二价铜与一价铜络离子活度系数的比值不一样,这样就导致测得的 $\varphi - \ln\{[\text{Cu(II)}]/[\text{Cu(I)}]\}$ 关系偏离直线。

2.2 Cu(I) 离子浓度对氧化速度的影响

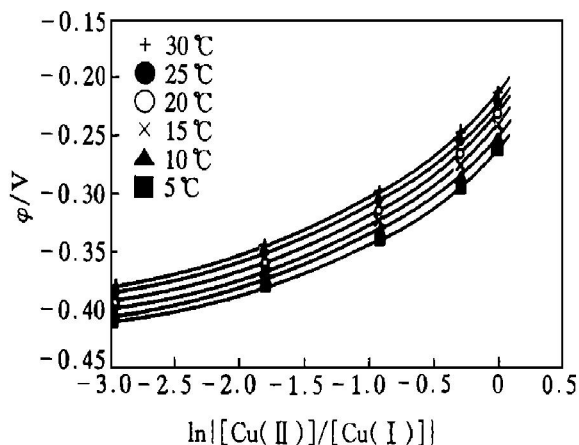


图2 不同温度下的 $\varphi - \ln\{[\text{Cu}(\text{II})]/[\text{Cu}(\text{I})]\}$ 关系曲线

Fig. 2 Relation between φ and $\ln\{[\text{Cu}(\text{II})]/[\text{Cu}(\text{I})]\}$ at different temperatures

测定起始 $\text{Cu}(\text{I})$ 离子浓度 $1.662 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液中铂电极电位随时间的变化, 对照相应的 $\varphi - \ln\{[\text{Cu}(\text{II})]/[\text{Cu}(\text{I})]\}$ 标准曲线即得到图3所示的 $\ln[\text{Cu}(\text{I})] - t$ 关系曲线。

图3中的 $\ln[\text{Cu}(\text{I})] - t$ 关系曲线经最小二乘法线性拟合直线方程为(R 为相关系数)

$$\ln[\text{Cu}(\text{I})] = -0.0285t + 0.4849 \quad (3)$$

$$R = 0.9991$$

可见, 实验得到的 $\ln[\text{Cu}(\text{I})] - t$ 线性关系良好。由一般均相反应的速度方程式可知, $\text{Cu}(\text{I})$ 离子与溶解氧分子的氧化反应速度对 $\text{Cu}(\text{I})$ 离子浓度的表观反应级数为1级。

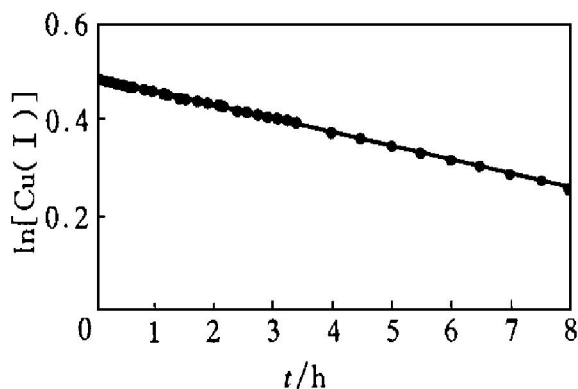


图3 $\ln[\text{Cu}(\text{I})] - t$ 关系图

Fig. 3 Relation between $\ln[\text{Cu}(\text{I})]$ and t
 $[\text{Cu}(\text{I})]_0 = 1.662 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
 $[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] = 5.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
 $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4] = 0.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
 $\theta = 10 \text{ }^\circ\text{C}$, $p(\text{O}_2) = 21.278 \text{ kPa}$

2.3 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 浓度对氧化速度的影响

在总铜浓度 $1.75 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4] = 0.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{Cu}(\text{I})]_0 = 1.662 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\theta = 10 \text{ }^\circ\text{C}$, $p(\text{O}_2) = 21.278 \text{ kPa}$ 的溶液中, 实验测定了不同 $[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ 下的 $\ln[\text{Cu}(\text{I})] - t$ 关系曲线, 拟合方程如下:

$$[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] = 4.81 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\ln[\text{Cu}(\text{I})] = -0.0304t + 0.4971 \quad (4)$$

$$R = 0.9975$$

$$[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] = 5.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\ln[\text{Cu}(\text{I})] = -0.0285t + 0.4849 \quad (5)$$

$$R = 0.9991$$

$$[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] = 5.69 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\ln[\text{Cu}(\text{I})] = -0.0277t + 0.5039 \quad (6)$$

$$R = 0.9961$$

$$[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] = 6.13 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\ln[\text{Cu}(\text{I})] = -0.0268t + 0.4889 \quad (7)$$

$$R = 0.9959$$

$$[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] = 6.56 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\ln[\text{Cu}(\text{I})] = -0.0263t + 0.4916 \quad (8)$$

$$R = 0.9983$$

以式(4)~(8)的斜率(即表观反应速度常数 k')作 $\ln k' - \ln[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ 图, 结果如图4所示。

由图4可见, 随着 $[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ 的不断增大, k' 值逐渐减小。由于 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 是体系中配位体 NH_3 的来源, 它的增加能使 $\text{Cu}(\text{I})$ 的氨络离子趋向于稳定。同时, 由式(1)可见, 体

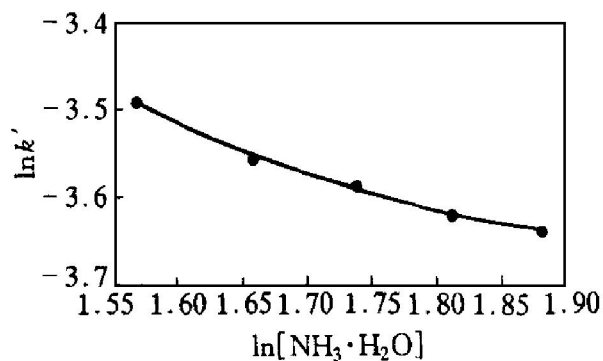


图4 $[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ 对表观反应速度常数的影响

Fig. 4 Effect of $[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ on apparent reaction rate constant

系 pH 值增加, 即 OH^- 的增加能阻缓 Cu(I) 络离子氧化反应的进行。另外, NH_3 的挥发也会随 $[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ 的增加而加剧, 这与空气中的氧向反应液界面的传质过程是逆向的, 即氨的挥发将阻缓气液相界面氧的扩散和吸收, 从而起到阻碍氧化的作用。所以, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 浓度的增加能使体系中 Cu(I) 络离子的氧化速度减慢。

2.4 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 浓度对氧化速度的影响

在总铜浓度为 $1.75 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] = 5.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{Cu(I)}]_0 = 1.662 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\theta = 10^\circ\text{C}$, $p(\text{O}_2) = 21.278 \text{ kPa}$ 的溶液中测定了不同 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 下的 $\ln[\text{Cu(I)}] - t$ 关系曲线, 拟合方程如下:

$$[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4] = 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\ln[\text{Cu(I)}] = -0.0306t + 0.4737 \quad (9)$$

$$R = 0.9975$$

$$[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4] = 0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\ln[\text{Cu(I)}] = -0.0292t + 0.4969 \quad (10)$$

$$R = 0.9959$$

$$[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4] = 0.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\ln[\text{Cu(I)}] = -0.0285t + 0.4849 \quad (11)$$

$$R = 0.9991$$

$$[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4] = 0.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\ln[\text{Cu(I)}] = -0.0272t + 0.4947 \quad (12)$$

$$R = 0.9941$$

以式(9)~(12)作 $\ln k' - \ln[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$ 图(图5)。可见, 硫酸铵浓度的影响作用似乎不如氨那么显著(参见图4), 但仍表现出 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的增加能使氧化反应的表现反应速度常数减小, 且有线性关系。这是由于 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 即 NH_4^+ 的加入可以驱使加质子反应: $\text{NH}_3 + \text{H}^+ = \text{NH}_4^+$ 朝逆向进行, 增强铜氨络离子的稳定性。但是 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 浓度过高将妨碍工艺过程的顺利进行。

2.5 氧分压对氧化速度的影响

在总铜浓度 $1.75 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4] = 0.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] = 5.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\theta = 10^\circ\text{C}$, $[\text{Cu(I)}]_0 = 1.662 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液

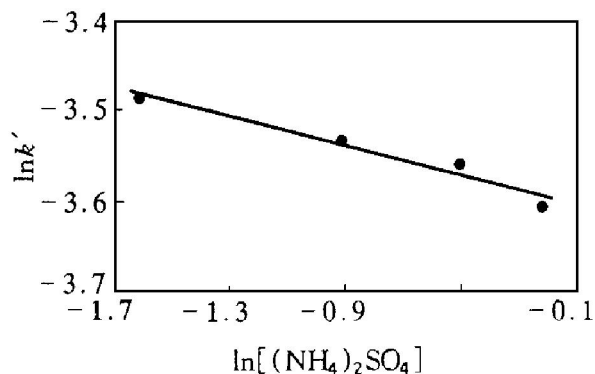


图5 $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$ 对表观反应速度常数的影响

Fig. 5 Effect of $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$ on apparent reaction rate constant

中测定了气相不同氧分压 $p(\text{O}_2)$ 下的 $\ln[\text{Cu(I)}] - t$ 关系曲线, 拟合方程如下:

$$p(\text{O}_2) = 21.278 \text{ kPa}$$

$$\ln[\text{Cu(I)}] = -0.0285t + 0.4849 \quad (13)$$

$$R = 0.9991$$

$$p(\text{O}_2) = 40.530 \text{ kPa}$$

$$\ln[\text{Cu(I)}] = -0.0648t + 0.5018 \quad (14)$$

$$R = 0.9997$$

$$p(\text{O}_2) = 60.795 \text{ kPa}$$

$$\ln[\text{Cu(I)}] = -0.0991t + 0.4895 \quad (15)$$

$$R = 0.9991$$

$$p(\text{O}_2) = 81.060 \text{ kPa}$$

$$\ln[\text{Cu(I)}] = -0.1224t + 0.4929 \quad (16)$$

$$R = 0.9987$$

对式(13)~(16)作 $\ln k' - \ln p(\text{O}_2)$ 关系图, 如图6所示(图中 $p(\text{O}_2)$ 单位为 101.325 kPa)。

很显然, k' 的值随 $p(\text{O}_2)$ 的增大而增大。气相中氧分压愈高, 氧气的溶解度愈大, 溶液中一价铜氨络离子的氧化速度也愈快。图6的直线方程为

$$\ln k' = 1.1058 \ln p(\text{O}_2) - 1.7889 \quad (17)$$

$$R = 0.9551$$

可见 Cu(I) 离子与溶解分子氧的氧化反应速度对氧气分压的表现反应级数约为1级。

2.6 溶液温度对氧化速度的影响

在总铜浓度 $1.75 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$

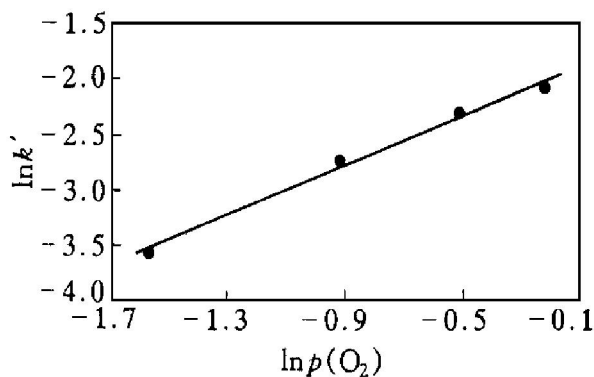


图6 氧分压对表观反应速度常数的影响

Fig. 6 Effect of $p(\text{O}_2)$ on apparent reaction rate constant

$= 0.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] = 5.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $p(\text{O}_2) = 21.278 \text{ kPa}$, $[\text{Cu}(\text{I})]_0 = 1.662 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液中测定了不同温度的 $\ln[\text{Cu}(\text{I})] - t$ 关系曲线, 拟合方程如下:

$$\theta = 5^\circ \text{C}$$

$$\ln[\text{Cu}(\text{I})] = -0.0222t + 0.5041 \quad (18)$$

$$R = 0.9978$$

$$\theta = 10^\circ \text{C}$$

$$\ln[\text{Cu}(\text{I})] = -0.0285t + 0.4849 \quad (19)$$

$$R = 0.9991$$

$$\theta = 15^\circ \text{C}$$

$$\ln[\text{Cu}(\text{I})] = -0.0310t + 0.5072 \quad (20)$$

$$R = 0.9959$$

$$\theta = 20^\circ \text{C}$$

$$\ln[\text{Cu}(\text{I})] = -0.0391t + 0.5079 \quad (21)$$

$$R = 0.9978$$

$$\theta = 25^\circ \text{C}$$

$$\ln[\text{Cu}(\text{I})] = -0.0463t + 0.4827 \quad (22)$$

$$R = 0.9862$$

$$\theta = 30^\circ \text{C}$$

$$\ln[\text{Cu}(\text{I})] = -0.0640t + 0.4984 \quad (23)$$

$$R = 0.9928$$

由上式可见, 随着温度的升高, 表观反应速度常数增大。这表明在较高温度下, $\text{Cu}(\text{I})$ 氨络离子的稳定性大大降低, 氧化反应也迅速加快。

对式(18)~(23)作 $\ln k' - 1/T$ 图(T 为热力学温度), 如图7所示。直线方程为

$$\ln k' = -3592 \cdot T^{-1} + 9.0307 \quad (24)$$

$$R = 0.9876$$

根据阿累尼乌斯方程计算此反应的表观反应活化能 E' 为

$$E' = RT^2(\partial \ln k' / \partial T) = 8.314 \times 3592 =$$

$$29864 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 29.864 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (25)$$

E' 值与文献[13]中一价铜氨络离子氧化的表观反应活化能 $7.125 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ 即 $29.831 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 非常相近。一价铜氨络离子被溶解分子氧所氧化的表观反应活化能是多项活化能的代数和, 其中应该包括氧的溶解热、溶解氧分子的扩散热等, 所以用于化学反应步骤的实际活化能应该更小, 反应过程须克服的能垒很低, 这也是一价铜氨络离子容易被氧化的原因。

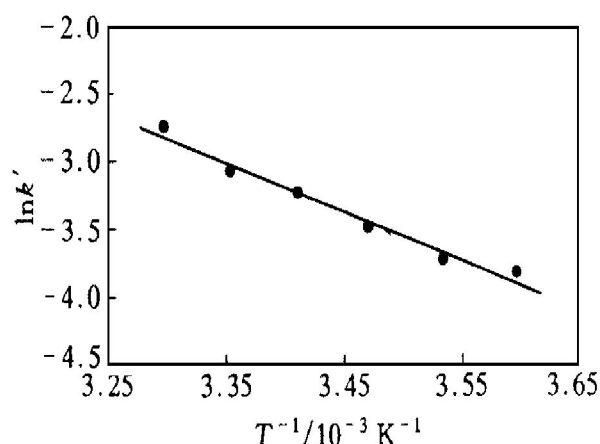


图7 温度对表观反应速度常数的影响

Fig. 7 Effect of temperature on apparent reaction rate constant

3 结论

(1) $\text{Cu}(\text{I})$ 离子与溶解氧分子的氧化反应速度对 $\text{Cu}(\text{I})$ 离子浓度的表观反应级数为1级。

(2) 溶液中 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的浓度大有利于 $\text{Cu}(\text{I})$ 离子的稳定并能阻碍其氧化过程。

(3) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 即 NH_4^+ 的加入可以驱使加质子反应: $\text{NH}_3 + \text{H}^+ = \text{NH}_4^+$ 朝逆向进行, 能增强铜氨络合离子的稳定性, 降低一价铜氨络离子的氧化速度。

(4) 气相中氧分压愈高, 一价铜氨络离子的氧化速度愈快, 氧化反应速度对氧分压的表

观反应级数为 1 级。

(5) 溶液温度越高, 氧化反应速度越快。根据阿累尼乌斯方程计算 Cu(I) 氨络离子氧化反应的表观反应活化能为 $29.864 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

REFERENCES

- 1 Liu Xihuan(刘锡涸) and Wang Xiaosheng(王小升). *Electric Material(电子材料)*, 1992, 31(6): 26~ 33.
- 2 Coté René. *Electronic Packaging & Production*, 1983, 88(9): 92~ 97.
- 3 Mackiw *et al.* US patent 4645532, 1987.
- 4 Sasaki Hitoshi, Tsujino Jiroh, Odagiri Hideto *et al.* *Min Mater Process Inst Jpn*, (in Japanese), 1989, 105, (2): 169~ 173.
- 5 Fu Chongshui(傅崇说). *Principles of Nonferrous Metallurgy(有色冶金原理)*. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1984: 173~ 223.
- 6 Huang Peiyun(黄培云). *Principles of Powder Metallurgy(粉末冶金原理)*. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1982: 7~ 118.
- 7 Sutherland B R, Ramsden J B and Bolton G L. In: Lakshmanan V I ed. *Advanced Materials-Application of Mineral and Metallurgical Processing Principles*. Society of Mining, Metallurgy and Exploration, Inc Littleton, Colorado, 1990: 109~ 116.
- 8 Sasaki Hitoshi, Suda Takanori, Atarashiya Kohji *et al.* *J Min Mater Process Inst Jpn*, (in Japanese), 1993, 109(8): 607~ 612.
- 9 Sasaki Hitoshi, Tsujino Jiroh, Nagai Tadao. *J Min Mater Process Inst Jpn*, (in Japanese), 1992, 108(3): 167~ 171.
- 10 Sasaki Hitoshi, Tsujino Jiroh, Ohno Masato *et al.* *J Min Mater Process Inst Jpn*, (in Japanese), 1992, 108(11): 817~ 821.
- 11 Sasaki Hitoshi, Suda Takanori, Matsunaga Akimichi *et al.* *J Min Mater Process Inst Jpn*(in Japanese), 1994, 110(14): 1127~ 1132.
- 12 Ji Jinxing(季金星). Master Thesis. Shanghai: Shanghai University of Technology, 1985: 39~ 60.
- 13 Jhaveri A S and Sharma M M. *Chem Eng Soc*, 1967, 22(1): 1~ 6.

Oxidation of ammoniacal cuprous complex ion in copper-ammonia water system

Sun Chi, Yu Zhongxing, Zhou Bangna, Chen Shiguan
Department of Material Science and Engineering,
Shanghai University, Shanghai 200072, P. R. China

Abstract: Fine copper powder has potentiality to be used instead of precious metals powder for preparation of conductive ink. In production of fine copper powder by disproportionation of ammoniacal cuprous salt under normal pressure, the preparation of cuprous complex solution is the key to the whole process owing to its high oxidability in the air. The oxidation rate of Cu(I) and factors influencing on it were investigated by electrochemical method, i. e. measuring the redox potentials of $\text{Cu(II)}/\text{Cu(I)}$ couple as a function of $[\text{Cu(I)}]$ at different moments and conditions. Experimental results showed that decreasing the $p(\text{O}_2)$ or the reaction temperature and increasing the concentration of $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ or NH_4^+ are all helpful to inhibit the oxidation process.

Key words: copper-ammonia water system; ammoniacal copper complex ion; oxidation of Cu(I)

(编辑 袁赛前)