

文章编号: 1003-7837(2004)02-0101-03

化学还原法制备纳米铜粉

吴昊, 张建华

(广州有色金属研究院, 国家钛及稀有金属粉末冶金工程技术研究中心, 广东 广州 510651)

摘要: 采用硼氢化钾还原 CuSO_4 的方法, 控制反应物摩尔比为 $n(\text{CuSO}_4):n(\text{KBH}_4):n(\text{KOH})=2:1:10$, 再辅以一定量络合剂 EDTA 和分散剂 NP, 可以制备分散性良好、粒径约 20 nm 的铜粉。

关键词: 铜粉; 纳米; 化学还原法

中图分类号: TF123.12; TF123.72 **文献标识码:** A

纳米铜粉以其独特的性能在高效催化剂、导电浆料、高导电率和高强度纳米铜材以及固体润滑剂等方面得到越来越多的应用。随着纳米铜粉制备工艺的发展, 其应用领域将会继续扩大, 并在未来的催化、微电子、电力、化工、电气仪表和机械等领域中发挥更大作用。

目前, 制备纳米铜粉的主要方法有^[1]: 气相蒸发法、等离子体法、机械化学法、 γ 射线辐照-水热结晶联合法、水合肼化学还原法、硼氢化钾化学还原法等。肖寒等人用还原-保护法^[2]制备出 20~40 nm 的铜粉。黄钧声等人^[3]用 KBH_4 还原 CuSO_4 的方法制得的纳米铜粉存在团聚的问题。

用化学还原法制备纳米铜粉具有设备简单、工艺流程短、可控性强、生产成本低、易规模化生产等优点, 近年来受到关注。我们采用硼氢化钾化学还原法制得的铜粉分散性好、呈类球型、粒径约 20 nm。

1 试验方法

将分析纯 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 加热去除结晶水后, 配制一定浓度的 CuSO_4 溶液, 用此溶液分别配制成含络合剂 EDTA 的溶液 A_1 及含络合剂 EDTA 和分散剂 NP 的溶液 A_2 ; 按摩尔比 $n(\text{KBH}_4):n(\text{KOH})$ 为 1:8 和 1:10 的比例分别配制 KBH_4 和 KOH 的混

合溶液 B_1 和 B_2 。

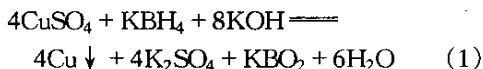
将溶液 B_1 和 B_2 分别置于常温(低于 30℃)水浴锅内, 按反应物摩尔比 $n(\text{CuSO}_4):n(\text{KBH}_4):n(\text{KOH})$ 为 4:1:8 和 2:1:10 的比例, 将溶液 A_1 在一定时间内分别滴入 B_1 和 B_2 溶液中, 并强烈搅拌。在滴加过程中可以看到有紫红色微粒生成, 并有气体产生。反应完毕后, 在短时间内静置即可澄清。 A_1 与 B_1 反应生成的沉淀中夹带棕黄色沉淀物, 而 A_1 与 B_2 反应生成的沉淀物中则没有夹带, 用去离子水和无水乙醇容易洗涤过滤沉淀物。在与上述反应相同的条件下, 按反应物摩尔比 $n(\text{CuSO}_4):n(\text{KBH}_4):n(\text{KOH})=2:1:10$ 的比例, 将溶液 A_2 滴入溶液 B_2 中, 在滴加过程中有紫黑色微粒产生, 并伴有气体生成, 反应完毕后在较长时间内溶液呈胶状, 较难静置澄清和洗涤过滤。

将上述所得到的微粒经洗涤和真空干燥后, 用 RWT-1200 型 X 射线衍射仪进行物相分析。将溶液 A_1, A_2 分别与 B_2 反应所产生的两种微粒浸入乙醇并经超声波分散后, 用 JEM-1010 型透射电镜观测微粒形貌和粒径。

2 结果与讨论

根据 KBH_4, KOH 和 CuSO_4 的化学还原反应方

程式:



可知反应物的摩尔比为 $n(\text{CuSO}_4):n(\text{KBH}_4):n(\text{KOH})=4:1:8$. 按此配比进行试验, 即将溶液 A_1 滴入溶液 B_1 中, 反应完毕后可明显看到, 在生成的紫红色铜粉中夹带棕黄色沉淀物, 经分析棕黄色沉淀物为 Cu_2O ^[3]. 生成 Cu_2O 的原因是, 一方面铜与二价铜离子有如下反应^[4]:



虽然 Cu^+ 不稳定, 但在 Cu^{2+} 量较大时仍可能生成 Cu_2O ; 另一方面, 在反应(1)进行的过程中 KOH 不断被消耗, 可能导致部分 KBH_4 分解而使还原反应不完全, 生成了 Cu_2O 沉淀. KBH_4 分解也是反应过程中产生气体的原因.

根据以上分析, 要想获得较为纯净的铜粉, KOH 必须过量, 而 CuSO_4 的用量必须降低. 故设定反应物的摩尔比为 $n(\text{CuSO}_4):n(\text{KBH}_4):n(\text{KOH})=2:1:10$. 再者, 络合剂 EDTA 对 Cu^{2+} 的络合作用可以使溶液中的 $[\text{Cu}^{2+}]$ 下降, 有利于抑制反应(2)向右进行, 同时也可减少反应中 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 的生成, 避免产生 Cu_2O 沉淀. 从而制得更为纯净的铜粉. 将 A_2 和 B_2 反应所得的产物, 经 X 射线衍射分析表明为铜粉, 如图 1 所示.

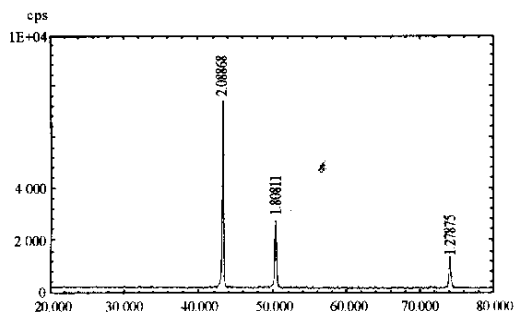


图 1 反应物的 X 射线衍射图

Fig.1 X-ray diffraction diagram of reaction product

加入分散剂 NP 对改善纳米铜粉的团聚以及控制铜粉粒子的成核具有显著的作用. 用 A_1 与 B_2 所制得的铜粉的透射电镜照片如图 2 所示, 用 A_2 与 B_2 所制得的铜粉的透射电镜照片如图 3 所示. 从图 2 和图 3 可看出, 未加 NP 制得的纳米铜粉团聚严重且铜粉的粒径较大, 而加 NP 后制得的铜粉呈类球形、分散性较好、粒度均匀、粒径 20 nm 左右. 这可

能与 NP 所具有的缓冲、络合及分散作用^[5]有关, 其作用机理有待进一步分析探讨.



图 2 未加入分散剂铜粉的透射电镜照片

Fig.2 SEM for copper powder without addition of dispersing agent

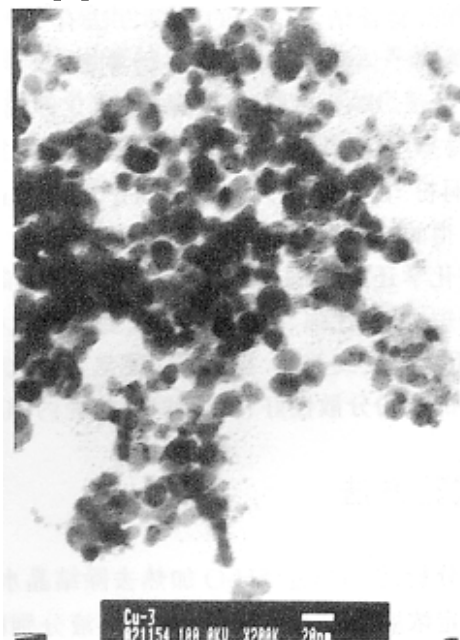


图 3 加入分散剂铜粉的透射电镜照片

Fig.3 SEM for copper powder with addition of dispersing agent

3 结 论

采用化学还原法,将反应物摩尔比控制为 $n(\text{CuSO}_4):n(\text{KBH}_4):n(\text{KOH})=2:1:10$,再辅以一定量的络合剂 EDTA 及分散剂 NP 可以制备出分散性良好的纳米级铜粉,其粒径 20 nm 左右。该方法工艺简单,易于操作,成本较低,易实现工业化生产。

参考文献:

- [1] 黄钧声,任山. 纳米铜粉研制进展[J]. 材料科学与工程,2001,19(2):76.
- [2] 肖寒,王瑞,余磊,等. 还原法制备纳米级铜粉[J]. 贵州师范大学学报,2003,21(1):4-6.
- [3] 黄钧声,任山,谢成文. 化学还原法制备纳米铜粉的研究[J]. 材料科学与工程,2003,21(1):57-59.
- [4] 张虹,白书欣,赵恂,等. 化学还原法制备纳米铜粉. 机械工程材料,1998,22(3):33-34.
- [5] 邱文革,陈树森. 表面活性剂在金属加工中的应用[M]. 北京:化学工业出版社,2003.7.

Preparation of nanostructured copper powders by chemical reduction

WU Hao, ZHANG Jian-hua

(National Engineering Research Center for P/M of Titanium and Rare Metals, Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals, Guangzhou 510651, China)

Abstract: When the mole ratio of reactant is $n(\text{CuSO}_4):n(\text{KBH}_4):n(\text{KOH})=2:1:10$ with addition of the complexing agent EDTA and dispersing agent NP, the nanostructured copper powder with grain size 20 nm and good dispersity is prepared with KBH_4 reducing CuSO_4 .

Key words: copper powder; nanometer; chemical reduction method

GL 和 TGL 型螺旋选矿机、溜槽

广州有色金属研究院选矿所设备中心生产的 GL 和 TGL 型螺旋选矿机、溜槽是一种新型高效重选设备,广泛应用于各类矿山。其特点如下:

- * 分选断面形状为复合立方抛物线;
- * 每圈螺距是变化的,且螺距与直径之比值大;
- * 设备结构合理,处理能力大、选别指标高;
- * 采用玻璃钢材料,一次整体成型,重量轻;
- * 螺旋槽面复合有耐磨层,耐磨性能好,寿命长;
- * 螺旋面不需加水,分带清晰,操作方便。

地址:广州市天河区长兴街广州有色金属研究院选矿所

邮编:510651 网址: <http://www.gzrinm.com>

电话:020-37239066, 61086392, 37239220, 37239221

传真:020-37238535

