

液相还原法制备纳米铜粉

秦 赢 张鹏远* 陈建峰

(北京化工大学 教育部超重力工程研究中心, 北京 100029)

摘 要: 研究了以 CuSO_4 为原料、以 KBH_4 为还原剂,在液相中还原制备纳米铜粉的实验方法。主要讨论了 KBH_4 与 CuSO_4 的反应过程,以及络合剂 EDTA、分散剂 PVP、表面修饰剂 SMA 对反应过程和产物的影响。最终两条反应路线都得到了分散性好的铜粉,平均粒径分别为 28.4 nm 和 40 nm。

关键词: 纳米铜粉; 硼氢化钾; 液相; 还原

中图分类号: O614.121; TF123.2⁺3

近年来,纳米铜粉的制备、性能及应用的研究在国内外一直受到广泛的关注。目前,纳米铜粉的制备方法主要有气相法、-射线法、等离子体法、机械化学法、电解法、液相还原法等。其中,气相法、-射线法制备方法工艺条件要求严格、投资大、能耗多、产率很低;机械化学法、电解法虽然制备工艺简单、成本低廉,但得到的产品大多颗粒直径过大、纯度不高^[1]。液相还原法是一种新型、高效的方法,由于具备设备简单、工艺流程短、易于工业化等特点,使该法的工业化更具有广阔前景。本论文基于此,对液相还原法制备纳米铜粉作了初步研究。

1 试验部分

1.1 试剂和仪器

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,北京世纪红星化工有限责任公司,分析纯; KBH_4 ,中国医药公司北京采购供应站,分析纯; KOH ,北京北化精细化学品有限责任公司,分析纯;EDTA(乙二胺四乙酸二钠),北京世纪红星化工有限责任公司,分析纯;PVP(聚乙烯吡咯烷酮 K-30),北京化学试剂公司,化学纯;表面修饰剂 SMA,自制。

LD5-2A 型离心机,北京医用离心机厂;XRD-6000 型 X-射线衍射仪,日本岛津;ZETASIZER 3000HS 型激光粒度分析仪,英国 MALVERN IN-

STRUMENTS; Hitachi H800 型透射电子显微镜。

1.2 纳米铜粉的制备

(1) KBH_4 只有在碱性条件下可以稳定存在,故用 KOH 溶液溶解,配制 KBH_4 - KOH 溶液(摩尔比为 1:8)作为还原体系。配制一定浓度的 CuSO_4 溶液并放入 1000 mL 的烧瓶中,开启搅拌电源,使烧瓶内溶液处于剧烈搅拌状态,常温下将还原体系缓缓滴入烧瓶中,烧瓶内迅速剧烈反应。反应完成后,溶液中存在沉淀,离心分离,去离子水洗涤三次,无水乙醇洗涤一次,放入真空干燥箱 40 °C 低温真空干燥获得产品。

(2) 向上面所配 CuSO_4 溶液中加入一定量的 EDTA 和一定量的 PVP,与 KBH_4 - KOH 还原体系进行反应,步骤同前。

(3) SMA 是一种亲油性纳米颗粒表面修饰剂,为了考察 SMA 的效果,在步骤(1)反应结束的时候,向烧瓶内加入一定量的 SMA,搅拌一段时间,静置,用分液漏斗分离出油层,向其中加入大量丙酮后有大量细微的红色粉末析出,离心分离后,再用丙酮洗两次,最后 40 °C 真空干燥得产品。

1.3 纳米铜粉的表征

用 X-射线晶体衍射仪测定粉体的 XRD 图,用透射电子显微镜观察颗粒的形貌和粒径,用激光散射粒度仪分析测定粉体的粒度分布和颗粒的团聚尺寸。

2 结果与讨论

2.1 产物的 XRD 表征

1.2 节步骤(1)的反应产物经 XRD 表征可知全部是 Cu_2O ,没有得到 Cu ,如图 1 中的 a 所示。1.2

收稿日期: 2006-03-03

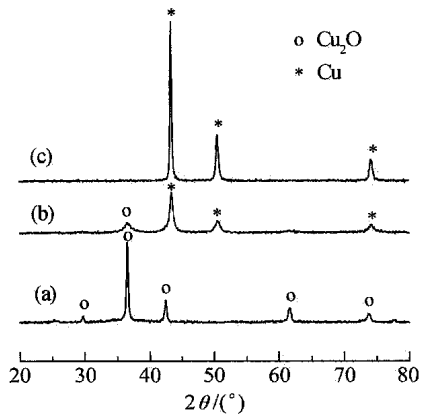
基金项目: 中石油优势产品生产技术的改进与新产品开发项目(050207-02-00)

第一作者: 男,1981 年生,硕士生

*通讯联系人

E-mail: zhangpy@mail.buct.edu.cn

节步骤(2)中加入 EDTA 和 PVP 后,生成产物经 XRD 表征可知大部分是单质 Cu,还有一少部分 Cu_2O ,如图 1 中的 b 所示。1.2 节步骤(3)中加入 SMA 后的产物经 XRD 表征可知全部是单质 Cu,如图 1 中的 c 所示。



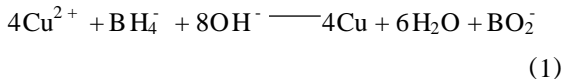
(a) CuSO_4 与 KBH_4 直接反应所得产物;(b) 加入 EDTA 和 PVP 后的反应产物;(c) 加入 S 后的反应产物

图 1 产物的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of samples

2.2 反应过程初探

有 KBH_4 参与的还原反应很复杂,反应条件不同,反应机理不同,得到的产物也不同。在本试验的条件下,文献报道 CuSO_4 与 KBH_4 应有如下反应^[2]



但是所得到的产物经 XRD 表征可知全部是 Cu_2O ,没有得到 Cu。分析可知,反应刚开始依照反应(1)进行,生成大量的 Cu 单质,但是溶液中大量游离的 Cu^{2+} 与 Cu 会有如下平衡:



这个反应的标准平衡常数很大 ($K^+ = c(\text{Cu}^{2+})/c^2(\text{Cu}^+) = 1.2 \times 10^6$),如果介质仅仅是水,没有外加其他物质, Cu^+ 不会稳定存在,铜元素以 Cu 和 Cu^{2+} 两种形式存在;但是此反应条件下具备了两个使 Cu^{2+} 转化为 Cu^+ 的条件:有还原剂存在; Cu^+ 必须以沉淀物或配合物的形式存在,藉以减小溶液中的 Cu^+ 浓度^[3-4]。而此时还原体系中存在大量的 OH^- 正是 Cu^+ 的沉淀剂,这就导致了最终产物是 Cu_2O ,而不是 Cu。

为了得到目标产物 Cu,就要尽可能的减少 Cu^+ 的存在,本文建议采用下述两个方案,一是加入 ED-

TA,与 Cu^{2+} 络合,减少溶液中游离的 Cu^{2+} ;另一个是用一种亲油性的表面修饰剂对铜粉表面进行修饰,将铜提取到油相中,与水相分离^[5]。

2.3 EDTA 与 PVP 的加入对产物的影响

加入 EDTA 后,生成产物是红色大颗粒,大部分是单质 Cu,还有一少部分 Cu_2O 。分析可知,当 Cu^{2+} 溶液中加入络合剂 EDTA 后, Cu^{2+} 以络离子的形式存在,游离的 Cu^{2+} 和 KBH_4 反应后,打破了溶液中的络合平衡, Cu^{2+} 逐渐解离出来,反应得以继续;此时游离的 Cu^{2+} 很少,由于新生成的 Cu 的还原性比 KBH_4 弱得多,所以 Cu^{2+} 优先与 KBH_4 反应,而反应(2)保持平衡状态,不会大量生成 Cu^+ ,因而产物大部分是单质 Cu,只有一少部分的 Cu_2O 。

此时得到的单质 Cu 颗粒很大且团聚现象严重,如图 2 所示,为了得到分散性更好、颗粒更小的单质 Cu,在溶液加入了水溶性高分子 PVP。PVP 在溶液中溶解度很大,可以起到很好的分散作用。加入一定量的 PVP 后反应所得产品的电镜照片图 3 显示此时铜粉为球形,由激光粒度分布仪测出粒子的平均粒径为 28.4 nm。

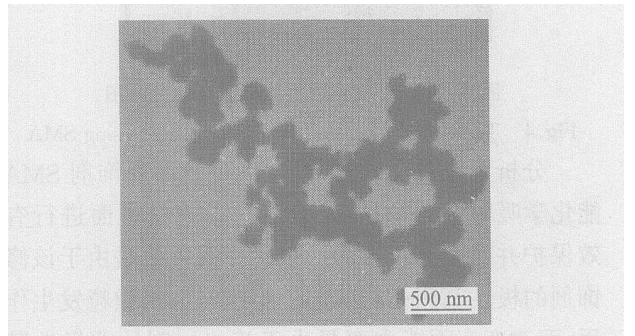


图 2 加入 EDTA 未加 PVP 时产物 TEM 图

Fig. 2 TEM of particles obtained by adding EDTA

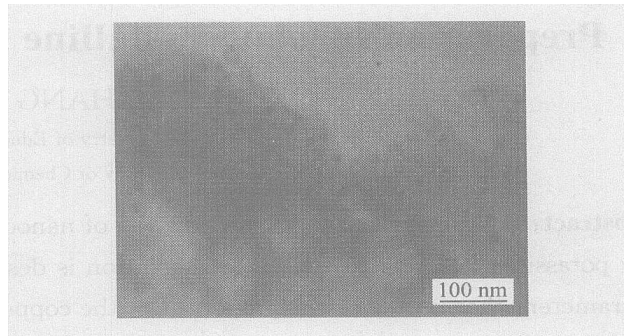


图 3 加入 EDTA 和 PVP 后产品的 TEM 图

Fig. 3 TEM of particles obtained by adding EDTA and PVP

线性高分子可改善铜粉粒径大小和团聚主要是由此类分子的静电效应及位阻效应所致, PVP 因不带电荷, 其分散作用应归于位阻效应。一方面, PVP 的加入可阻止铜粒子的长大。另一方面, 由于铜的疏水性, 容易被 PVP 的疏水基团所包围。吸附的 PVP 在颗粒表面形成了紧密保护层, 该分子有机长链的位阻作用又使原本相互亲合的纳米铜颗粒表面分隔开, 避免了铜颗粒之间的团聚, 起到保护剂与分散剂的作用^[6,7]。

2.4 SMA 的加入对产物的影响

反应开始时生成的铜粉在水溶液中, SMA 加入后, 与铜粉发生作用, 并将铜粉从水溶液中分离出来, 从而阻止了 Cu_2O 的生成。最后我们得到了平均粒径 40 nm 左右、分散很好的铜粉(如图 4 所示)。

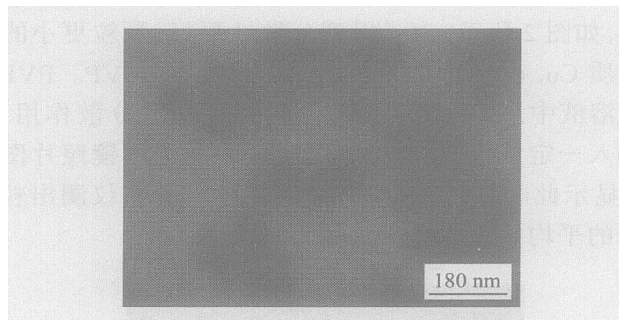


图 4 加入 SMA 后反应产物的 TEM 图

Fig. 4 TEM photograph of particles obtained using SMA

分析可知, 亲油性的纳米颗粒表面修饰剂 SMA 能化学吸附在铜粉颗粒表面上, 对铜粉表面进行有效保护并改变其表面能。吸附作用主要是由于该修饰剂的极性基团中的硫原子可以与铜粉颗粒发生作用, 而改变表面能主要是由于该修饰剂的非极性基团在颗粒外围形成疏水性的单分子层。

3 结论

(1) KBH_4 与 CuSO_4 直接反应, 得到的产物全部是 Cu_2O 。

(2) 在加入络合剂 EDTA 络合保护 Cu^{2+} 的情况下, 产物大部分是 Cu , 只有一少部分 Cu_2O 。PVP 作为分散剂可以明显改善产物的粒度分布, 使得产品粒径变小, 阻止铜粉的团聚。

(3) 表面修饰剂 SMA 的加入使得生成的铜粉从水相中分离出来, 阻止了的 Cu_2O 生成, 所得产品粒径小, 分散性更好。

参 考 文 献

- [1] 黄东, 南海, 吴鹤. 纳米铜粉的制备进展[J]. 金属功能材料, 2004, 11(2): 30 - 34.
- [2] 黄钧声, 任山, 谢成文. 化学还原法制备纳米铜粉的研究[J]. 材料科学与工程学报, 2003, 21(1): 57 - 59.
- [3] 南京大学无机及分析化学编写组. 无机及分析化学[M]. 第三版. 北京: 高等教育出版社, 1998.
- [4] 张虹, 白书欣, 赵恂, 等. 化学还原法制备纳米铜粉[J]. 机械工程材料, 1998, 22(3): 33 - 37.
- [5] Nandi A, Gupta M D, Bantia A K. Sulfonated polybutadiene random ionomer as stabilizer for colloidal copper nanoparticles[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2002, 197: 119 - 124.
- [6] 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.
- [7] Zhu H T, Zhang C Y, Yin Y S. Rapid synthesis of copper nanoparticles by sodium hypophosphite reduction in ethylene glycol under microwave irradiation[J]. Journal of Crystal Growth, 2004, 270: 722 - 728.

Preparation of nanocrystalline copper powders by a aqueous reduction

QIN Ying ZHANG Peng-yuan CHEN Jian-feng

(Research Center of the Ministry of Education for High Gravity Engineering and Technology,
Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: A simple method for preparation of nanocrystalline copper powders through reduction of copper sulfate by potassium borohydride in aqueous solution is described. The reduction process was studied in detail, and the parameters that influence the properties of the copper powders, such as effect of added complexing agent EDTA, the protective polymer PVP and surface modification agent SMA, were also investigated. Well-dispersed nanocrystalline copper powders were obtained, with average diameters of 28.4 nm and 40 nm depending on the conditions employed.

Key words: nanocrystalline copper powders; potassium borohydride; aqueous; reduction