



采用抗坏血酸液相还原法制备微纳米铜粉

张 萌¹, 霍 地¹, 孙旭东¹, 康 雁²

(1. 东北大学 材料各向异性与织构教育部重点实验室, 沈阳 110819;

2. 东北大学 中荷生物医学与信息工程学院, 沈阳 110169)

摘 要: 研究以抗坏血酸为还原剂、采用液相还原法制备微纳米铜粉过程中 pH 值、混合方式和混合速率对铜粉形貌和粒径的影响。采用 X 射线衍射仪(XRD)和扫描电子显微镜(SEM)对合成产物进行表征。结果表明: 液相反应溶液体系的 pH 值对反应产物的物相及其形貌有决定性的影响; 当 pH 值控制为 3~8 时, 还原产物为纯铜相; 当 pH 为 9~12 时, 产物是金属 Cu 与 Cu₂O 混合相; 当 pH 值高于 13 时, 还原产物为 Cu₂O 相; 反向滴定即 CuSO₄ 溶液向抗坏血酸溶液中滴定时制备的铜粉颗粒粗大呈微米级, 正向滴定获得的铜粉细小呈亚微米级; 以快速倾倒方式获得的铜粉颗粒尺寸分布窄且分散性良好, 以慢速滴注获得的铜粉的尺寸与形状与前者的相近, 但分布不均匀。

关键词: 铜粉; 抗坏血酸; 混合方式; 混合速率

文章编号: 1004-0609(2017)-04-0747-06

中图分类号: TG146.11; TF123

文献标志码: A

自 1995 年 HU 等^[1]指出微纳米铜粉由于其低电阻可以用于电子连接后,其性质引起了电子工业界的很大兴趣。微纳米铜粉作为重要的工业原料,可代替贵金属粉末用在高效催化剂^[2]、导电浆料^[3]、导电胶^[4]、高级润滑油^[5]等领域。由于可以大大降低工业成本,其应用前景广阔。因此,对微纳米铜粉的研究已经引起很大的关注。迄今为止,许多不同技术被用于制备微纳米铜粉,例如热分解法^[6]、机械化学法^[7]、电子束辐照法^[8]、溶胶-凝胶法^[9]、电化学法^[10]和液相化学还原法^[11]等。其中,液相还原法制备微纳米铜粉有诸多的优点,如设备简单、工艺流程短、投资小、产量大、成本低、易工业化生产等。

液相还原法中常采用的还原剂包括抗坏血酸^[12]、油酸^[13]、硼氢化钾^[14]、水合肼^[15]等。其中,抗坏血酸的抗氧化特性使其在制备微纳米铜粉的过程中能够有效抑制铜粉的进一步氧化,同时由于其本身具有无毒环保的优势,所以抗坏血酸还原制备微纳米铜粉引起了越来越多的兴趣^[16-17]。实验表明:液相还原时,不同的条件参量对合成制备的微纳米铜粉特性有重要影响。但是对于抗坏血酸作为还原制备亚微米铜粉过程中的影响参数尚不完全清楚。在此,本文作者以 CuSO₄·5H₂O 为原料,以抗坏血酸为还原剂, PVP 为保护剂,液相还原制备了铜粉,研究了液相介质的

pH 值,混料方式和混合速率对制备铜粉形貌和粒径的影响。

1 实验

实验原料为 CuSO₄·5H₂O(分析纯),抗坏血酸(C₆H₈O₆,分析纯),聚乙烯吡咯烷酮(PVP, K-30)为保护剂及分散剂, NaOH 溶液(2 mol/L),浓硫酸(分析纯),以上试剂皆为购自国药集团化学试剂有限公司。去离子水为实验室自制。

典型的实验过程如下:称取 0.02 mol 的 CuSO₄·5H₂O,用 100 mL 去离子水配置成 0.2 mol/L 的水溶液(溶液 A)。按照 Cu 与 PVP 质量比 1:2 称取 2.56 g PVP 搅拌溶解于 100 mL 去离子水中。然后按照 CuSO₄ 与抗坏血酸摩尔比 1:3 称取 0.06 mol 抗坏血酸加入到 PVP 的水溶液中,配置成还原剂+保护剂的混合水溶液(溶液 B)。搅拌并将混合溶液 B 加热到 80 ℃,转速 100 r/min。用 NaOH、H₂SO₄ 调节混合溶液的 pH 值,调节范围在 pH 3~13。再将溶液 A 以 10 mL/min 的速度滴注到溶液 B 中,反应时间 60 min。反应完成后离心分离,用去离子水超声清洗 3 次,再用无水乙醇清洗 2 次。清洗完成后放在真空干燥箱中干燥。

用 X 射线衍射仪(MPDDY2094 型, PANalytical 公司)对制备出的样品进行物相分析, 铜靶($\lambda=1.5404$ Å), 扫描范围为 $20^\circ\sim 100^\circ$ 。采用场发射扫描电子显微镜(JSM-7001F 型, JEOL 公司生产)观察粉末的粒度和形貌, 测试前对样品进行喷金处理。

2 结果与讨论

2.1 pH 对铜粉物相与形貌的影响

2.1.1 物相分析

图 1 所示为不同 pH 值下液相还原制备的铜粉样品的 XRD 谱。由图 1 可以看出, 随着 pH 值的升高, 反应产物的物相也发生转变。当 pH 值分别为 3、5、8 时, 所制备的铜粉的 XRD 谱与金属铜的标准卡片(JCPDS 04-0836)的衍射数据相吻合, 衍射峰的位置与 2θ 值(43.29° 、 50.43° 、 74.13° 、 89.93° 、 95.14°)相一致, 表明产物为面心立方的单质铜, 且在产物中未检测到铜的氧化物的存在。当 pH 值达到 9 时, 除了金属铜之外, 反应产物已经开始出现 Cu_2O 相(JCPDS 65-3288)。

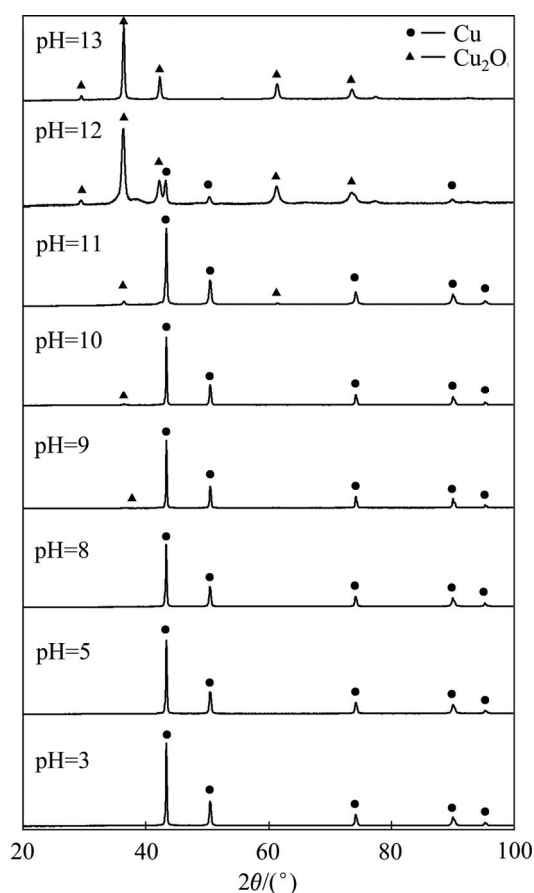


图 1 不同 pH 值下制备的样品 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of sample under different pH values

随着 pH 值的继续升高, Cu_2O (111)衍射峰的强度逐渐增大。通过 Cu_2O 的(111)衍射峰与 Cu 的(111)衍射峰的峰强度比值分析, 由 pH=9 时 $I_{\text{Cu}_2\text{O}(111)} / I_{\text{Cu}(111)} = 0.0378$ 到 pH=11 时 $I_{\text{Cu}_2\text{O}(111)} / I_{\text{Cu}(111)} = 0.0888$, 表明 Cu_2O 的含量随着 pH 值的升高而增加。但这时产物大部分仍为单质铜。当 pH 值升高到 12 时, 衍射峰的位置发生很大的变化, 通过分析, 产物为 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ 混合物。 $I_{\text{Cu}_2\text{O}(111)} / I_{\text{Cu}(111)} = 2.33$ 说明 Cu_2O 含量明显高于 Cu 含量, 说明在此酸碱度条件下, 相的组成发生剧烈变化, 主导相变为 Cu_2O 。pH 值继续升高到 13 时, 从 XRD 谱可以看出反应产物为 Cu_2O , 不存在单质 Cu。

在以抗坏血酸作为还原剂的反应体系中, 其能够抑制在反应过程中产物 Cu 和 Cu_2O 被氧化成 CuO ^[18]。抗坏血酸是较强的还原剂, 其分子结构中具有二烯醇结构和内酯环, 且有二手性碳原子, 因此, 抗坏血酸的化学性质极为活泼。但是, 反应体系的 pH 值对抗坏血酸的还原性存在显著的影响。研究表明^[12], 一方面随着 pH 值升高, 抗坏血酸的电位电势随之降低, 使抗坏血酸的还原能力增强。另一方面, 在强碱性溶液中, 其进一步水解为二酮古罗糖酸。从而导致抗坏血酸还原能力降低。因此, 最终导致抗坏血酸的还原能力减弱, 随着 pH 的升高抗坏血酸只能将 Cu^{2+} 还原为 Cu_2O 。

2.1.2 形貌分析

用扫描电镜对不同 pH 值条件下合成的样品进行 SEM 形貌分析, 结果如图 2 所示。图 2(a)所示为 pH=8 时铜粉的 SEM 像。从图 2(a)中可以看出, 在此实验条件下, 制备出的金属铜为光滑的不规则多面体, 周围有粒径较小的颗粒并且部分颗粒团聚在一起。当 pH 值升高到 9 时, 产物形貌与 pH=8 时的相似(见图 2(b)), 但是值得注意的是, 在部分微米级金属铜颗粒的表面开始产生纳米级颗粒, 对应上面的 XRD 结果可见, 新生成的 Cu_2O 颗粒附着在原来的铜颗粒上。随着 pH 值的继续增加, 金属铜颗粒的尺寸逐渐减小, 并且从多面体转变为球形颗粒, 同时, 在铜颗粒表面的纳米颗粒逐渐演变为针棒状, 形成类似毛刺状颗粒。当 pH 值为 11 时, 金属铜减小为 500 nm 左右的球形颗粒。当 pH 值升高到 12 时, 开始产生纤维状产物, 同时, 在其中分布有部分球形颗粒, 纤维状产物有团聚成球形趋势。当 pH 值继续升高到 13 时, 产物全部为 200 nm 左右的光滑球形 Cu_2O 颗粒。

由此可见, 液相还原反应体系的 pH 值影响反应过程及产物形貌。LIU 等^[17]提出 Cu^{2+} 与 OH^- 首先反应形成 $\text{Cu}(\text{OH})_2$, 随后 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 与 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ 反应生成 Cu_2O , Cu_2O 再次被还原生成 Cu。在本实验中, 采用

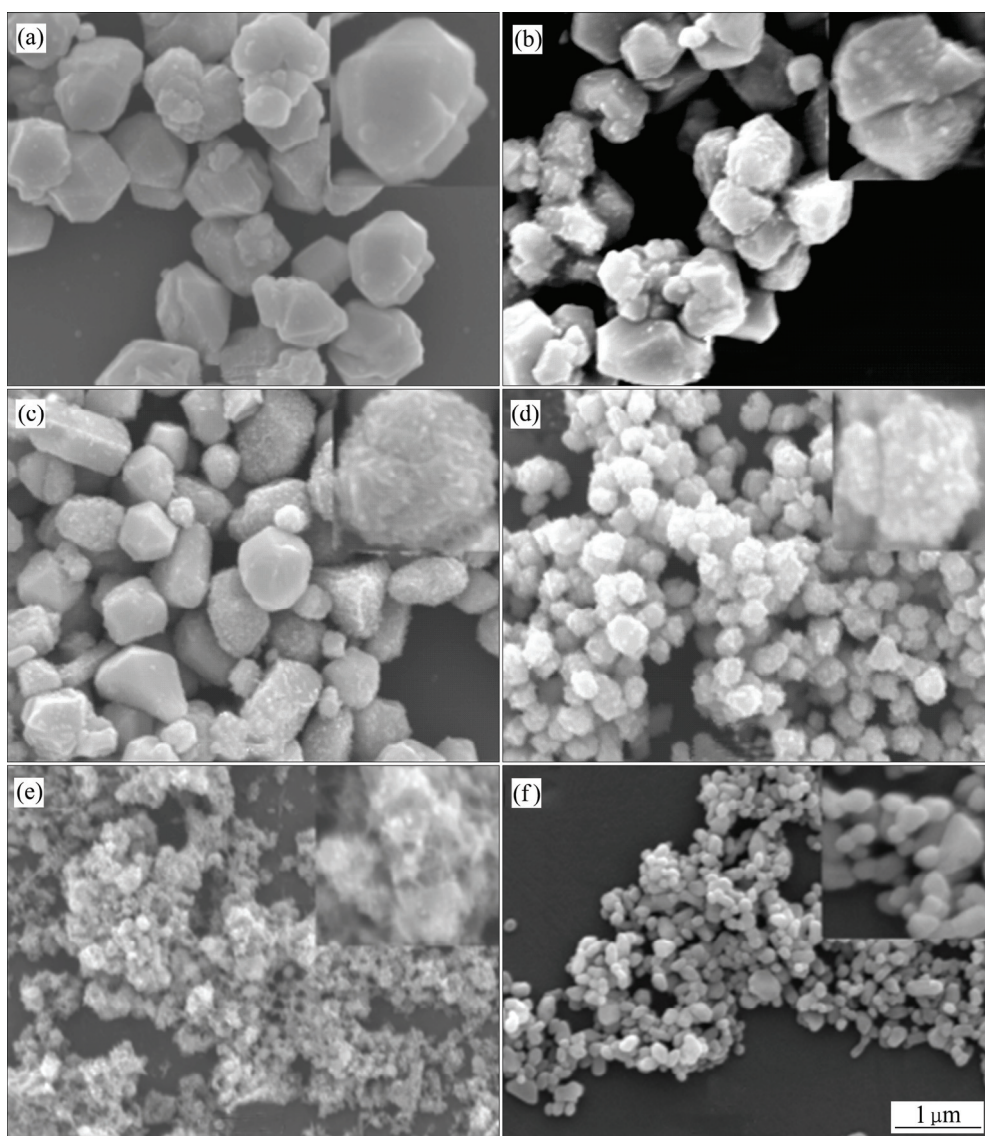


图 2 不同 pH 值下制备出的产物 SEM 像

Fig. 2 SEM images of products prepared under different pH values: (a) pH=8; (b) pH=9; (c) pH=10; (d) pH=11; (e) pH=12; (f) pH=13

XRD 物相分析时发现物相类型直接受 pH 值影响。在铜的液相还原过程中, 首先 Cu^{2+} 与过量的 OH^- 反应形成 $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$, 液相体系的酸碱度决定 $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$ 反应分解历程, 依据溶液的 pH 大小, 抗坏血酸还原 Cu^{2+} 分别生成 Cu_2O 和 Cu ; 相应地影响到产物的形貌, 金属铜颗粒逐渐由多面体状演变成球状, 氧化亚铜颗粒先点状形核, 然后演变成线状, 最后成颗粒状。

2.2 混合方式对铜粉形貌的影响

对硫酸铜盐溶液与还原剂溶液的不同混合方式获得的铜粉进行形貌观察, 结果如图 3 所示。在 pH=3 条件下, 采用正向滴注即抗坏血酸溶液滴入到 CuSO_4 溶液中, 除微米级尺寸的铜颗粒外, 还存在大量粒径

在 200~600 nm 之间的亚微米级颗粒, 而且颗粒团聚比较明显(见图 3(a))。在 pH=3 条件下, 采用反向滴注时, 铜粉颗粒尺寸明显增大呈微米级别, 粒径大约为 2 μm , 但是铜粉颗粒没有发生团聚(见图 3(b))。

将抗坏血酸滴注到硫酸铜中制得的铜粉的粒径明显小于硫酸铜滴注到抗坏血酸制得铜粉的粒径。采用化学还原法制备粉体过程中晶粒的粒径大小主要是由成核速率和生长速率控制的, 不同混料方式影响成核速率和生长速率。正向滴注混合时, 将抗坏血酸滴注到硫酸铜溶液中, 反应开始时还原剂浓度低, Cu^{2+} 与抗坏血酸形成水溶的配合物。经过一段时间 Cu^{2+} 达到临界过饱和浓度后, 产生爆发形核并且保持高的形核率。由于在形核过程中 Cu^{2+} 消耗很大, 生长过程中 Cu^{2+}

浓度已经很低,所以生长速率较慢,最后得到粒径较小的 Cu^{2+} 。反向滴定时,溶液中抗坏血酸浓度保持高浓度,当将硫酸铜滴加到还原剂溶液中,铜被还原马上形核, Cu 连续生长,保持较快的生长速率,最后获得的铜粉的粒径明显增大。

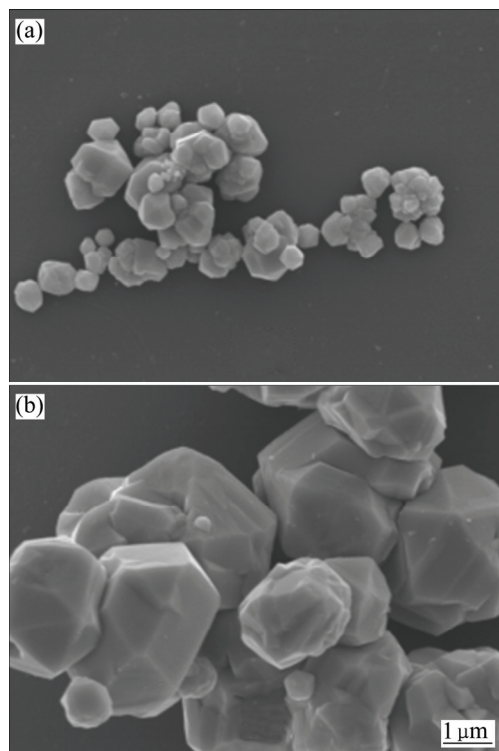


图3 不同混合方式下制备铜粉的 SEM 像

Fig. 3 SEM images of samples under different mixing ways: (a) Ascorbic acid $\rightarrow$ CuSO_4 ; (b) $\text{CuSO}_4 \rightarrow$ Ascorbic acid

2.3 混合速率对铜粉形貌的影响

图 4(a)所示为在 $\text{pH}=3$ 条件下快速倾倒方式下 CuSO_4 溶液直接加入到抗坏血酸溶液中制备出的铜粉的 SEM 像。从图 4(a)可以看出,用倾倒方式制备出的铜粉粒径分布较窄, Cu 粉颗粒成不规则多面体型且表面光滑,平均粒径在 $1\ \mu\text{m}$ 左右,分散性良好。快速混合时, Cu^{2+} 的浓度迅速达到临界成核浓度,此时,反应体系中会形成大量 Cu 晶核。由于 Cu^{2+} 大量被还原导致浓度迅速下降到成核所需的临界过饱和浓度,在此条件下反应体系中不再发生形核,晶粒进入长大阶段。 Cu 晶粒的成核和长大过程可以分开进行,符合“爆发形核、缓慢生长”的模型从而可以制备出大小均一、粒度分布窄的 Cu 颗粒^[19-20]。图 4(b)所示为在 $\text{pH}=3$ 条件下将 CuSO_4 溶液滴注到溶液中制得的铜粉的 SEM 像。可以看出,制备出的铜粉多数为 $1\ \mu\text{m}$ 左右的不规则多面体并存在少量粒径较小的颗粒,颗粒大小不均匀。相反当采用慢速滴注时,形核后局部的

而过饱和浓度还会达到临界过饱和浓度,从而会二次形核和多次形核。这样使形核与生长过程一起进行,晶核的生长时间不一致,所以形成的铜晶粒大小不一。

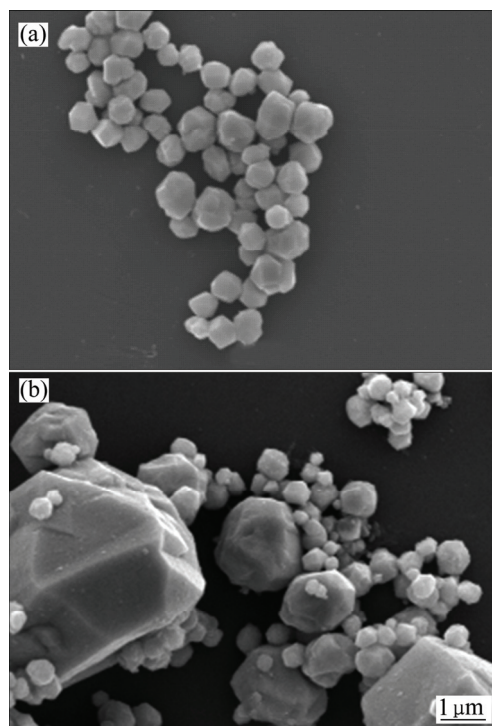


图4 不同混合速率下制备铜粉的 SEM 像

Fig. 4 SEM images of samples under different mixing rates: (a) Dump; (b) Drip

3 结论

1) 反应体系的 pH 值决定了反应物相及其形貌。当 pH 值为 3~8 时,还原反应产物为纯铜相;当 pH 值为 8~13 时,还原产物为 Cu 和 Cu_2O 混合相; pH 值继续升高到 13 时,反应产物完全转变为 100~200 nm 的 Cu_2O 类球形颗粒。

2) 在 $\text{pH}=3$ 条件下,不同的混料加入方式对铜粉形貌有很大影响。 Cu^{2+} 滴加到还原剂溶液中制备出的铜粉颗粒尺寸较大,粒径为 $2\ \mu\text{m}$,形状规则。而还原剂溶液滴加到 Cu^{2+} 溶液中制备出的铜粉颗粒较小,粒径在 200~600 nm 之间。

3) 在 $\text{pH}=3$ 条件下,以快速倾倒方式混合获得的铜粉颗粒成不规则多面体型且表面光滑,平均粒径在 $1\ \mu\text{m}$ 左右,颗粒尺寸分布窄且分散良好。以慢速滴注方式获得的铜粉的尺寸与形状与前者相近,但是颗粒大小分布不均匀。

REFERENCES

- [1] HU C K, LUTHER B, KAUFMAN F B, HUMMEL J, UZOH C, PEARSON D J. Copper interconnection integration and reliability[J]. *Thin Solid Films*, 1995, 262: 84–92.
- [2] DONG Lin, YAO Xiao-jiang, CHEN Yi. Interactions among supported copper-based catalyst components and their effects on performance: A review[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2013, 34(5): 851–864.
- [3] 刘晓琴, 苏晓磊. 铜电子浆料的研究发展现状[J]. *硅酸盐通报*, 2013, 32(12): 2502–2507.
LIU Xiao-qin, SU Xiao-lei. Research progress and developments of conductive copper paste[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2013, 32(12): 2502–2507.
- [4] 叶楠敏, 程继贵, 陈闻超, 李剑峰. 凝胶浇注法制备的纳米铜粉在导电胶中的应用[J]. *中国有色金属学报*, 2015, 25(5): 1264–1269.
YE Nan-min, CHENG Ji-gui, CHEN Wen-chao, LI Jian-feng. Application of nano-sized copper powders prepared by gel-casting method in conductive adhesives[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2015, 25(5): 1264–1269.
- [5] 于鹤龙, 许 一, 王晓丽, 史佩京, 徐滨士. 纳米铜润滑油添加剂的制备及其性能研究[J]. *中国有色金属学报*, 2006, 20(5): 86–89.
YU He-long, XU Yi, WANG Xiao-li, SHI Pei-jing, XU Bin-shi. Research on the preparation and properties of Cu nanoparticles lubricant additive[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2006, 20(5): 86–89.
- [6] YABUKI A, ARRIFFIN N, YANASE M. Low-temperature synthesis of copper conductive film by thermal decomposition of copper-amine complexes[J]. *Thin Solid Films*, 2011, 519(19): 6530–6533.
- [7] DING J, TSUZUKI T, MCCORMICK P G, STREET R. Ultrafine Cu particles prepared by mechanochemical process[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 1996, 234: L1–L3.
- [8] ZHOU F, ZHOU R, HAO X F, WU X F, RAO W. Influences of surfactant (PVA) concentration and pH on the preparation of copper nanoparticles by electron beam irradiation[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2008, 77(2): 169–173.
- [9] 李双明, 刘 慧, 于三三, 李文秀. 柠檬酸溶胶-凝胶法制备纳米铜[J]. *中国粉体技术*, 2013, 19(6): 49–53.
LI Shuang-ming, LIU Hui, YU San-san, LI Wen-xiu. Preparation of copper nano-particles by citrate sol-gel process[J]. *China Powder Science and Technology*, 2013, 19(6): 49–53.
- [10] 徐建林, 陈纪东, 杨树华. pH 值对电化学制备纳米铜粉的影响[J]. *有色金属*, 2011, 63(2): 86–89.
XU Jian-lin, CHEN Ji-dong, YANG Shu-hua. Effect of pH on copper nanoparticle preparation by electrochemical method[J]. *Nonferrous Metals*, 2011, 63(2): 86–89.
- [11] 张 琼, 张俊计, 陶 霜, 周 慧, 汤 婷. 液相还原法制备超细铜粉的研究[J]. *陶瓷学报*, 2013, 34(2): 178–180.
ZHANG Qiong, ZHANG Jun-ji, TAO Shuang, ZHOU Hui, TANG Ting. Preparation of ultrafine copper powders by liquid-phase-reduction method[J]. *Journal of Ceramics*, 2013, 34(2): 178–180.
- [12] LIU Q M, KAZUAKI N, KENSUKE K, MASAZUM O. Effects of reaction on the preparation of submicron Cu particles by liquid phase reduction method and the study of reaction mechanism[J]. *Powder Technology*, 2013, 241(3): 98–104.
- [13] WEN J, LI J, LIU S J, CHEN Q Y. Preparation of copper nanoparticles in a water/oleic acid mixed solvent via two-step reduction method[J]. *Colloids and Surfaces A*, 2011, 373(1): 29–35.
- [14] ZHANG Q L, YANG Z M, DING B J, LAN X Z, GUO Y Z. Preparation of copper nanoparticles by chemical reduction method using potassium borohydride[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society China*, 2012, 20(S1): s240–s244.
- [15] VASEEM M, LEE K M, KIM D Y, HAHN Y B. Parametric study of cost-effective synthesis of crystalline copper nanoparticles and their crystallographic characterization[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2011, 125(3): 334–341.
- [16] 胡永栓, 唐 耀, 周珺成, 何 为. 室温下抗坏血酸还原法制备纳米铜粉研究[J]. *材料导报*, 2013, 27(22): 43–46.
HU Yong-shuan, TANG Yao, ZHOU Jun-cheng, HE Wei. Synthesis of copper nanoparticles by L-ascorbic acid at room temperature[J]. *Material Review*, 2013, 27(22): 43–46.
- [17] LIU Qing-ming, YASUNAMI T, KURUDA K, OKIDO M. Preparation of Cu nanoparticles with ascorbic acid by aqueous solution reduction method[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society China*, 2012, 22(9): 2198–2203.
- [18] HUMINIC G, HUMINIC A. Application of nanofluids in heat exchangers: A review[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2012, 16: 5625–5638.
- [19] 吴 涛, 李玉虎, 刘志宏, 李清湘, 刘智勇. 加料方式对葡萄糖还原法制备的氧化亚铜形貌和粒度的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2012, 17(3): 383–389.
WU Tao, LI Yu-hu, LIU Zhi-hong, LI Qing-xiang, LIU Zhi-yong. The effect of feeding ways on morphology and granularity of cuprous oxide prepared by glucose reduction in aqueous solution[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2012, 17(3): 383–389.
- [20] 王岳俊, 周康根, 蒋志刚. 加料方式对超细氧化亚铜粉体分散性与粒度稳定性的影响[J]. *无机材料学报*, 2012, 27(2): 195–200.
WANG Yue-jun, ZHOU Kang-gen, JIANG Zhi-gang. Effects of reactant mixing mode on dispersibility and particle size stability of cuprous oxide particles[J]. *Journal of Inorganic Material*, 2012, 27(2): 195–200.

Preparation of Cu micro/nanoparticles with ascorbic acid by liquid phase reduction method

ZHANG Meng¹, HUO Di¹, SUN Xu-dong¹, KANG Yan²

(1. Key Laboratory of Anisotropy and Texture of Materials, Ministry of Education,
Northeastern University, Shenyang 110819, China;

2. Sino-Dutch Biomedical and Information Engineering School, Northeastern University, Shenyang 110169, China)

Abstract: The micro/nano copper powders were prepared by liquid phase reduction using ascorbic acid as reducing agent. Meanwhile, the effects of pH value, mixing ways and mixing rates on the characteristics of copper powders were discussed. The as-synthesized products were characterized by X-ray diffractometry (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The results show that the pH value of reactive solution system has key effect on phase type and morphology of the products. Pure Cu phase is obtained in the pH range of 3–8, and then Cu and Cu₂O mixed phases are obtained, finally it is pure Cu₂O as the pH exceeds 13. The particle size of copper powders prepared by reverse titration is large and in micron grade. Conversely, it is small and in submicron size. The distribution of Cu powder size obtained by dump is narrow and well dispersed compared to that of the powder prepared by slow dripping.

Key words: Cu powder; ascorbic acid; mixing mode; mixing rate

Foundation item: Project(61372014) supported by the National Natural Science Foundation of China

Received date: 2016-01-13; **Accepted date:** 2016-06-15

Corresponding author: HUO Di; Tel: +86-24-83691572; E-mail: huodi@atm.neu.edu.cn

(编辑 龙怀中)