

## 硼氢化钾还原法制备纳米铜粉

张秋利<sup>1,2</sup>, 杨志懋<sup>1</sup>, 丁秉钧<sup>1</sup>

(1. 西安交通大学 理学院, 西安 710049;

2. 西安建筑科技大学 冶金工程学院, 西安 710055)

**摘要:** 采用硼氢化钾为还原剂制备分散性好的纳米铜粉。研究反应物配比、无水硫酸铜的浓度、反应温度、分散剂对产物粒径及转化率的影响。利用 SEM 表征铜粉的形貌。结果表明, 制备纳米铜粉的较好工艺条件是: 硼氢化钾与无水硫酸铜的摩尔比为 3:4, 无水硫酸铜的浓度为 0.4 mol/L, 反应温度为 30 °C, 采用正丁醇为分散剂。所制铜粉颗粒为近球形, 平均粒径约为 100 nm。

**关键词:** 纳米铜粉; 硼氢化钾; 还原法

中图分类号: TG 146.1

文献标识码: A

## Preparation of copper nanoparticles by chemical reduction using potassium borohydride

ZHANG Qiu-li<sup>1,2</sup>, YANG Zhi-mao<sup>1</sup>, DING Bing-jun<sup>1</sup>

(1. School of Science, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;

2. School of Metallurgical Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

**Abstract:** High dispersive copper nanoparticles were prepared by the chemical reduction method using potassium borohydride as reducing agent. The effects of reactant ratio, concentration of CuSO<sub>4</sub>, reaction temperature, dispersant on the size of product and conversion rate were studied. The morphology of copper nanoparticles was characterized by scanning electron microscopy. The results show that the optimum process conditions are as follows: the molar ratio of KBH<sub>4</sub> to CuSO<sub>4</sub> is 3:4, the concentration of CuSO<sub>4</sub> is 0.4 mol/L, reaction temperature is 30 °C, and using *n*-butyl alcohol as dispersant. The average particle size of copper powders with spherical shape gained is about 100 nm.

**Key words:** copper nanoparticles; potassium borohydride; chemical reduction

纳米铜粉因其具有优良的物理和化学性质, 可作为催化剂直接应用于化工行业, 也可以用于高级润滑剂。纳米铜粉是高导电率、高强度纳米铜材不可缺少的基础原料。迄今为止, 纳米铜粉的主要制备方法有: 气相蒸发法、等离子体法、机械化学法、 $\gamma$  射线辐照-水热结晶联合法、化学还原法等<sup>[1-9]</sup>。大多数制备方法存在着一定的问题, 如气相蒸汽法所需原料气体价格昂贵、设备复杂、成本高; 机械化学法制备的铜粉不均匀, 粒径分布宽, 易引入杂质; 等离子法能量利用率低;  $\gamma$  射线法产品难以收集。正因为以上缺点, 使

得这些制备方法的应用推广受到了限制<sup>[1-2, 4]</sup>。

液相还原法制备纳米铜粉有其独到的优点, 如设备简单、工艺流程短、易工业化生产等。目前常采用的还原剂包括甲醛<sup>[10]</sup>、抗坏血酸<sup>[11]</sup>、次亚磷酸钠<sup>[12-13]</sup>、水合肼<sup>[14]</sup>等, 但是这些还原剂有的有剧毒, 有的还原能力差, 有的成本太高, 或有的反应过程中易引入其他杂质, 因此, 寻找更为合适的还原剂, 研究更为理想的反应体系成为纳米铜粉制备研究的重要课题。本文作者采用硼氢化钾为原料研究制备纳米铜粉, 通过研究反应物配比、硫酸铜浓度、反应温度、分散剂等

因素的影响, 得出较优制备工艺条件, 并用电子扫描电镜对其进行表征。

## 1 实验

### 1.1 试剂与仪器

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{KOH}$  均为分析纯,  $\text{KBH}_4$  为化学纯。HH-4 型数显恒温水浴锅, JJ-1 型定时搅拌器, DZF-6050 型真空干燥箱, 欧美克激光粒度仪, TESCAN VEGA 扫描电子显微镜。

### 1.2 实验步骤

将一定量的  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  溶于去离子水, 加入分散剂并混合均匀; 同时将  $\text{KBH}_4$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{EDTA}$  按一定比例配成溶液, 在搅拌作用下将  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  溶液滴加到  $\text{KBH}_4$  溶液中, 反应一定时间后抽滤, 分别用无水乙醇和丙酮洗涤 3 次, 最后于真空干燥箱中干燥。

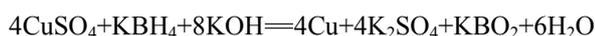
### 1.3 样品的表征

用激光粒度仪测定其平均粒度; 用电子扫描电镜 (SEM) 观察粒子的形貌及大小。

## 2 结果与讨论

### 2.1 硼氢化钾与铜离子配比的影响

$\text{KBH}_4$  是一种强还原剂, 在空气中稳定, 与酸和氧化剂有燃烧的危险, 与水接触会缓缓地散发出氢气, 在碱性溶液中稳定, 因此用  $\text{KBH}_4$  还原法制备铜粉要在碱性环境中进行, 实验中选择  $\text{KOH}$  作为碱性介质, 为避免  $\text{Cu}^{2+}$  在碱性介质中形成氢氧化铜沉淀, 在硫酸铜溶液中添加配合剂  $\text{EDTA}$ 。硼氢化钾与硫酸铜在碱性条件下的反应方程式为:



由此可知  $\text{KBH}_4$  与  $\text{CuSO}_4$  反应的理论摩尔比为 1:4。本实验选择不同的摩尔比, 固定反应时间为 0.5 h, 考察其对铜粉粒径及转化率的影响, 其结果如图 1 和图 2 所示。

由图 1 和图 2 可知, 随着  $\text{KBH}_4$  与  $\text{CuSO}_4$  摩尔比的增大, 即  $\text{KBH}_4$  加入量的增加, 硫酸铜反应转化率提高, 摩尔比在 0.75 (即 3:4) 左右时, 反应转化率约为 95%, 增大趋势近于平缓; 且此时, 反应生成的铜粉粒度最小, 所以当  $\text{KBH}_4$  与  $\text{Cu}^{2+}$  的摩尔比为 3:4 时,

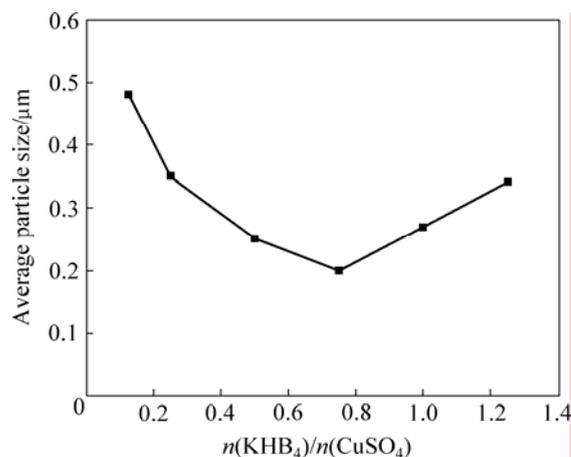


图 1  $\text{KBH}_4$  与  $\text{CuSO}_4$  的摩尔比对铜粉粒度的影响

Fig.1 Effect of molar ratio of  $\text{KBH}_4$  to  $\text{CuSO}_4$  on average particle size

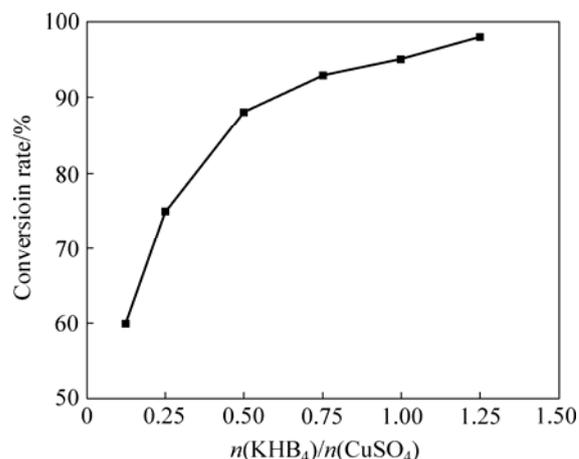


图 2  $\text{KBH}_4$  与  $\text{CuSO}_4$  的摩尔比对转化率的影响

Fig.2 Effect of molar ratio of  $\text{KBH}_4$  to  $\text{CuSO}_4$  on conversion rate

反应转化率较高且消耗  $\text{KBH}_4$  的量较少, 故为最佳配比。

### 2.2 $\text{Cu}^{2+}$ 的初始浓度的影响

溶液中生成纳米铜粉的过程可以分为两个阶段。第一阶段是生成铜晶核, 第二阶段是铜晶核的长大。制备纳米铜粉即是使生成晶核速度很快, 而其长大较慢, 这就需要控制好反应物  $\text{Cu}^{2+}$  的初始浓度。固定  $\text{KBH}_4$  与  $\text{CuSO}_4$  摩尔比为 0.75, 改变  $\text{Cu}^{2+}$  的初始浓度, 考察其对铜粉粒径的影响, 结果如图 3 所示。

由图 3 可知, 随着  $\text{Cu}^{2+}$  初始浓度的增大, 反应速率提高。反应速率的增大, 使铜粉晶核数量相应地增加, 从而获得粒径较小的铜粉; 但反应物浓度太大, 晶核数目过多, 会导致晶核团聚, 反而使粒径变大, 因此选择  $\text{Cu}^{2+}$  的初始浓度为 0.4 mol/L。

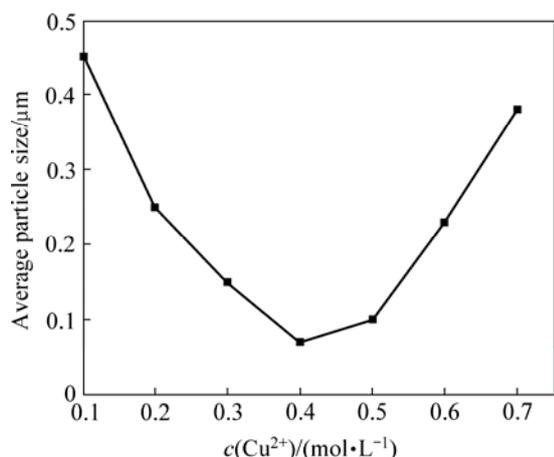


图3  $\text{Cu}^{2+}$ 浓度对铜粉粒度的影响

Fig.3 Effect of concentration of  $\text{Cu}^{2+}$  on average particle size of copper

### 2.3 温度的影响

固定  $\text{KHB}_4$  与  $\text{CuSO}_4$  的摩尔比为 0.75, 硫酸铜的浓度为 0.4 mol/L, 改变反应温度, 实验结果见图 4。

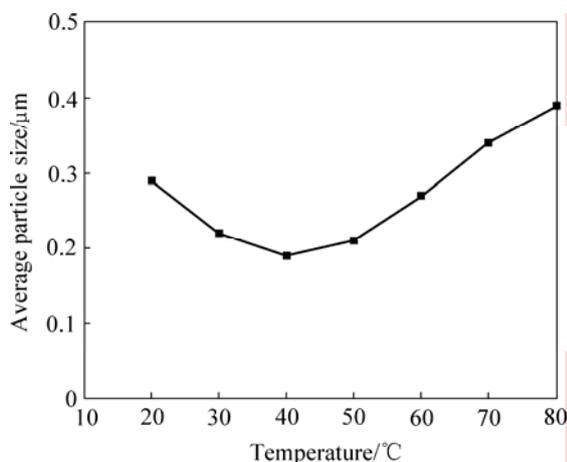


图4 反应温度对铜粉粒度的影响

Fig.4 Effect of reactive temperature on average particle size of copper

由图 4 可知, 随着温度的升高, 铜粉的粒度随之减小, 但上升到一定温度时, 粒度变化曲线又上升。在反应体系中, 温度对成核速度的影响大于对生长速度的影响, 所以当温度升高时, 成核速度比生长速度快, 得到的铜粉粒径较小; 但当温度过高时, 晶核的表面活性增强, 晶核之间容易发生碰撞而团聚, 反而使粒径增大。研究表明<sup>[1]</sup>, 在较低的反应温度下可使产物的纯度提高, 减少铜粉的氧化。所以实验选择反应温度为 30  $^{\circ}\text{C}$ 。

### 2.4 分散剂的影响

纳米微粒的制备过程中如何分散是一个关键问题, 纳米微粒的表面活性使它们很容易团聚在一起形成带有若干弱连接界面的尺寸较大的团聚体, 为防止生成的纳米粒子团聚, 加入分散剂, 它是一种高分子化合物, 在水溶液中其亲和基团附在铜粉颗粒表面, 而另一端长链基团伸入水溶液中, 这样铜粉表面覆盖一层有机薄膜, 可以减少铜粉晶核之间的碰撞, 从而阻止粒子的团聚生长并改善粒子的分散性; 同时可阻碍铜粉与溶液中的氧气接触, 防止其被氧化。本实验分别采用 PVP、丙三醇、正丁醇和 PEG 400 为分散剂, 实验结果见表 1。由表 1 可知: 用 PVP 和正丁醇较适合本体系, 且采用正丁醇产物粒径较小。故采用正丁醇为分散剂。

表 1 分散剂对铜粉平均粒度的影响

Table 1 Effect of dispersant agents on average particle size of copper powders

No.	Dispersant agent	Average particle size/ $\mu\text{m}$
1	Polyvinyl pyrrolidone	0.23
2	Glycerol propanetriol	0.61
3	<i>n</i> -butyl alcohol	0.15
4	PEG 400	0.42

### 2.5 样品的 SEM 分析

采用较优工艺条件: 硼氢化钾与无水硫酸铜的摩尔比为 3:4, 无水硫酸铜的浓度为 0.4 mol/L, 反应温度为 30  $^{\circ}\text{C}$ , 分别选用不同的分散剂, 制备出纳米铜粉, 其扫描电镜的分析如图 5 所示。

由图 5 可知: 当分散剂为 PVP 时, 所制备的铜粉团聚严重, 但其中有较小的颗粒(见图 5(a))。当分散剂分别为丙三醇和 PEG 400 时, 所制备的铜粉颗粒粒径较大, 团聚严重(见图 5(b)和 5(d))。当采用正丁醇作分散剂时, 可使产物粒径变小, 约为 100 nm, 且分布较均匀(见图 5(c))。由文献可知, 利用硼氢化钾作还原剂, 在没有加入分散剂的条件下, 可制备出粒径为 100 nm 左右的铜粉<sup>[1]</sup>, 若采用 PVP 和十二烷基硫酸钠可以使产物不聚集且为球形<sup>[15]</sup>; 而用甲醛作还原剂制备的铜粉团聚严重<sup>[10]</sup>, 粒径范围在 20~400 nm。虽然采用联氨法<sup>[14]</sup>可制备出尺寸大小在 35 nm 左右, 近似圆球

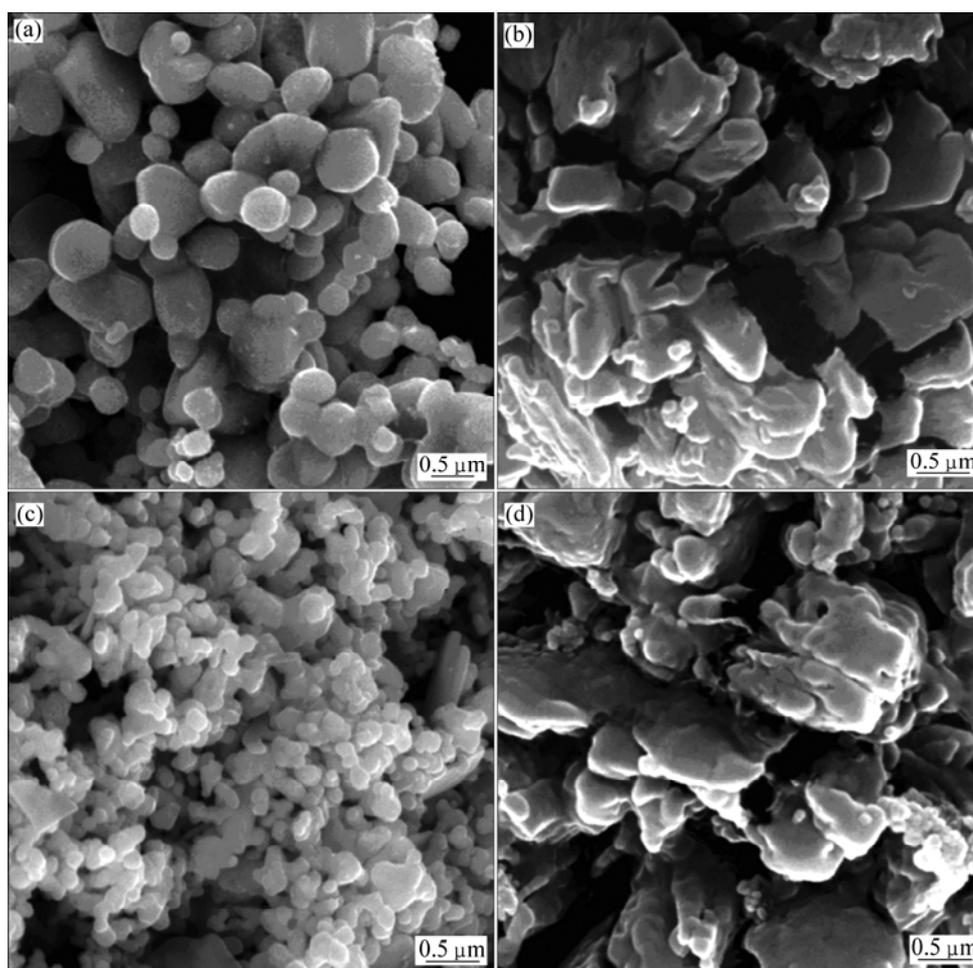


图 5 不同分散剂所制铜粉的形貌

**Fig.5** SEM micrographs of copper powders prepared from different dispersant agents: (a) Polyvinyl pyrrolidone; (b) Glycerol propanetriol; (c) *n*-butyl alcohol; (d) Polyethylene glycol 400

形铜粉, 但该方法具有原料有毒、不适用大量使用的缺点<sup>[1]</sup>。

### 3 结论

1) 以硫酸铜为原料, 硼氢化钾为还原剂, 正丁醇为分散剂, 制备出分散均匀、平均粒径约为 100 nm 的铜粉。研究得出较优工艺条件为: 硼氢化钾与无水硫酸铜的摩尔比为 3:4, 无水硫酸铜的浓度为 0.4 mol/L, 反应温度为 30 °C。

2) 在制备纳米铜粉的工艺中, 分散剂可有效防止纳米颗粒的团聚生长, 使产物粒径均匀。

### REFERENCES

[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): 76-79.

HUANG Jun-sheng, REN Shan. Development on nanocrystalline powder copper preparation[J]. Materials Science & Engineering, 2001,19(2): 76-79.

[2] 楚 广, 唐永建, 刘 伟, 罗江山, 黎 军, 杨天足. 纳米铜粉的制备及其应用[J]. 金属功能材料, 2005, 12(3): 18-21.

CHU Guang, TANG Yong-jian, LIU Wei, LUO Jiang-shan, LI Jun, YANG Tian-zu. The preparation technology and application of nanocrystalline copper powder[J]. Metallic Functional Materials, 2005, 12(3): 18-21.

[3] 陈庆春. 铜纳米棒和纳米线水热还原制备的条件选择[J]. 精细化工, 2005, 22(6): 417-419.

CHEN Qing-chun. Hydrothermal conditions for fabrication of Cu nanorods and nanowires through reduction[J]. Fine Chemicals, 2005, 22(6): 417-419.

[4] 耿新玲, 苏正涛. 液相法制备纳米铜粉的研究[J]. 应用化工, 2005, 34(10): 615-617.

GENG Xin-ling, SU Zheng-tao. Research on preparation of

- nano-copper powder by liquid-phase method[J]. Applied Chemical Industry, 2005, 34(10): 615-617.
- [5] 王晓丽, 徐滨士, 于鹤龙, 许一. 铜纳米添加剂的制备及其摩擦学性能分析[J]. 中国表面工程, 2005, 18(5): 24-27.  
WANG Xiao-li, XU Bin-shi, YU He-long, XU Yi. Preparation and tribological properties analysis of nano-Cu additive in lubricating oil[J]. China Surface Engineering, 2005, 18(5): 24-27.
- [6] 何峰, 张正义, 肖耀福, 汪武祥, 韩雅芳, 王润. 制备超细金属粉末的新型电解法[J]. 金属学报, 2000, 36(6): 659-661.  
HE Feng, ZHANG Zheng-yi, XIAO Yao-fu, WANG Wu-xiang, HAN Ya-fang, WANG run. New electrolytic method of preparing ultrafine metal powder[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2000, 36(6): 659-661.
- [7] 魏琦峰, 张启修. 阴离子膜电解制备铜粉的研究[J]. 有色冶炼, 2003, 6(3): 10-13.  
WEI Qi-feng, ZHANG Qi-xiu. Preparation of copper powder by anion film electrolysis[J]. Non-ferrous Smelting, 2003, 6(3): 10-13.
- [8] 何丽君, 霍彩霞, 王永红. 化学镀铜废液制备纳米铜粉[J]. 甘肃联合大学学报: 自然科学版, 2005, 19(4): 49-51.  
HE Li-jun, HUO Cai-xia, WANG Yong-hong. Preparation of the nano sized Cu powders from the waste of electroless plating Cu solution[J]. Journal of Gansu Lianhe University: Natural Sciences, 2005, 19(4): 49-51.
- [9] 谈玲华, 李凤生. 纳米铜粉的制备及其对高氯酸铵热分解催化性能的研究[J]. 南京工程学院学报: 自然科学版, 2005, 3(1): 6-10.  
TAN Ling-hua, LI Feng-sheng. Preparation of nanometer Cu powder and study on its catalytic characteristic of thermal decomposition of ammonium perchlorate[J]. Journal of Nanjing Institute of Technology: Natural Science Edition, 2005, 3(1): 6-10.
- [10] 廖戎, 孙波, 谭红斌. 以甲醛为还原剂制备超细铜粉的研究[J]. 成都理工大学学报: 自然科学版, 2003, 30(4): 417-421.  
LIAO Rong, SUN Bo, TAN Hong-bin. Research of preparation of ultrafine copper powder using formaldehyde as reductive agent[J]. Journal of Chengdu University of Technology: Science & Technology Edition, 2003, 30(4): 417-421.
- [11] 周全法, 蒋萍萍, 朱雯, 赵德建. 抗氧化纳米铜粉的制备及表征[J]. 稀有金属材料与工程, 2004, 33(2): 179-182.  
ZHOU Quan-fa, JIANG Ping-ping, ZHU Wen, ZHAO De-jian. Preparation and characterization of anti-oxidation copper nanopowders[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2004, 33(2): 179-182.
- [12] 张志梅, 韩喜江, 孙淼鑫. 纳米级铜粉的制备[J]. 精细化工, 2000, 17(2): 69-71.  
ZHANG Zhi-mei, HAN Xi-jiang, SUN Miao-xin. Preparation of nano copper powder[J]. Fine Chemicals, 2000, 17(2): 69-71.
- [13] 张敬畅, 朱分梅, 曹维良. 超临界流体干燥法(SCFD)制备纳米级铜粉[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(10): 1741-1746.  
ZHANG Jing-chang, ZHU Fen-mei, CAO Wei-liang. Preparation of nano sized copper powder by supercritical drying technique[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(10): 1741-1746.
- [14] 陈慧玉, 汤皎宁, 辛剑, 苏文斌. 联氨还原法制备铜纳米粒子[J]. 化工新型材料, 2005, 33(11): 48-50.  
CHEN Hui-yu, TANG Jiao-ning, XIN Jian, SU Wen-bin. Preparation of copper nanoparticles by reducing hydrazine[J]. New Chemical Materials, 2005, 33(11): 48-50.
- [15] 林荣会, 方亮, 郗英欣, 邵艳霞. 化学还原法制备纳米铜[J]. 化学学报, 2004, 62(23): 2365-2368.  
LIN Rong-hui, FANG Liang, XI Ying-Xin, SHAO Yan-xia. Preparation of nano-particle copper by chemical reduction[J]. Acta Chimica Sinica, 2004, 62(23): 2365-2368.

(编辑 杨幼平)