

文章编号: 1674 - 2869(2020)06 - 0622 - 05

球形超细铜粉的制备及其空气中抗氧化的研究

余珊^{1,2,3}, 彭明^{2,3}, 胡琴^{1,3}, 王会生⁴

1. 大冶有色设计研究院有限公司, 湖北 黄石 435002;
2. 大冶有色金属有限责任公司, 湖北 黄石 435002;
3. 有色金属冶金与循环利用湖北省重点实验室, 湖北 黄石 435002;
4. 武汉工程大学化学与环境工程学院, 湖北 武汉 430205

摘要: 为了研究球形超细铜粉的液相还原制备方法, 采用适中还原剂抗坏血酸和强还原剂水合肼、硼氢化钾和次亚磷酸钠分别还原硫酸铜, 相比之下, 抗坏血酸价格昂贵, 反应体系的 pH 值既影响反应物相也影响产物形貌, 因此反应条件不易控制; 次亚磷酸钠和硼氢化钾制得的铜粉形貌不规则, 分散性很差; 而水合肼制得的铜粉形貌不仅为球形, 而且大小均一, 分散性较好。此外, 还研究了缓蚀剂对增强铜粉在空气中的抗氧化性的影响, 结果发现: 四种缓蚀剂油酸、苯并三氮唑、明胶和阿拉伯树胶中, 明胶前处理对增强铜粉在空气中的抗氧化性效果最好; 而以水合肼为还原剂、明胶添加量为 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 质量的 5% 进行前处理制备的球形超细铜粉粒径最小, 可达 30 nm 左右, 且分散性最好。

关键词: 还原剂; 缓蚀剂; 球形超细铜粉; 抗氧化; 液相还原

中图分类号: TG146.1 文献标志码: A DOI: 10.19843/j.cnki.CN42-1779/TQ.202005003

Preparation of Spherical Ultrafine Copper Powder and Its Oxidation Resistance in Air

YU Shan^{1,2,3}, PENG Ming^{2,3}, HU Qin^{1,3}, WANG Huisheng⁴

1. Daye Nonferrous Design Institute Company, Huangshi 435002, China;
2. Daye Nonferrous Metals Company, Huangshi 435002, China;
3. Key Laboratory of Hubei Province for Metallurgy and Recycling of Nonferrous Metals, Huangshi 435002, China;
4. School of Chemistry and Environmental Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China

Abstract: To study preparation of the spherical ultrafine copper powder with liquid phase reduction, moderate reducing agent vitamin C and strong reducing agent hydrazine hydrate, potassium borohydride and sodium hypophosphite were used to reduce copper sulfate respectively. In contrast, vitamin C was expensive, and the pH value of the reaction system affected both the reactant phase and the product morphology, resulting in an uncontrollable reaction condition. The copper powder prepared by sodium hypophosphite and potassium borohydride respectively present irregular morphology and poor dispersibility. While the copper powder prepared by hydrazine hydrate was not only spherical in shape, but also uniform in size and had good dispersibility. In addition, the oxidation resistance of copper powder in air was enhanced by adding corrosion inhibitor. The results showed that among the four corrosion inhibitors, oleic acid, benzotriazole, gelatin and gum Arabic, gelatin has the best effects on enhancing the oxidation resistance of copper powder in air. Among them, with hydrazine hydrate as the reducing agent, pre-processing using gelatin with the addition amount equal to 5% of the mass of $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ results into the formation of spherical ultrafine copper powder with a smaller particle size, which can reach about 30 nm, and has better dispersion.

Keywords: reducing agent; corrosion inhibitors; spherical ultra-fine copper powder; oxidation resistance; liquid phase reduction

收稿日期: 2020-05-04
作者简介: 余珊, 硕士, 工程师。E-mail: 395232932@qq.com

引文格式: 余珊, 彭明, 胡琴, 等. 球形超细铜粉的制备及其空气中抗氧化的研究[J]. 武汉工程大学学报, 2020, 42(6): 622-627.

在制备超细铜粉时,由于铜粉粒径小,易团聚,形貌一般趋向于球形或类球形^[1-2]。球形/类球形铜粉因其低孔隙度、相对滑动摩擦因数而具有较好的延展性、扩展性以及可混性^[3]。众多制备方法中,制备球形/类球形铜粉最常见的方法是液相化学还原法^[4-5]。上述方法中所用原料多为廉价铜盐^[6],所用还原剂有水合肼^[7]、甲醛^[8]、抗坏血酸^[9]、次亚磷酸钠^[10]和硼氢化钾^[11]等。因铜粉具有很高的表面活性,在空气中自然环境下易氧化生成氧化亚铜和氧化铜而附着在铜粉表面^[12-13],从而影响铜粉的性能。因此,在选取简单易控的还原剂制备球形超细铜粉方法的前提下,如何防止超细铜粉在空气中氧化具有重要研究意义。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

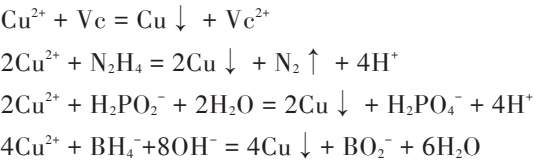
五水硫酸铜、次亚磷酸钠、水合肼、硼氢化钾、抗坏血酸(Vitamin C, Vc)、聚乙烯吡咯烷酮(polyvinylpyrrolidone, PVP)、油酸、苯并三氮唑(benzotriazole, BTA)、明胶、阿拉伯树胶(gum arabic, GA)等均为分析纯试剂。

恒温磁力搅拌器、真空干燥箱、高速离心机、扫描电子显微镜(日式JSM-6360LV型)、X-射线衍射仪(日式Rigaku-TTRⅢ型)。

1.2 实验方法

称取0.02 mol的CuSO₄·5H₂O溶于100 mL去离子水中,再按照CuSO₄·5H₂O质量的10%称取PVP溶于上述100 mL去离子水中,调节pH,配成溶液A。另按照摩尔比称取足量的还原剂配制100 mL溶液B。恒温搅拌下,溶液B缓缓滴入溶液A中。滴完后继续搅拌30 min结束。混合后的溶液待静置冷却离心后,用去离子水和无水乙醇各洗涤3次。最后真空干燥得到产物铜粉。

Vc为适中还原剂,水合肼、次亚磷酸钠、硼氢化钾均为强还原剂,它们与硫酸铜的反应原理分别如下式:



其中:Vc还原能力适中,随着pH值升高,Vc还原能力减弱,只能将Cu²⁺还原为Cu₂O,严格控制其它条件,适宜的pH值范围可在8以下^[9]。可见,pH值对Vc还原硫酸铜的影响很大,为了保证Vc能将Cu²⁺全部还原为Cu,将溶液pH值调节为3。

反应温度为80 ℃。
水合肼试验中溶液A用氢氧化钠调节pH值为11^[7];次亚磷酸钠试验中溶液A用磷酸调节pH值约为3^[10];硼氢化钾试验中溶液A用氢氧化钾调节pH值约为11^[11];反应温度为30 ℃。

1.3 分析检测方法

采用X-射线衍射仪对制备的铜粉进行X射线衍射(X-ray diffraction, XRD)分析,确定其物相组成。分析条件为:Cu Kα靶,λ=0.154 06 nm,管电压40 kV,管电流250 mA,扫描速度20 (°)/min。采用扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)对制备的铜粉进行分析,确定其微观组织形貌^[14]。

2 结果与讨论

2.1 还原剂选择

在还原剂的选择上,不仅要考虑各种还原剂制备出的铜粉形貌区别^[15],也要考虑还原剂本身的成本高低、操作难易以及有毒有害性。抗坏血酸还原性能适中,虽无毒但成本极高。水合肼、硼氢化钾、次亚磷酸钠均属于强还原剂,其中水合肼价格最低廉,次亚磷酸钠价格稍高,硼氢化钾价格最高。

2.1.1 适中还原剂 Vc 图1(a)为Vc还原硫酸铜制得的铜粉样品XRD图谱,根据国际粉末衍射标准联合会(JCPDS)Cu标准卡04-0836对比可知,图1(a)中样品特征峰从2θ值为43.29°开始,依次对应(111)、(200)、(220)、(311)晶面,均为金属Cu的衍射峰,表明产物为面心立方的单质铜;其中,在大约2θ=37°处有一个微小的Cu₂O峰,对应Cu₂O(111)晶面,这可能是由于还原反应过程剧烈,中间还原产物Cu₂O部分被包覆到Cu粉里面,无法反应完全,导致产物中含有微量的Cu₂O^[16]。

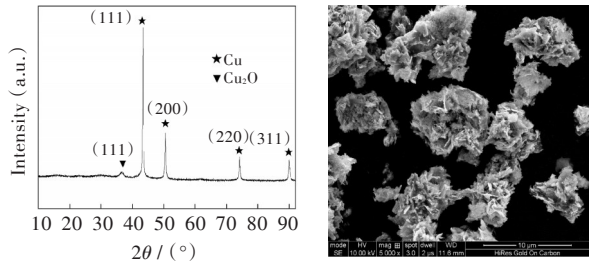


图1 Vc还原硫酸铜制得的铜粉样品:
(a) XRD图, (b) SEM图
Fig. 1 Copper powder samples prepared by Vc reduction of copper sulfate: (a) XRD pattern (b) SEM image

图1(b)为Vc还原硫酸铜制得的铜粉样品

SEM图,从图1(b)中可看出,制备出的金属铜为片状组成的花苞样,其中片状花瓣上附有很多非常小的球形颗粒,显然没有达到目标产物球形/类球形铜粉的要求。这是因为在不同pH值条件下,Vc还原硫酸铜制得的铜粉形貌相差非常大;有研究表明,随着pH值不断升高,铜粉形貌从片状(pH=5)变为块状(pH=8),再变化到球状(pH=11)^[9]。当pH=11时,虽然铜粉形貌是球形,但其物相中不仅有单质铜,也有氧化亚铜^[9]。结合图1(a)和图1(b)可知,Vc液相还原硫酸铜反应体系的pH值既影响反应物相也影响产物形貌,反应条件比较难以控制,而且Vc价格昂贵,因此,Vc不适宜作为本试验的还原剂。

2.1.2 强还原剂水合肼、次亚磷酸钠和硼氢化钾 图2(a)为水合肼、次亚磷酸钠和硼氢化钾分别还原硫酸铜制得的铜粉样品XRD图谱,由于没有另加抗氧化剂,从制得样品到检测,铜粉在空气中暴露了7 d,会有部分单质铜被氧化,因此所得铜粉XRD图谱既含有单质Cu的衍射峰,也含有Cu₂O的衍射峰。其中,硼氢化钾XRD图谱中基本为Cu₂O的衍射峰,只含有少量的单质Cu的衍射峰;而水合肼和次亚磷酸钠XRD图谱中单质Cu的衍射峰较多,Cu₂O的衍射峰较少;这是因为硼氢化钾还原性比水合肼和次亚磷酸钠都要强,还原反应过于剧烈,致使很多来不及反应的氧化中间体被铜粉完全包裹起来。

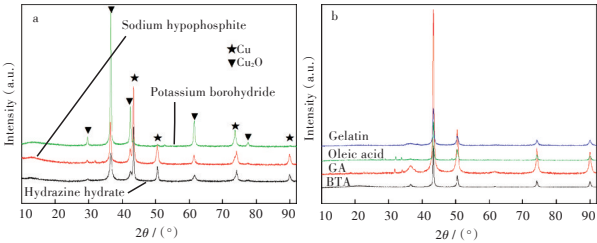


图2 铜粉样品XRD图谱:
(a) 还原硫酸铜制得水合肼、次亚磷酸钠和硼氢化钾,
(b) 不同缓蚀剂前处理制备(放置30 d)
Fig. 2 XRD patterns of copper powder samples :
(a) prepared by reduction of copper sulfate with hydrazine hydrate, sodium hypophosphite and potassium borohydride,
(b) prepared by pretreatment with different corrosion inhibitors (for 30 d)

图3为水合肼、次亚磷酸钠和硼氢化钾分别还原硫酸铜制得的铜粉样品SEM图,从图3中可看出,水合肼和硼氢化钾还原制得的铜粉形貌基本为类球形,其中硼氢化钾制得的铜粉颗粒团聚非常严重,有少量聚集成块;次亚磷酸钠还原制得的铜粉形貌由颗粒和不规则块状组成,颗粒团聚十分严重。

结合图2(a)和图3可知,硼氢化钾还原反应过于剧烈,不易控制,而且次亚磷酸钠和硼氢化钾还原反应制得的铜粉形貌不规则,分散性很差。相比之下,水合肼还原制得的铜粉形貌不仅为球形,而且大小均一,分散性较好。因此,制备球形超细铜粉选择水合肼为还原剂。

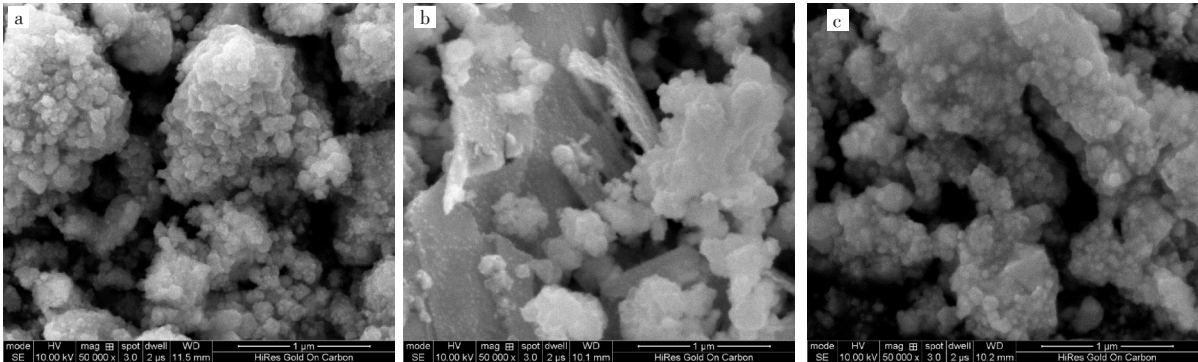


图3 不同物质还原硫酸铜制得的铜粉SEM图:(a)水合肼,(b)次亚磷酸钠,(c)硼氢化钾
Fig. 3 SEM images of copper powder samples prepared by reduction of copper sulfate with different substances:
(a) hydrazine hydrate, (b) sodium hypophosphite, (c) potassium borohydride

2.2 空气中抗氧化处理缓蚀剂选择

在空气中,为了达到延缓或降低铜粉被氧化的目的,通常会在铜粉表面添加一定量的缓蚀剂,该方法称之为缓蚀剂处理。选用的缓蚀剂有:油酸、明胶、BTA和GA。

缓蚀剂处理,有前处理和后处理两种方式。

前处理指在反应开始时将缓蚀剂加入至硫酸铜溶液中形成混合溶液A;后处理指反应结束后离心洗涤后的铜粉浸渍于缓蚀剂溶液中24 h,再进行干燥。
2.2.1 前处理 图2(b)是以CuSO₄·5H₂O质量的10%分别称取油酸、明胶、GA、和BTA做缓蚀剂,进行前处理,反应结束后制得的铜粉分别于空气中

放置 30 d 后的 XRD 图谱。从图 2(b)可知,明胶和 BTA 作缓蚀剂进行前处理的 XRD 图谱均为单质 Cu 的衍射峰,基本没有 Cu_2O 衍射峰出现,说明明胶和 BTA 做缓蚀剂均能实现铜粉的抗氧化性;而 GA 做缓蚀剂,其铜粉样品 XRD 图谱在 $2\theta=37^\circ$ 处有 1 个凸起明显的 Cu_2O 峰,油酸和 GA 均在 $2\theta=32^\circ$ 、 $2\theta=34^\circ$ 处还有两个微小的 Cu_2O 峰,说明有部分铜粉被氧化。可见,在相同条件下,缓蚀剂油酸和 GA 前处理抗氧化性不如明胶、油酸和 BTA。

图 4 是不同缓蚀剂在前处理制得的铜粉放置 30 d 的 SEM 图。由图可知,油酸和明胶前处理制得的铜粉形貌均为球形颗粒,大小比较均一,粒径分布为 80~180 nm,见图 4(a)和(b);GA 和 BTA 前处理制得的铜粉形貌类球形,偏扁平,粒径较大,分散性较差,见图 4(c)和(d)。

因此,结合图 2(b)和图 4 可知,明胶作为缓蚀剂前处理可适用于水合肼液相还原硫酸铜制备球形铜粉在空气中的抗氧化。

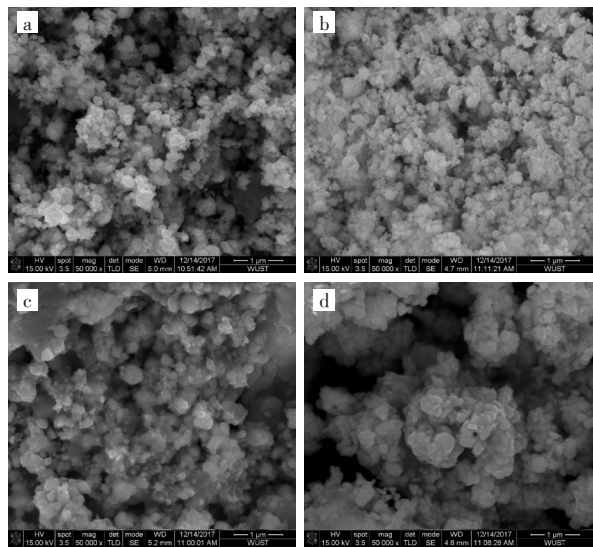


图 4 使用不同缓蚀剂前处理制得的铜粉 SEM 图:
(a) 油酸, (b) 明胶, (c) GA, (d) BTA
Fig. 4 SEM images of copper powder samples prepared by pre-processing using different corrosion inhibitors:
(a) oleic acid, (b) gelatin, (c) GA, (d) BTA

2.2.2 后处理 图 5(a)是以 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 质量的 10% 分别称取油酸、明胶、GA、BTA 做缓蚀剂,进行后处理,反应结束后制得的铜粉分别于空气中放置 30 d 后的 XRD 图谱。从图 5(a)可知,明胶和油酸作缓蚀剂进行后处理的 XRD 图谱均为单质 Cu 的衍射峰,基本没有 Cu_2O 衍射峰出现,说明明胶和油酸做缓蚀剂后处理也均能实现铜粉的抗氧化性;而 GA 做缓蚀剂,其铜粉样品 XRD 图谱在 $2\theta=37^\circ$ 处有一个凸起明显的 Cu_2O 峰,并且在 $2\theta=62^\circ$ 处

还有一个微小的 Cu_2O 峰,说明有部分铜粉被氧化;同样, BTA 作缓蚀剂,其铜粉样品 XRD 图谱在 $2\theta=26^\circ$ 处有一个凸起的 Cu_2O 峰,说明也有部分铜粉被氧化。可见,在相同条件下,缓蚀剂 GA 和 BTA 后处理抗氧化性不如明胶和油酸。

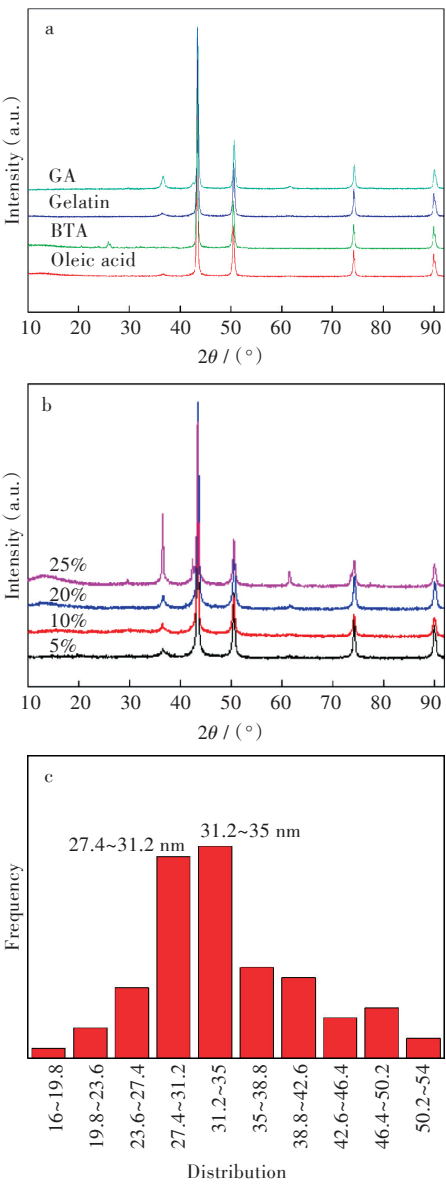


图 5 (a)不同缓蚀剂后处理制备铜粉放置 30 d 的 XRD 图谱;(b)不同明胶添加量制备铜粉放置 30 d 的 XRD 图谱;(c)明胶添加量为 5% 的铜粉放置 30 d 的粒径分布图
Fig. 5 (a) XRD patterns of copper powder prepared after treatment with different corrosion inhibitors and 30 d storage; (b) XRD patterns of copper powder prepared with different addition amount of gelatin and 30 d storage; (c) Grain size distribution of copper powder with 5% gelatin added and 30 d storage

图 6 是在不同缓蚀剂后处理制得的铜粉放置 30 d 的 SEM 图。由图可知,各缓蚀剂后处理制得的铜粉形貌不一,球形形貌非常少,主要是扁平状和块状,大小不一,粒径分布较大,为 100~500 nm。

其中,GA 后处理制得的铜粉颗粒表面不光滑,表面附有很多小颗粒,应该是粒径较小的铜粉团聚粘结导致。

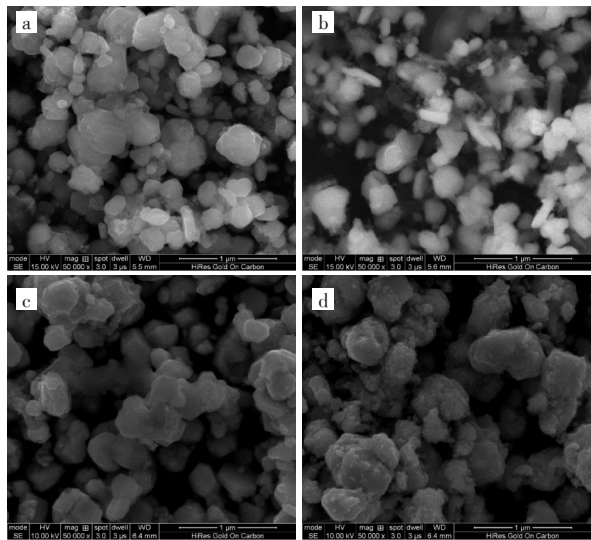


图 6 不同缓蚀剂后处理制得的铜粉样品 SEM 图:
(a) 油酸, (b) BTA, (c) 明胶, (d) GA
Fig. 6 SEM images of copper powder samples prepared by post-processing using different corrosion inhibitors:
(a) oleic acid, (b) BTA, (c) gelatin, (d) GA

综上所述,加入缓蚀剂后,铜粉抗氧化性大大增强,在上述探索试验中,能够保持 30 d 之久不被氧化;在保证抗氧化性的同时,相比于缓蚀剂后处理,明胶前处理制备的铜粉形貌粒径更小,可以达到 180 nm 以下,形貌更均一,基本都为球形。因此,选择明胶前处理的方式进行铜粉空气中抗氧化研究。

2.2.3 缓蚀剂添加量^[14] 从图 5(b)可知,明胶添加量分别为 CuSO₄·5H₂O 质量的 5%、10%和 20%时所得到的样品 XRD 图谱基本一致,均为单质铜;当继续加大明胶添加量为 CuSO₄·5H₂O 质量的 25%时,其样品 XRD 图谱分别在 2θ=37°、42°和 62°处出现了明显的氧化亚铜衍射峰,说明缓蚀剂明胶添加量过多,反而不利于超细铜粉的抗氧化性。

图 7 是分别以 CuSO₄·5H₂O 质量的 5%、10%、20%、25%称取明胶做缓蚀剂,进行前处理,制备的铜粉放置 30 d 后得到的样品 SEM 图。由图对比可知,铜粉粒径整体趋势随着明胶添加量的依次增

大而变大。其中,明胶添加量为 CuSO₄·5H₂O 质量的 10%和 20%时,铜粉粒径相差较小,约 60~70 nm,如图 7(b)和图 7(c)。图 7(a)中,铜粉粒径最小,约 30 nm,而铜粉粒径最大的图 7(d)中,约 80~100 nm。相比之下,图 7(a)中,即明胶添加量为 CuSO₄·5H₂O 质量的 5%时,铜粉分散性更好。图 5(c)是明胶添加量为 CuSO₄·5H₂O 质量的 5%时的铜粉粒径分布图,由图可知,放置 30 d 后,铜粉粒径主要分布在 27~35 nm 范围,与 SEM 图 7(a)基本一致。

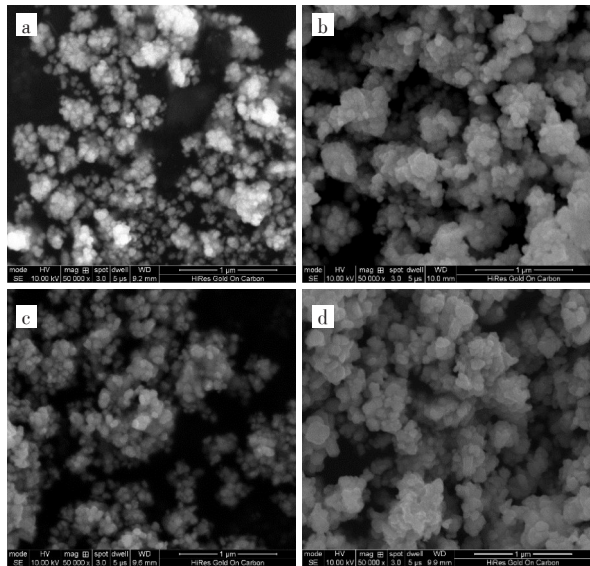


图 7 不同缓蚀剂添加量所制备的铜粉样品 SEM 图:
(a) 5%, (b) 10%, (c) 20%, (d) 25%
Fig. 7 SEM images of copper powder samples prepared with different addition amount of corrosion inhibitors: (a) 5%,
(b) 10%, (c) 20%, (d) 25%

3 结 论

1)还原剂液相还原硫酸铜制备球形超细铜粉反应体系中,适中还原剂抗坏血酸和强还原剂硼氢化钾、次亚磷酸钠均不理想。相比之下,水合肼还原制得的超细铜粉形貌不仅为球形,而且大小均一,分散性较好。

2)缓蚀剂能够增强铜粉空气中抗氧化性;在保证抗氧化性的同时,相比于缓蚀剂后处理,以明胶添加量为 CuSO₄·5H₂O 质量的 5%进行前处理制备的球形超细铜粉粒径更小、分散性更好。

参考文献

[1] 马小强. 抗氧化超细铜粉和铜导体浆料的制备及性能研究[D]. 昆明:昆明理工大学,2017.

[2] 万兴元,王一雍,李丰文,等. 改性淀粉还原 Cu₂O 制备超细铜粉[J]. 粉末冶金工业,2020,30(2): 26-30.

[3] 裴占玲. 铜导体浆料用高密度球形铜粉的制备[D]. 昆明:昆明理工大学,2014.

[4] 王文. 液相还原法制备金属纳米粒子及其应用的研究[D]. 内蒙古:内蒙古工业大学,2014.

[5] LOU W B, CAI W Q, LI P, et al. Additives-assisted electrodeposition of fine spherical copper powder from sulfuric acid solution [J]. Powder Technology, 2018, 326:84-88.

[6] 马小强,朱晓云,龙晋明,等. 铜盐种类及表面活性剂对制备超细铜粉的影响[J]. 热加工工艺,2016,45(20):34-38.

[7] 吴祯祯,翟爱霞,寇慧芝. 水合肼还原制备微米铜工艺研究[J]. 科技展望,2014(6):90-93.

[8] 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(4):417-421.

[9] 张萌,霍地,孙旭东,等. 采用抗坏血酸液相还原法制备微纳米铜粉[J]. 中国有色金属学报,2017,27(4): 747-752.

[10] 姜雄华,李成海,董丽辉,等. 以次磷酸钠为还原剂制备纳米铜粉[J]. 无机盐工业,2006(5):34-36.

[11] 张秋利,杨志懋,丁秉均. 硼氢化钾还原法制备纳米铜粉[J]. 中国有色金属学报,2008,18(增刊1): 348-352.

[12] 张小敏,赵芳霞,张振忠,等. 超细铜粉制备及其表面抗氧化改性研究[J]. 高校化学工程学报,2018, 32(6):1388-1394.

[13] 李强. 水合肼液相还原法制备纳米铜粉的研究[D]. 大连:大连理工大学,2010.

[14] 王敏,余珊. 水合肼还原制备纳米铜粉的工艺优化[J]. 湖南有色金属,2019,35(5):44-50.

[15] 杨玉娟. 铜纳米粒子的形状控制合成[D]. 沈阳:东北大学,2009.

[16] 张小敏,张振忠,赵芳霞,等. 抗氧化纳米 Cu 粉的水合肼还原法制备[J]. 南京工业大学学报(自然科学版),2014,36(6):118-122.

本文编辑:张 瑞