



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102601383 A

(43) 申请公布日 2012. 07. 25

(21) 申请号 201210090690. 5

(22) 申请日 2012. 03. 30

(71) 申请人 电子科技大学

地址 611731 四川省成都市高新区(西区)西
源大道 2006 号

(72) 发明人 何为 周珺成 周国云 唐耀
王守绪

(74) 专利代理机构 电子科技大学专利中心
51203

代理人 葛启函

(51) Int. Cl.

B22F 9/24 (2006. 01)

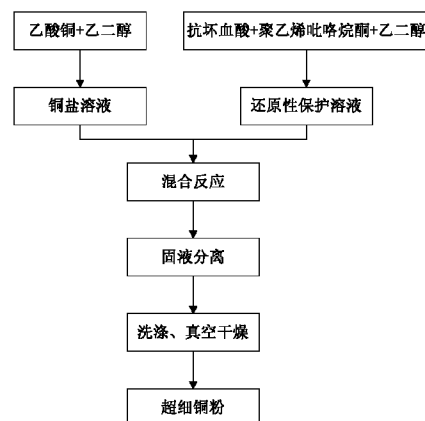
权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图 2 页

(54) 发明名称

一种室温下制备超细铜粉的方法

(57) 摘要

一种室温下制备超细铜粉的方法,属于材料技术领域。本发明采用乙酸铜和抗坏血酸为主反应物,采用乙二醇为反应介质,以聚乙烯吡咯烷酮为保护剂,在室温条件下将乙酸铜的乙二醇铜盐溶液与溶有抗坏血酸和聚乙烯吡咯烷酮的还原性保护溶液按照乙酸铜:抗坏血酸=1:(2~10)的摩尔比混合进行液相反应,反应过程中收集固体物经洗涤、真空干燥得到超细铜粉。本发明所述一种室温制备超细铜粉的方法可直接在常温常压下进行,不需要外加热源,便于实施且成本较低;采用对人体无毒副作用、对环境无污染、绿色环保的抗坏血酸作为还原剂,利于回收再利用;制备的超细铜粉尺寸分布均匀,无团聚,分散性良好;该方法工艺流程简单,反应所需时间较短,便于进行工业生产。



1. 一种室温下制备超细铜粉的方法,包括以下步骤:

步骤1:配制铜盐溶液;以乙酸铜为溶质,乙二醇为溶剂,配制乙酸铜的乙二醇溶液作为铜盐溶液,其中乙酸铜的质量浓度控制在 $3.0\text{g/L} \sim 10\text{g/L}$ 之间;

步骤2:配制还原性保护溶液;以抗坏血酸为还原剂,聚乙烯吡咯烷酮为保护剂,将所述还原剂和保护剂溶于乙二醇中,得到还原性保护溶液;其中所述还原剂的质量浓度控制在 $4.0\text{g/L} \sim 50\text{g/L}$ 之间,所述保护剂的质量浓度控制在 $2.5\text{g/L} \sim 100\text{g/L}$ 之间;

步骤3:液相还原反应;在室温条件下将步骤1配制的铜盐溶液和步骤2配制的还原性保护溶液按照乙酸铜:抗坏血酸=1:(2~10)的摩尔比进行混合,同时进行搅拌;

步骤4:收集步骤3液相还原反应所得固体物,经无水乙醇洗涤、真空干燥,得到最终的超细铜粉。

2. 根据权利要求1所述的室温下制备超细铜粉的方法,其特征在于,步骤4收集液相还原反应所得固体物的具体方式是离心分离的方式。

3. 根据权利要求1所述的室温下制备超细铜粉的方法,其特征在于,步骤4中所述真空干燥的真空度为 $2 \sim 5\text{Pa}$,干燥温度为 $50 \sim 70^{\circ}\text{C}$ 。

一种室温下制备超细铜粉的方法

技术领域

[0001] 本发明属于材料技术领域,涉及功能材料,尤其是室温条件下超细铜粉的制备方法。

背景技术

[0002] 超细金属颗粒的表面效应、小尺寸效应、量子效应和宏观隧道效应使其在集成电路、催化、润滑、抗菌、电磁屏蔽等领域具有极其重要的应用价值。目前一些贵金属的超细微粒如金、铂、银都已得到了广泛的研究,而金属铜微粒易被氧化、颗粒分散性较差且形貌不易控制,所以相关研究较少。相比于贵金属微粒,金属铜的价格相对低廉,并且具有良好的导电性,这使其具有广泛的应用前景。

[0003] 目前制备超细铜粉的方法主要有球磨法、气相蒸发法、微乳液法、电解法、 γ 射线辐照法、溶胶-凝胶法、超临界流体干燥法、液相还原法等。其中液相还原法由于其制备成本低、设备简单易得、反应容易控制等优点而具有重要研究价值。然而通常液相还原法制备超细铜粉的关键步骤,即铜离子被还原剂还原成金属铜这一反应步骤通常需要提供较高的反应温度。较高的反应温度造成了成本的增加、升温的环节消耗了时间,这限制了液相还原法制备超细铜粉的发展。

[0004] Kyoohee Woo[参考文献 Kyoohee Woo, Kongjo Kim, Jang Sub Kim, Soonkwon Lim, Jooho Moon. Ink-Jet Printing of Cu-Ag-Based Highly Conductive Tracks on a Transparent Substrate[J]. Langmuir, 2009, Vol25(1): 429 ~ 433.] 等人以聚乙烯吡咯烷酮为分散剂,以次亚磷酸钠为还原剂在一缩二乙二醇体系中还原硫酸铜,制得了超细铜粉,但是该反应需要 140℃ 的反应温度。

[0005] 公开号为 CN 1188700A 的中国专利申请提供了一种在液相中用连二亚硫酸钠还原二价铜离子制备超细铜粉的方法,但是该方法在铜离子被还原成金属铜微粒的步骤中需要 40 ~ 100℃ 的反应温度。

[0006] 公开号为 CN 101195170A 的中国专利申请提供了一种采用两步还原将二价铜离子还原为超细铜粉的方法,但是该方法在第一步和第二步还原时都需要提供 60 ~ 80℃ 的环境温度。

[0007] 以上方法得到的超细铜粉都需要在铜离子被还原成金属铜的这一过程中提供较高的反应温度,并且液相还原法制备超细铜粉过程中使用的还原剂大都为甲醛、水合肼等有毒试剂。这在很大程度上制约了液相还原法制备超细铜粉的工业生产和实际应用。

发明内容

[0008] 本发明旨在提供一种室温下制备超细铜粉的方法,以解决反应温度对液相还原法制备超细铜粉的限制,该方法设备简单、不需热源、工艺流程短、成本低、制备出的超细铜粉纯度高、分散性好,且制备过程中采用的原料对人体无害,对环境友好。

[0009] 本发明详细技术方案为:

[0010] 一种室温下制备超细铜粉的方法,如图 1 所示,包括以下步骤:

[0011] 步骤 1:配制铜盐溶液。以乙酸铜为溶质,乙二醇为溶剂,配制乙酸铜的乙二醇溶液作为铜盐溶液,其中乙酸铜的质量浓度控制在 2.9g/L ~ 20g/L 之间。

[0012] 步骤 2:配制还原性保护溶液。以抗坏血酸为还原剂,聚乙烯吡咯烷酮为保护剂,将所述还原剂和保护剂溶于乙二醇中,得到还原性保护溶液;其中所述还原剂的质量浓度控制在 11g/L ~ 50g/L 之间,所述保护剂的质量浓度控制在 2.5g/L ~ 100g/L 之间。

[0013] 步骤 3:液相还原反应。在室温条件下将步骤 1 配制的铜盐溶液和步骤 2 配制的还原性保护溶液按照乙酸铜:抗坏血酸=1:(2~10)的摩尔比进行混合,同时进行搅拌。

[0014] 步骤 4:收集步骤 3 液相还原反应所得固体物,经无水乙醇洗涤、真空干燥,得到最终的超细铜粉。

[0015] 本发明的实质是采用乙酸铜和抗坏血酸为反应物,在乙二醇为溶剂的无水体系下反应生成金属铜,反应式为 $C_6H_8O_6 + Cu(CH_3COO)_2 \rightarrow Cu + C_6H_6O_6 + 2CH_3COOH$ 。在原料选取方面,采用对人体无毒副作用且对环境友好、无污染的抗坏血酸(即维生素 C)和弱酸性铜盐乙酸铜。在乙二醇介质中,抗坏血酸可以脱去两个羟基上的氢与铜离子在室温下反应,还原出金属铜,而抗坏血酸的氧化产物脱氢抗坏血酸易被还原回抗坏血酸,便于回收再利用。若改用硫酸铜、硝酸铜或氯化铜等强酸性金属铜盐,则在室温下不能与抗坏血酸反应得到金属铜。以乙二醇作为反应介质,是应为乙二醇的粘度适中,有利于还原出的铜粉分散,同时也对铜粉起保护作用,若改用其它多元醇作为反应介质,会不利于反应物的分散从而无法得到超细铜粉。聚乙烯吡咯烷酮是精细化工产业中常用的一种表面活性剂,对人体伤害很小,在该反应中既是保护剂,也是表面活性剂,同时还起到加快金属铜晶核形成的作用。

[0016] 需要说明的是:1、本发明制备的超细铜粉,其平均粒径在 200 纳米左右,反应过程中需要采用过量的还原剂(实际还原剂的摩尔用量是铜盐的 2 至 10 倍),如还原剂的量较少,则反应过程中生成的金属铜会与溶液中的二价铜离子反应生成一价铜离子,不利于金属铜的生成,如还原剂的量过多,则反应生成铜粉的速率增加,即金属铜的晶核成核速率加快,导致晶核聚集,使反应所得铜粉的粒径变大;2、步骤 4 收集液相还原反应所得固体物的具体方式可以是离心分离的方式;3、步骤 4 中所述真空干燥的真空度为 2~5Pa,干燥温度为 50~70℃;4、步骤 3 和步骤 4 的具体液相反应和固体物收集过程,不仅可以待反应全部反应完成之后再行固体物收集,还可以边反应边收集,从而达到连续生产、提高生产效率的目的。

[0017] 综上,本发明的有益效果是:

[0018] 本发明所述一种室温制备超细铜粉的方法可直接在常温常压下进行,不需要外加热源,便于实施且成本较低;采用对人体无毒副作用、对环境无污染、绿色环保的抗坏血酸作为还原剂,利于回收再利用;制备的超细铜粉尺寸分布均匀,无团聚,分散性良好;该方法工艺流程简单,反应所需时间较短,便于进行工业生产。

附图说明

[0019] 图 1 为本发明流程示意图。

[0020] 图 2 为本发明所制得的超细铜粉的扫描电镜图像。

[0021] 图 3 为本发明所制得的超细铜粉的能谱成分分析图。

[0022] 图 4 为本发明所制得的超细铜粉的 X 射线衍射图。

具体实施方式

[0023] 一种室温下制备超细铜粉的方法,包括以下步骤:

[0024] 步骤 1:配制铜盐溶液;以乙酸铜为溶质,乙二醇为溶剂,配制乙酸铜的乙二醇溶液作为铜盐溶液,其中乙酸铜的质量浓度控制在 2.9g/L ~ 20g/L 之间;

[0025] 步骤 2:配制还原性保护溶液;以抗坏血酸为还原剂,聚乙烯吡咯烷酮为保护剂,将所述还原剂和保护剂溶于乙二醇中,得到还原性保护溶液;其中所述还原剂的质量浓度控制在 11g/L ~ 50g/L 之间,所述保护剂的质量浓度控制在 2.5g/L ~ 100g/L 之间;

[0026] 步骤 3:液相还原反应;在室温条件下将步骤 1 配制的铜盐溶液和步骤 2 配制的还原性保护溶液按照乙酸铜:抗坏血酸=1:(2~10)的摩尔比进行混合,同时进行搅拌;

[0027] 步骤 4:对步骤 3 液相还原反应所得固体物进行离心分离,并经无水乙醇洗涤、真空干燥,得到最终的超细铜粉。其中真空干燥的真空度为 2~5Pa,干燥温度为 50~70℃。

[0028] 按照上述方案并按下表所述不同铜盐溶液浓度、不同抗坏血酸还原性保护溶液浓度和不同铜盐与抗坏血酸摩尔比制备出多种超细铜粉样品。其中样品 1 的扫描电镜测试结果如图 2 所示,其能谱成分分析和 X 射线衍射分析结果分别如图 3 和图 4 所示。能谱成分分析和 X 射线衍射分析结果表明制得的样品为金属铜,扫描电镜测试结果表明所得铜粉平均粒径为 200nm。其余样品分析测试方法与样品 1 相同、测试结果类似。

[0029]

实施例	乙酸铜浓度 (g/L)	抗坏血酸浓度 (g/L)	聚乙烯吡咯 烷酮浓度 (g/L)	乙酸铜与抗 坏血酸摩尔 比	铜粉粒径 (nm)
1	3	4.25	20	1:3	200
2	5	25	35	1:10	190
3	4	13.2	22	1:5	220
4	10	40	9	1:9	380
5	6.6	50	23	1:12	270

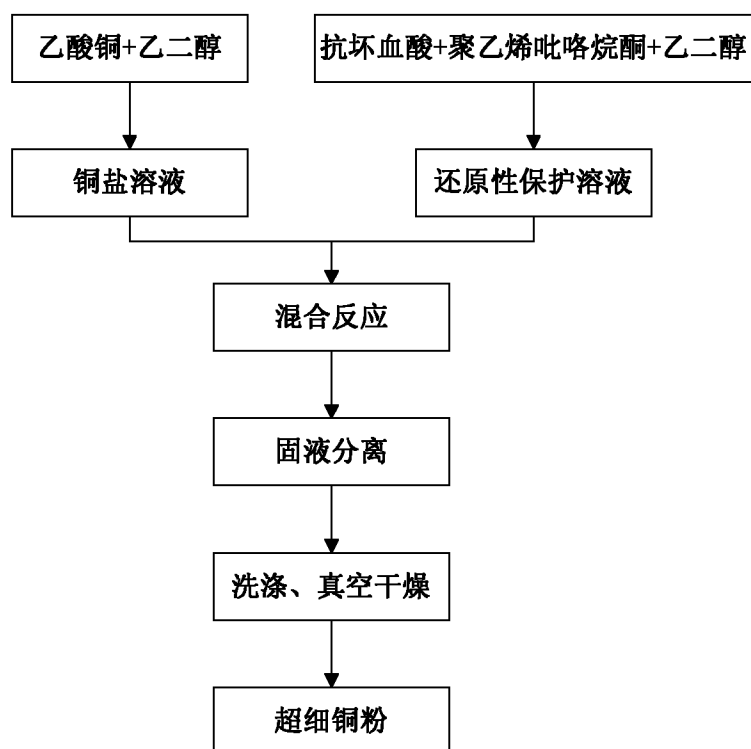


图 1

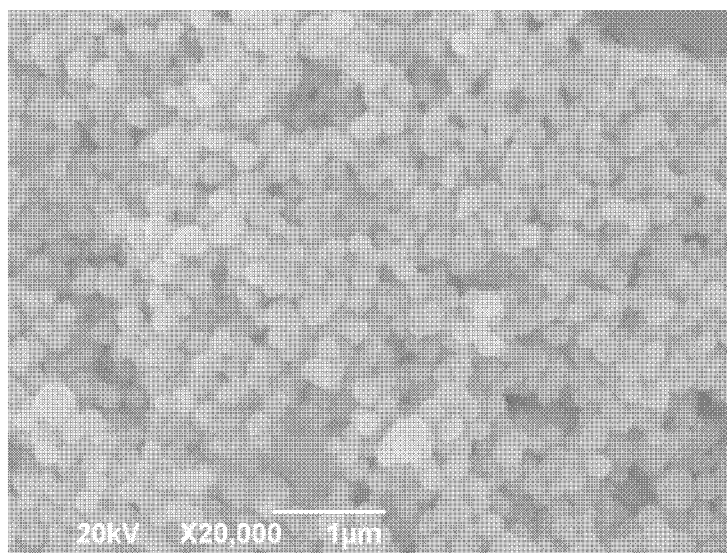


图 2

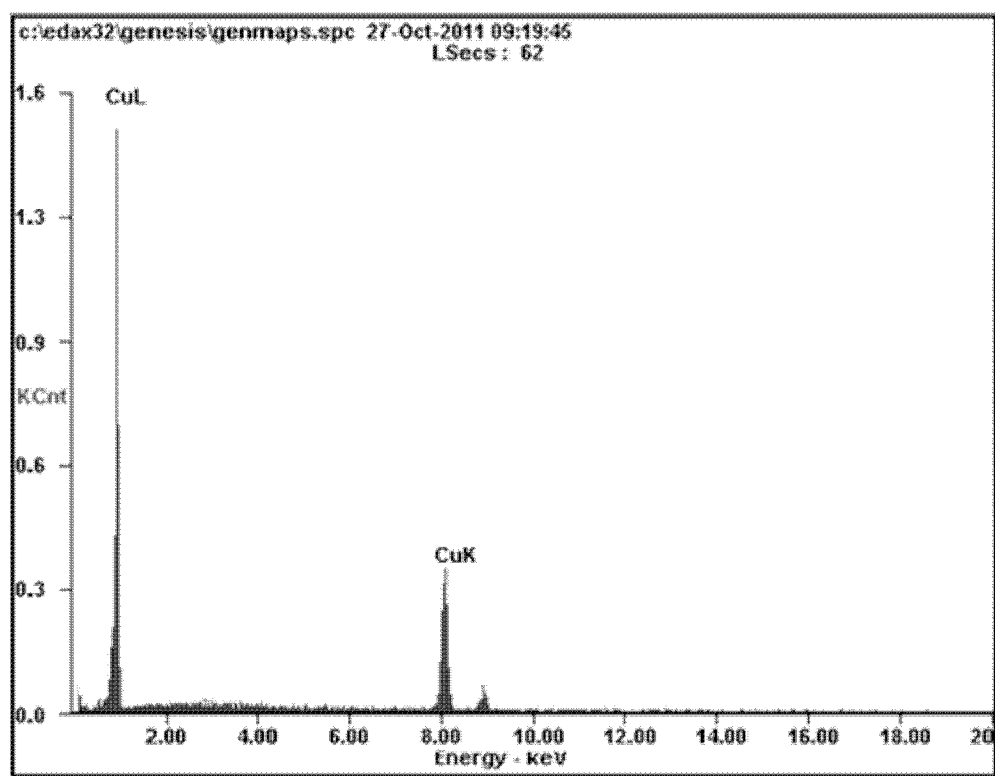


图 3

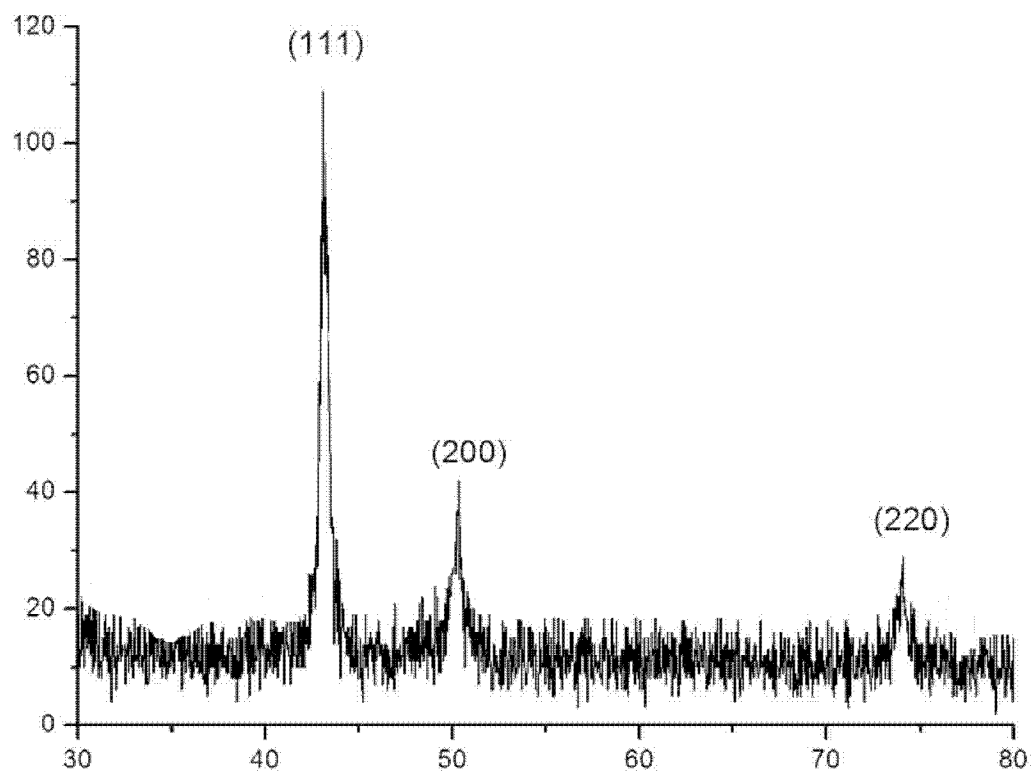


图 4