



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102581294 A

(43) 申请公布日 2012. 07. 18

(21) 申请号 201210081295. 0

(22) 申请日 2012. 03. 26

(71) 申请人 沈阳化工大学

地址 110142 辽宁省沈阳市经济技术开发区
11 号

(72) 发明人 于三三 张丽 李双明 李文秀

(74) 专利代理机构 沈阳技联专利代理有限公司
21205

代理人 张志刚

(51) Int. Cl.

B22F 9/16(2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种纳米金属铜粉体的制备方法

(57) 摘要

一种纳米金属铜粉体的制备方法,涉及化工材料的制备方法,包括以下制备过程:以铜盐为原料加入到反应器中,并加入溶剂以及螯合剂,用氨水调节 pH 值,对溶液搅拌,并控制反应温度和反应时间使溶液转变为溶胶,控制干燥温度与干燥时间使溶胶转变为凝胶;在惰性气氛保护下,煅烧凝胶,煅烧温度为 200~400℃,煅烧时间为 0.5~2h,煅烧结束后,冷却至室温,即得纳米铜粉体。采用溶胶-凝胶法制备纳米铜粉体,反应时间短、反应温度低;制备过程操作简单易行;制备方法对原料的适用性强;所用原料及试剂价格低廉、易得;制备过程产品容易得到,所得纳米铜较纯。

1. 一种纳米金属铜粉体的制备方法,其特征在于,所述方法包括以下制备过程:以铜盐为原料加入到反应器中,并加入溶剂以及螯合剂,用氨水调节 pH 值,对溶液搅拌,并控制反应温度和反应时间使溶液转变为溶胶,控制干燥温度与干燥时间使溶胶转变为凝胶;在惰性气氛保护下,煅烧凝胶,煅烧温度为 200~400 °C,煅烧时间为 0.5~2 h,煅烧结束后,冷却至室温,即得纳米铜粉体。

2. 根据权利要求 1 所述的一种纳米金属铜粉体的制备方法,其特征在于,所述的铜盐包括硫酸铜、碱式碳酸铜、硝酸铜、氯化铜、碳酸铜、醋酸铜中的一种或几种混合物。

3. 根据权利要求 1 所述的一种纳米金属铜粉体的制备方法,其特征在于,所述的螯合剂包括木质素、纤维素、柠檬酸、甘氨酸、聚乙二醇、EDTA 中的一种或几种混合物。

4. 根据权利要求 1 所述的一种纳米金属铜粉体的制备方法,其特征在于,所述的反应温度为 70~90 °C,反应 pH 值为 4~7,干燥温度为 80~110 °C,干燥时间为 2~4 h。

一种纳米金属铜粉体的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种化工材料的制备方法,特别是涉及一种纳米金属铜粉体的制备方法。

背景技术

[0002] 纳米铜粉具有比表面积大、尺寸小、表面活性中心数多、电阻小、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应等诸多特点,拥有非常广泛的应用。纳米铜粉不仅是一种优良的润滑剂、催化剂,还可以作为导电填料广泛应用于电磁屏蔽材料和导电涂料中。因此,研制纳米铜粉有重要的理论意义和实用价值。

[0003] 纳米铜粉体的制备方法主要有化学还原法、电解法、机器研磨法、气相蒸气法、等离子体法等。目前,关于制备纳米铜粉体的文献报道有:

《应用科技》(2004, 31(5): 61-63)介绍了一种液相还原法制备纳米铜粉的方法。首先配制一定浓度的 CuCl_2 溶液和 KBH_4 溶液,在 CuCl_2 溶液中加入氨水,使 2 价铜离子全部呈配合离子形式存在,并调节溶液 pH 值至 12.2;同时在 KBH_4 溶液中也加入一定量的氨水,亦调节 pH 值至 12.2。将 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 溶液缓慢滴入 KBH_4 溶液中,滴入时剧烈搅拌,控制 CuCl_2 与 KBH_4 的物质的量比为 1:1。滴完后静置 10 min,溶液无色透明,产品悬浮在溶液上层,抽滤分离液体与生成物,产物经蒸馏水多次洗涤后在真空中干燥得到纳米铜粉。专利《一种纳米铜粉的制备方法》(中国专利 CN 101372037A)也介绍了一种类似的方法。该类方法所使用的 KBH_4 价格昂贵,不利于工业化生产,且在反应过程中需精确调解铜盐和还原剂溶液的 pH 值以及精确控制两者比例,条件较为苛刻。

[0004] 《中国粉体技术》(2004, 3:31-32)介绍了一种晶核生长法制备纳米铜粒子的方法。首先配制 4 mL 0.01 mol/L 的 NaBH_4 溶液。将 20 mL 蒸馏水煮沸,以去除水中氧气,加入 0.005 g 的 CuSO_4 。当温度冷却到 50 °C 时,用磁力搅拌器搅拌,向 CuSO_4 溶液中逐滴滴入 NaBH_4 溶液,等到颜色变为黄色时停止,制成晶种。将 2 g CuSO_4 溶于 100 mL 蒸馏水中。搅拌溶化后加入 4 g 抗坏血酸,待抗坏血酸溶化后,加入配制好的黄色晶种溶液。1 min 后溶液颜色变为红色。离心分离收取粉体,即得到纳米铜。该方法过程较为繁琐,所用还原剂 NaBH_4 成本高、且形成的晶核大小不易控制,还原产物中含 CuO , Cu_2O 等杂质,影响纯度。

[0005] 《Angew. Chem. Int. Ed.》(2009, 48: 1-4)介绍了一种利用溶胶-凝胶法制备纳米金属铜的方法。该方法以硝酸铜为原料,以柠檬酸为络合剂,将溶液用氨水调节 pH 值为 7,然后将上述溶液倒入烧杯中于 95 °C 条件下加热制备成干凝胶。在氩气或氮气等惰性气体的保护下,将凝胶加热至一定温度(300 °C)进行剧烈燃烧,释放出大量的白色气体,然后冷却至室温后,得到纳米金属铜粉。该方法获得的铜粉粒径约为 5-10 nm,但所用原料局限于硝酸铜、对反应的 pH 值要求较为严格。

[0006] 《精细化工》(2000, 17(2): 69-71)介绍了一种均匀沉淀法制备纳米铜的方法。该方法将 240 mL 浓度为 1.0320 mol/L 的次亚磷酸钠溶液以 80 mL/min 的速率加入到 2560 mL 浓度为 0.0715 mol/L 的硫酸铜溶液中搅拌,其中硫酸铜溶液的 pH 值为 5.0,溶液温度

55~65 °C,加入 4 mL 分散剂 OP,溶液体系发生氧化还原反应,生成单质铜。此方法中,对 pH 值要求严格,另外需加入分散剂 OP 控制粒子团聚。

[0007] 《华东理工大学学报》(1997, 23(3): 372-376)介绍了一种还原法制备超细铜粉的方法。将一定量的明胶和 CuSO_4 溶于 100 mL 蒸馏水中,其中 CuSO_4 的浓度为 0.5 mol/L。将该溶液加入反应器中,恒温于 70 °C。另配制 3.0 mol/L 的水合肼溶液 50 mL,也恒温于 70 °C。在搅拌条件下将水合肼溶液加入反应器中,反应 30 min 可制得铜粉。该方法中所使用的还原剂水合肼有剧毒,不适于大量使用。

[0008] 《一种纳米铜粉的制造方法》(中国专利 CN 1483540A)介绍了采用溶液还原法制备纳米铜粉的方法。其工艺是:先将含铜离子的盐类 CuSO_4 溶于水,用联氨在水溶液中可提供电子的特点将 Cu^{2+} 离子还原成极细的 Cu 颗粒。反应产物中 SO_4^{2-} 根离子被水清洗出。并用乙醇脱出残余水,采用连续式快速离心分离的方法将废液与沉淀物分离,最后在真空振动干燥机中低温烘干即可得到纳米 Cu 粉。但此方法原料受限,程序繁琐,需加入活化剂、抗氧化剂等,不利于工业化生产。

[0009] 《一种纳米铜粉的制备方法》(中国专利 CN 101607313A)介绍了采用炸药爆轰合成纳米铜的方法。该方法是将 5%~20% 的粗颗粒铜粉与 75%~92% 炸药充分混合后置于水中制成悬浮液,以 3%~5% 的氟橡胶溶解在乙酸乙酯中,添加到水悬浮液中将炸药和铜粉包覆成药粒,压制成药柱,置于球形密封容器内水介质中,引爆药柱,收集爆轰产物得到纳米铜粉。但此方法中使用炸药剂量大,爆轰过程产生巨大能量,危险系数高,不易大规模使用。

[0010] 《一种在水溶液中用 ^{60}Co 射线制备纳米铜粉的方法》(中国专利 CN 101612671A)介绍了采用 ^{60}Co - γ 射线制备纳米铜粉的方法。其步骤是:先将铜盐、活性粒子捕获剂和表面活性剂溶于蒸馏水中,搅拌混合均匀,调节 pH 值为 5~7;将混合液装入铝塑包装袋中充入氮气,抽真空封口包装,用 ^{60}Co - γ 射线进行辐照还原;在辐照处理好的溶液中,加入油酸酰胺或十二硫醇,然后减压抽滤,反复用丙酮和蒸馏水交替洗涤抽滤器中的滤膜,取出滤膜,浸入到装有无水乙醇的烧杯中,用超声波手机滤膜中的铜粉;真空冷冻干燥,得到纳米铜粉。但此方法中后续处理步骤繁琐,需使用大量丙酮与蒸馏水,不利于环保。

[0011] 《一种小分子粘稠介质中制备纳米铜粉的方法》(中国专利 CN 102274979)介绍了一种小分子粘稠介质中制备纳米铜粉的方法,该方法以表面活性剂、盐、络合剂、消泡剂、抗氧化剂、铜盐、还原剂和去离子水为原料,用表面活性剂、盐、络合剂、消泡剂、抗氧化剂和去离子水配制得到小分子粘稠介质,加入铜盐搅拌均匀,加入还原剂搅拌至反应完全后,再按照上述所有物料总量与去离子水的质量比为 1:0.5~10 的比例,加入去离子水稀释使粘度减低,经压滤、去离子水洗涤、丙酮洗涤和真空干燥得到纳米铜粉。但该方法中所用物料种类极多,部分还原剂为高毒物质,不利于大规模工业生产。

[0012] 综上所述,在上述文献报道中,液相还原法生产纳米铜粉体所用的原料为硫酸铜、氯化铜等,通常采用的还原剂有甲醛、抗坏血酸、次亚磷酸钠、硼氢化钾、硼氢化钠、水合肼等,其中,硼氢化钾和硼氢化钠价格昂贵、成本较高,水合肼为高毒物质。此外,上述方法中工艺流程普遍较长。因此,纳米铜粉体的生产需要一种简化生产工艺、降低原料生产成本、并且能增强原料适用性的新方法。目前为止,溶胶-凝胶法主要用于制备纳米金属氧化物,国内尚未见以溶胶-凝胶法制备纳米铜粉体的报道。

发明内容

[0013] 本发明的目的在于提供一种制备纳米铜粉体的方法,本发明中铜盐、木质素等几种原料,价格低廉,且无毒易得。工艺流程简单,易于实现规模生产。

[0014] 具体的技术方案如下:

一种纳米金属铜粉体的制备方法,其所述方法包括以下制备过程:以铜盐为原料加入到反应器中,并加入溶剂以及螯合剂,用氨水调节 pH 值,对溶液搅拌,并控制反应温度和反应时间使溶液转变为溶胶,控制干燥温度与干燥时间使溶胶转变为凝胶;在惰性气氛保护下,煅烧凝胶,煅烧温度为 200~400 °C,煅烧时间为 0.5~2 h,煅烧结束后,冷却至室温,即得纳米铜粉体。

[0015] 所述的一种纳米金属铜粉体的制备方法,其所述的铜盐包括硫酸铜、碱式碳酸铜、硝酸铜、氯化铜、碳酸铜、醋酸铜中的一种或几种混合物。

[0016] 所述的一种纳米金属铜粉体的制备方法,其所述的螯合剂包括木质素、纤维素、柠檬酸、甘氨酸、聚乙二醇、EDTA 中的一种或几种混合物。

[0017] 所述的一种纳米金属铜粉体的制备方法,其所述的反应温度为 70~90 °C,反应 pH 值为 4~7,干燥温度为 80~110 °C,干燥时间为 2~4 h。

[0018] 以铜盐为原料加入到搅拌容器中,同时向搅拌容器中加入一定量溶剂以及一定量的螯合剂,搅拌容器加热升温到确定温度,在一定转速下搅拌一定时间后,得溶胶,将溶胶在干燥箱中一定温度下干燥至凝胶,凝胶在一定温度下煅烧而得纳米铜粉体。

[0019] 在本发明中,所用的原料为硝酸铜、硫酸铜、碱式碳酸铜、氯化铜、碳酸铜、醋酸铜中一种或几种混合物;所用的螯合剂主要包括木质素、柠檬酸、纤维素、甘氨酸、聚乙二醇、EDTA 中一种或几种混合物。

[0020] 在本发明中,所用的反应温度以在 70~90 °C 之间为宜;pH 控制在 4~7 之间更好;煅烧温度控制在 200~400 °C 之间更好。

[0021] 在本发明中,所用的原料易得,成本低;所用的温度低(200~400 °C),减少了能耗。

[0022] 在本发明中,由于溶胶-凝胶法中所用的原料首先被分散到溶剂中而形成低粘度的溶液,因此,就可以在很短的时间内获得分子水平的均匀性,在形成凝胶时,反应物之间在分子水平上被均匀地混合,体系中组分的扩散在纳米范围内。

[0023] 本发明具有以下优点:

采用溶胶-凝胶法制备纳米铜粉体,反应时间短、反应温度低;制备过程操作简单易行;制备方法对原料的适用性强;所用原料及试剂价格低廉、易得;制备过程产品容易得到,所得纳米铜较纯。

附图说明

[0024] 图 1 为制得的纳米铜粉体的 XRD 谱图;

图 2 为制得的纳米铜粉体的扫描电镜(SEM)照片。

[0025] 注:本发明的图 1—图 2 为产物状态的分析示意图或照片,图中文字或影像不清晰并不影响对本发明技术方案的理解。

具体实施方式

[0026] 以下通过实例对本发明作进一步阐述,但不限制本发明。该制备方法的操作步骤为:

首先将铜盐加入到搅拌容器中,然后向搅拌容器中加入反应溶剂和螯合剂,对搅拌容器进行加热,使搅拌容器温度达到70~90 °C、转速为1200 r/min,并在该条件下持续搅拌至溶胶,然后在干燥箱中保持80~100 °C的状态下,干燥至凝胶,然后将凝胶研磨成粉,在管式炉中经程序升温至一定温度煅烧一定时间,降温至室温,取出,得到纳米铜粉体。

[0027] 其中,制备所需原料是硫酸铜、碱式碳酸铜、硝酸铜、氯化铜、碳酸铜、醋酸铜中的一种或几种混合物;溶剂为去离子水;反应所需螯合剂是木质素、纤维素、柠檬酸、甘氨酸、聚乙二醇、EDTA中的一种或几种混合物;反应温度控制在70~90 °C;pH控制在4~7;煅烧时间控制在0.5~2.0 h;煅烧温度控制在200~400 °C。以下为具体实施方式。

[0028] 实施例 1:

将5 g 硝酸铜置于烧杯中,烧杯容积为100 mL,加入20 mL去离子水,再称4 g 柠檬酸,用20 mL去离子水溶解,然后缓慢加入硝酸铜溶液中。置于水浴搅拌器中,滴加氨水调pH至4,然后恒温80 °C,以1200 r/min的搅拌速度搅拌至湿凝胶,湿凝胶置于干燥箱中80 °C干燥至干凝胶。将干凝胶研磨成粉状,称重为8.5 g。将粉状干凝胶置于坩埚中放入管式炉中,程序控温,氩气保护于300 °C下煅烧1 h,然后降至室温,取出,得暗红色铜粉末,称重1.3 g。

[0029] 实施例 2:

称取5 g 碱式碳酸铜置于容积为100 mL的烧杯中,加入40 mL去离子水溶解后,再称取2g 木质素溶于40 mL去离子水中溶解,将木质素溶液缓慢加入到碱式碳酸铜溶液中,然后滴加氨水调节pH至7,将烧杯置于水浴搅拌锅中,80 °C下搅拌至湿凝胶,然后移至干燥箱中90 °C干燥至凝胶。干凝胶研磨成粉置于坩埚中,放入管式炉中,程序控温,氩气保护,200 °C煅烧1 h,降至室温,取出,得暗红色铜粉末,称重2.7 g。

[0030] 实施例 3:

将10 g 硝酸铜和5.0 g 硫酸铜置于250 mL烧杯中,加入60 mL去离子水将其溶解,再称12 g 聚乙二醇并将其溶于60 mL去离子水中,将聚乙二醇溶液缓慢加入到硝酸铜与硫酸铜的混合溶液中,滴加氨水调节pH至6,将装有混合溶液的烧杯置于水浴搅拌锅中,80 °C下恒温以1200 r/min速度搅拌至湿凝胶。将湿凝胶置于干燥箱中90 °C下干燥至干凝胶。将干凝胶研磨成粉置于坩埚中,放入管式炉中,程序控温,氩气保护,400 °C煅烧0.5 h,降至室温,取出,得暗红色铜粉末,称重3.8 g。

[0031] 实施例 4:

将10.0 g 氯化铜置于100 mL烧杯中,加入40 mL去离子水将其溶解,称取8 g EDTA将其溶于40 mL去离子水中,将EDTA溶液缓慢加入到氯化铜溶液中,滴加氨水调节pH至7,将装有混合溶液的烧杯置于水浴搅拌锅中,80 °C下恒温以1200 r/min速度搅拌至湿凝胶。将湿凝胶置于干燥箱中90 °C下干燥至干凝胶。将干凝胶研磨成粉置于坩埚中,放入管式炉中,程序控温,氩气保护,300 °C煅烧1 h,降至室温,取出,得暗红色铜粉末,称重4.7 g。

[0032] 实施例 5:

将 5 g 醋酸铜置于 100 mL 烧杯中,加入 20 mL 去离子水将其溶解,称取 4.0 g 聚乙二醇-4000 将其溶于 20 mL 去离子水中,将聚乙二醇溶液缓慢加入到醋酸铜溶液中,滴加氨水调节 pH 至 7,将装有混合溶液的烧杯置于水浴搅拌锅中,80 °C 下恒温以 1200 r/min 速度搅拌至湿凝胶。将湿凝胶置于干燥箱中 80 °C 下干燥至干凝胶。将干凝胶研磨成粉置于坩埚中,放入管式炉中,程序控温,氩气保护,300 °C 煅烧 1 h,降至室温,取出,得暗红色铜粉末,称重 1.4 g。

[0033] 实施例 6:

将 10 g 硝酸铜、5 g 氯化铜置于 250 mL 烧杯中,加入 50 mL 去离子水将其溶解,称取 2 g 木质素、4 g EDTA、4 g 聚乙二醇-4000 将其溶于 80 mL 去离子水中,将此混合溶液缓慢加入到硝酸铜与氯化铜的混合溶液中,滴加氨水调节 pH 至 7,将装有混合溶液的烧杯置于水浴搅拌锅中,80 °C 下恒温以 1200 r/min 速度搅拌至湿凝胶。将湿凝胶置于干燥箱中 90 °C 下干燥至干凝胶。将干凝胶研磨成粉置于坩埚中,放入管式炉中,程序控温,氩气保护,300 °C 煅烧 1 h,降至室温,取出,得暗红色铜粉末,称重 4.9 g。

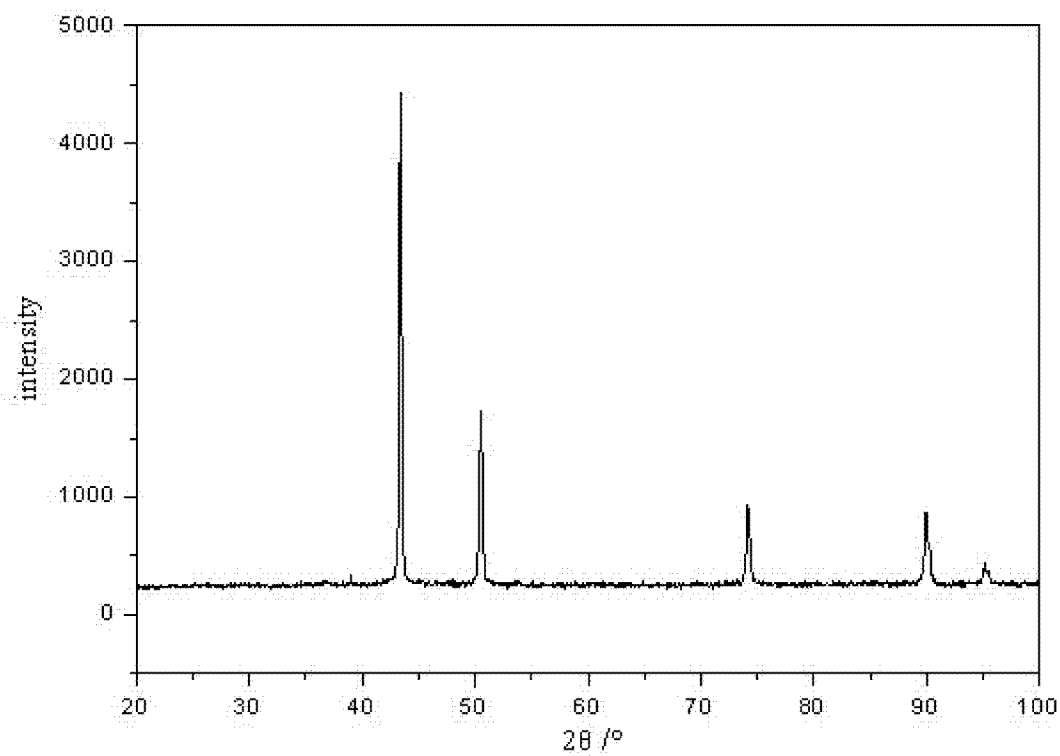


图 1

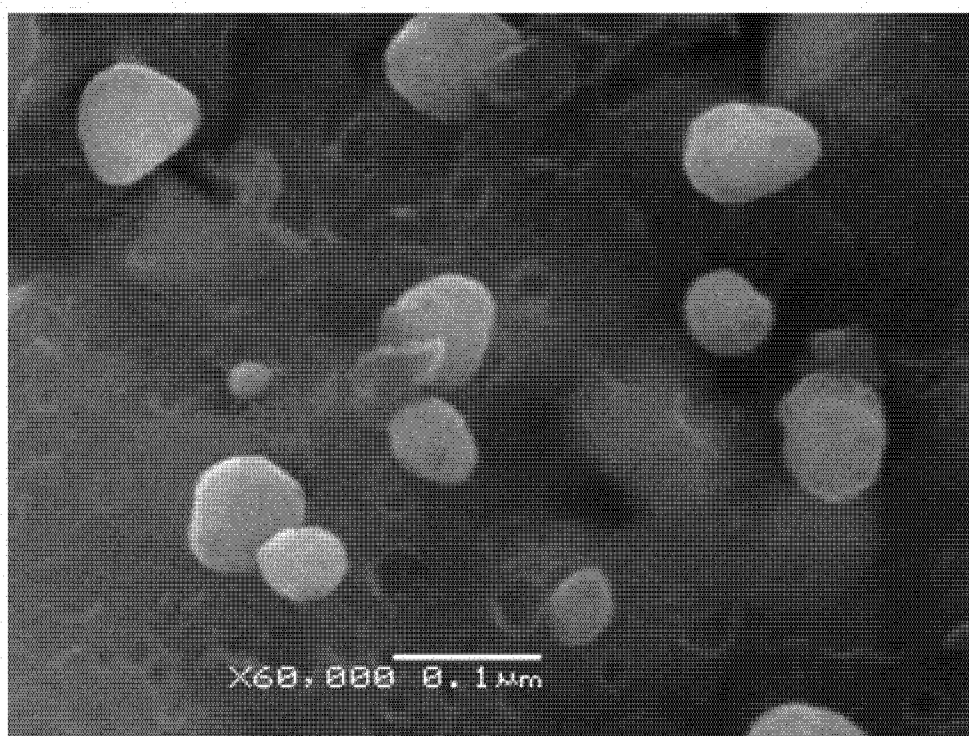


图 2