液相还原两步法合成纳米铜的工艺研究

黄福东，左志超，陈玉华，王善林，黄永德

（南昌航空大学 江西省航空构件成形与连接重点实验室，南昌 330036）

摘要：目的 研究液相还原步法制备铜纳米颗粒过程中，工艺参数对铜纳米颗粒形貌尺寸的影响。**方法** 在水体系下，先用葡萄糖将铜离子预还原为氧化亚铜，再使用次亚磷酸钠将氧化亚铜还原成纳米铜颗粒。分别改变反应过程中的 PVP 添加量、次亚磷酸钠的浓度以及加热温度，用场发射扫描电镜对所得的产物进行形貌观察。**结果** PVP 添加量与次亚磷酸钠浓度的提高，都使得铜纳米颗粒的尺寸逐渐减小，并且过量的 PVP 会造成铜纳米颗粒的团聚；然而随着温度的提高，铜纳米颗粒的尺寸先减小再增大。**结论** 实验的最佳工艺参数为：PVP 添加量为 2 g，次亚磷酸钠浓度为 1.2 mol/L，反应温度为 60 ℃。此条件下所制备出的铜纳米颗粒分散性好、尺寸分布均匀，粒径为 400 nm 左右。

关键词：液相还原法；两步还原法；纳米铜

DOI：10.3969/j.issn.1674-6457.2019.05.025

中图分类号：TB383.1 **文献标识码：**A **文章编号：**1674-6457(2019)05-0161-05

Synthesis of Copper Nanoparticles by Two-step Liquid Phase Reduction

HUANG Fu-dong, *ZUO Zhi-chao*, *CHEN Yu-hua*, *WANG Shan-lin*, *HUANG Yong-de*

(Jiangxi Key Laboratory of Forming and Joining Technology for Aerospace Components, Nanchang 330036, China)

ABSTRACT: The paper aims to study the effects of process parameters on the morphology of copper nanoparticles during preparation of copper nanoparticles by liquid phase reduction. In the water system, the copper ions were pre-reduced to cuprous oxide with glucose, and the cuprous oxide was reduced to copper nanoparticles with sodium hypophosphite. The amount of PVP added, the concentration of sodium hypophosphite and the heating temperature were changed respectively. The morphology of the obtained product was observed by field emission scanning electron microscopy. The increase of PVP and sodium hypophosphite increased the size of copper nanoparticles, and excess PVP caused agglomeration of copper nanoparticles; however, as the temperature increased, the size of the copper nanoparticles first decreased and then increased. The optimum process parameters of the experiment are as follows: the amount of PVP added is 2 g, the concentration of sodium hypophosphite is 1.2 mol/L, and the reaction temperature is 60 ℃. The copper nanoparticles prepared under these conditions have good dispersibility, uniform size distribution, and a particle size of about 400 nm.

KEY WORDS: liquid phase reduction; two-step reduction method; copper

纳米粒子一般指颗粒尺寸在 1~100 nm 之间的粒状物质。当小粒子尺寸达到纳米量级时，其比表面积比块体材料大得多，通常具有量子尺寸效应、小尺寸效应、表面效应和宏观量子隧道效应，因而展现出许多特有的光学、电学、磁学、力学及化学性质。其中，金属纳米颗粒的熔点远低于其块体材料，并且烧结后的力学和电学性能却与块体金属没有差别，这一特性使其广泛应用于电子行业。电子行业里常用的有金、

收稿日期：2019-07-21

基金项目：江西省科技厅重点研发计划（20171BBE50010）；江西省优势科技创新团队重点项目（20181BCB19002）

作者简介：黄福东（1996—），男，硕士研究生，主要研究方向为激光焊接。

通讯作者：黄永德（1974—），男，博士，副教授，主要研究方向为激光焊等微连接。

银、铜等金属纳米颗粒，相比金、银纳米颗粒，铜纳米颗粒具有更低的生产成本、不弱于金银的导电性能以及更强的抵抗电迁移的能力，故而与铜纳米颗粒制备相关的研究一直是众多科研人员的研究热点[1—6]。

合成纳米材料的方法主要分为“自上而下”法和“自下而上”法这两大类[7]。“自上而下”法是通过粉碎或者磨碎块体材料来获得纳米粒子，“自下而上”法则是通过原子的不断堆积来形成纳米粒子。“自下而上”法可获得化学成分均匀、缺陷少的纳米结构，故科研者更倾向于使用此方法来合成纳米粒子。目前，采用“自下而上”法制备铜纳米颗粒的方法有液相还原法、微乳液法、水热法、溶胶-凝胶法、光化学还原法、电化学还原法[8—13]。众多方法中，液相还原法有着其他方法无法比拟的优势，其操作简单，材料与设备价格相对较低。近年来，中南大学 WEN J 等[14]先对被萃取到有机相中的铜离子进行预还原，然后对生成的氧化亚铜进行二次还原，制备出了 50~100 nm 左右的铜纳米颗粒。对比以往的研究[15—16]，在有机溶剂中使用液相还原两步法所制得的铜纳米颗粒产量更多，尺寸更小，但是有机溶剂不仅成本高，对环境污染大，还对人体有较大危害。

基于此，文中开展了水体系下使用液相还原两步法制备纳米级铜粉的研究，通过分析对比不同工艺参数下所制得铜纳米颗粒的形貌及尺寸，探究液相还原两步法制备铜纳米颗粒的最佳工艺参数。

1 实验

1.1 材料及仪器

实验材料为五水硫酸铜、次亚磷酸钠、葡萄糖、聚乙烯吡咯烷酮（相对分子量约 10 000）、硫酸、氢氧化钠、无水乙醇、油酸，且均为分析纯，由西陇科学股份有限公司生产，实验用水为去离子水。实验所用仪器有卢湘仪 TG16-WS 型高速离心机、WRHei-Tec 升温磁力搅拌器、蒲春 FA2204 型电子天平、港星 ZQ25-6 型超声波清洗机。铜纳米颗粒的形貌观察采用的是场发射扫描电镜；物象及结构的分析使用的是 X 射线衍射仪。

1.2 铜纳米颗粒的制备过程

将 0.01 mol 的五水硫酸铜加入到 50 mL 去离子水中，快速搅拌使其完全溶解。再把一定量的葡萄糖、氢氧化钠、聚乙烯吡咯烷酮溶于 25 mL 去离子水中，配置成还原剂/保护剂混合溶液。在高速搅拌的状态下，待硫酸铜溶液加热到反应温度后，缓慢滴入还原剂/保护剂混合溶液。保温搅拌 20 min，等溶液彻底变成砖红色，再使用稀硫酸将溶液的 PH 调到 1~2 之间。然后迅速倒入配比好的次亚磷酸钠溶液，反应 20 min 后停止加热搅拌，用高速离心机把产物从溶液中分离出来，再分别用去离子水和无水乙醇各清洗两遍，最后在 60 ℃的真空干燥箱中干燥 12 h。

2 结果与分析

2.1 PVP 添加量的影响

铜纳米颗粒巨大的表面能不仅会使其自发团聚，还使其化学性质非常活泼，十分容易被氧化。而 PVP 分子结构的侧链上存在的具有孤对电子的氮原子和氧原子，能够与铜纳米颗粒的表面原子配位，形成一层保护层，阻止了铜纳米颗粒团聚的同时，还保护其不被氧化[16]，因此在制备过程中加入分散剂和保护剂是必要的，实验中 PVP 的添加量分别为 1.5, 2, 2.5, 3 g。改变 PVP 添加量制得的铜纳米颗粒的形貌见图 1。

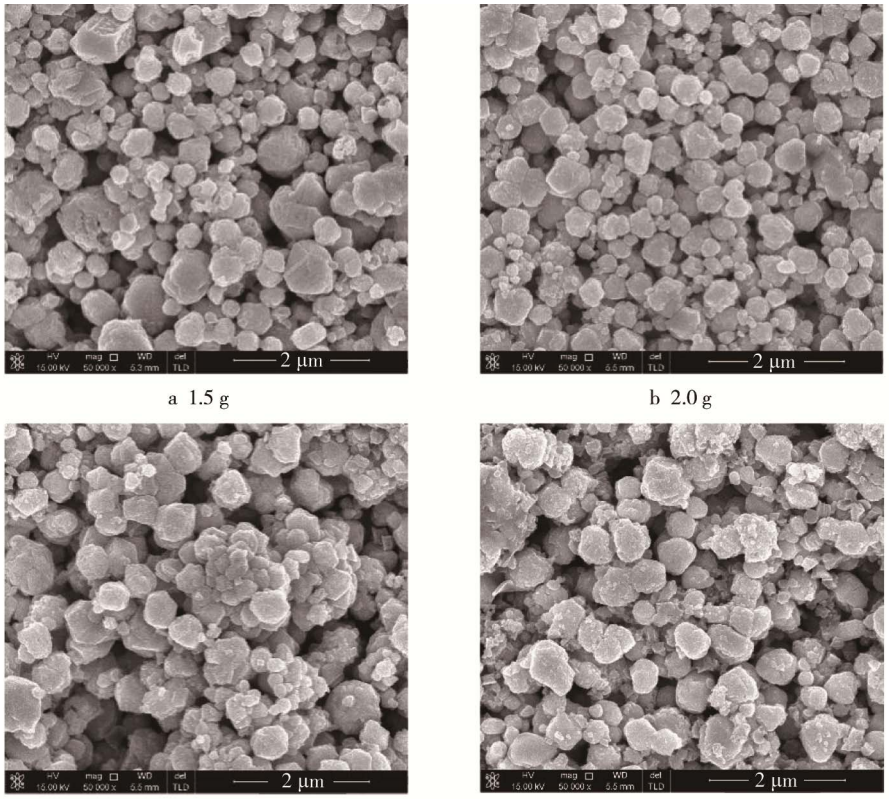
由图 1 可知，当 PVP 添加量为 1.5 g 时，产物主要为较大的不规则多边形颗粒，随着 PVP 添加量的提高，铜纳米颗粒的尺寸逐渐减小。PVP 添加量为 2.5 g 以上时，出现了大量团聚的现象，这可能是由于添加的 PVP 含量过高，铜纳米颗粒表面包裹的 PVP 较多，这些 PVP 长链交缠在一起，使得铜纳米颗粒发生团聚现象。当 PVP 添加量为 2 g 时，所制得的铜纳米颗粒分散性较好，粒径为 400 nm 左右，因此，铜纳米颗粒的制备过程中，PVP 的最佳添加量为 2 g。

2.2 次亚磷酸钠浓度的影响

实验过程中，溶液中的铜离子先被葡萄糖还原成氧化亚铜后，再使用次亚磷酸钠把氧化亚铜还原成单质铜。故而次亚磷酸钠的浓度将会直接影响铜纳米颗粒晶核的形核与生长的过程，从而影响到铜纳米颗粒的形貌。次亚磷酸钠的浓度分别设定为 0.4, 0.8, 1.2, 1.6 mol/L，不同次亚磷酸钠浓度下合成的铜纳米颗粒的形貌见图 2。由图 2 可得，次亚磷酸钠的浓度从 0.4 mol/L 提高到 1.6 mol/L 的过程中，铜纳米颗粒的尺寸不断变小。这是因为次亚磷酸钠浓度的提高加快了反应速率，短时间内铜纳米颗粒大量形核，从而获得了更小尺寸的产物。但是当次亚磷酸钠的浓度达到 1.6 mol/L 时，产物中大部分颗粒为非球形；次亚磷酸钠的浓度为 1.2 mol/L 时，产物为球状的铜纳米颗粒且尺寸分布较为均匀。故实验确定最佳次亚磷酸钠的浓度为 1.2 mol/L。

2.3 温度的影响

在化学反应中，反应温度是决定反应速率的关键因素之一，反应温度可以改变化学反应的平衡系数，改变反应系统的活化能，使反应以不同的速率进行，从而影响铜颗粒的形貌。实验反应温度分别设定为 55, 60, 65, 70 ℃，不同温度下合成的铜纳米颗粒的形貌见图 3。

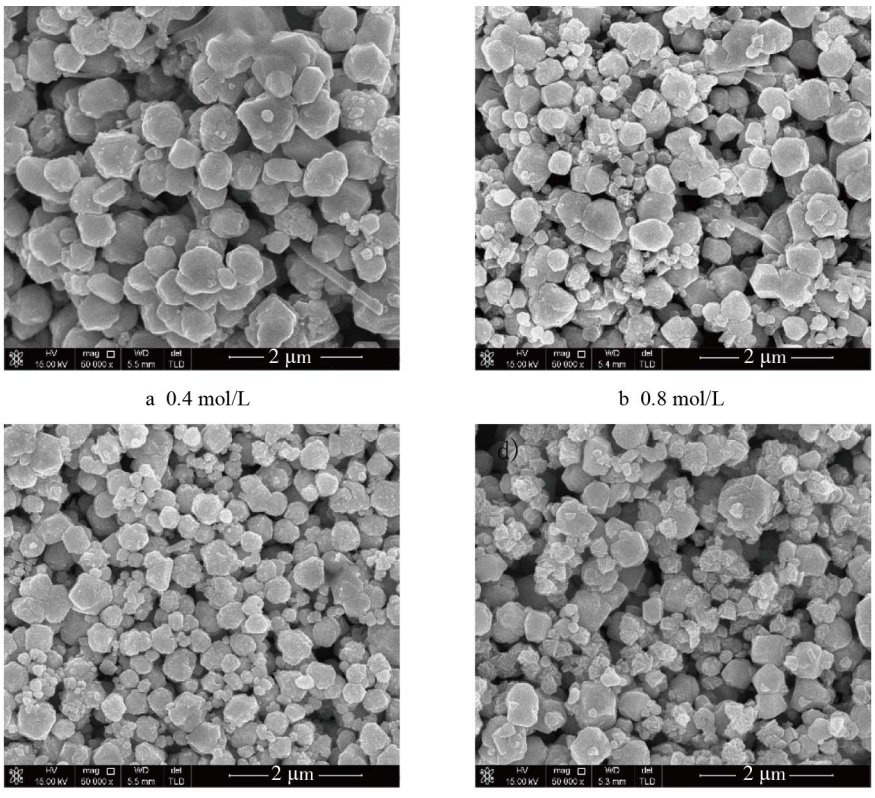


a 1.5 g　　b 2.0 g

c 2.5 g　　d 3.0 g

图 1　不同 PVP 添加量合成铜纳米颗粒 SEM

Fig.1 SEM images of Cu NPs synthesized with different content of PVP

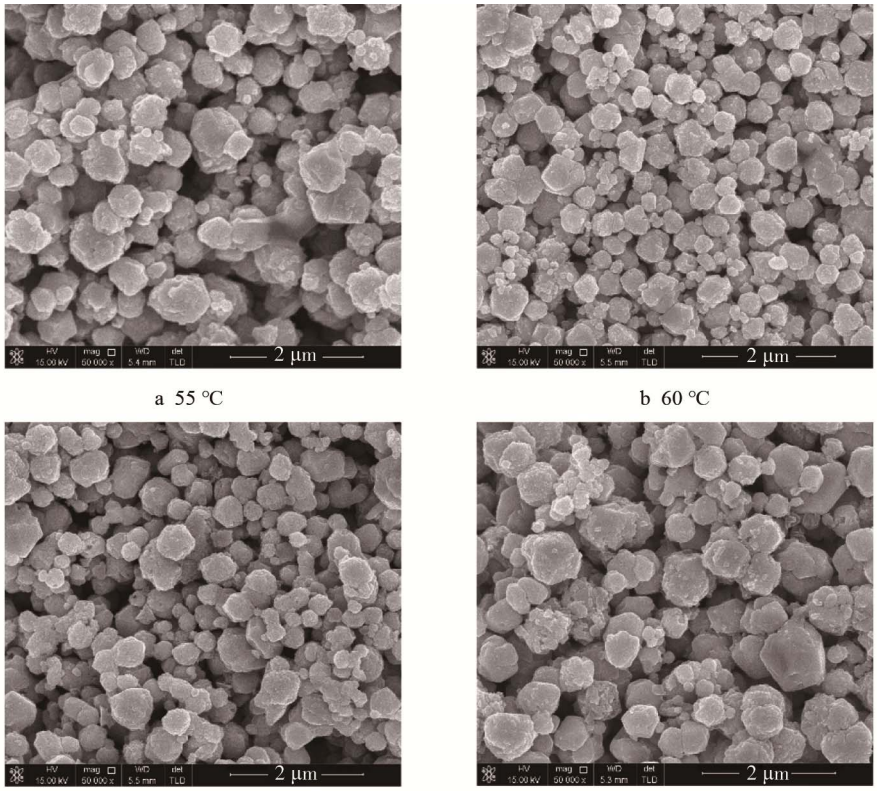


a 0.4 mol/L　　b 0.8 mol/L

c 1.2 mol/L　　d 1.6 mol/L

图 2　不同次亚磷酸钠浓度下合成铜纳米颗粒 SEM

Fig.2 SEM images of Cu NPs synthesized with different concentration of sodium hypophosphite



a 55 ℃ b 60 ℃

c 65 ℃ d 70 ℃

图 3 不同温度下合成铜纳米颗粒 SEM

Fig.3 SEM images of Cu NPs synthesized at different temperature

结果表明，从 55 ℃到 60 ℃时，纳米铜颗粒的粒径随温度的升高而减小，但当温度超过 60 ℃时，铜颗粒会由于温度较高，表面活化能提高，使晶核之间的运动加速，碰撞频率提高而使铜颗粒粒径增大。通过实验可以得出结论，60 ℃为反应的最佳温度。

2.4 产物分析

PVP 加入量为 2 g，还原剂次亚磷酸钠浓度为 1.2 mol/L，反应温度为 60 ℃的条件下，制备的纳米铜颗粒 X 射线衍射物相分析见图 4。

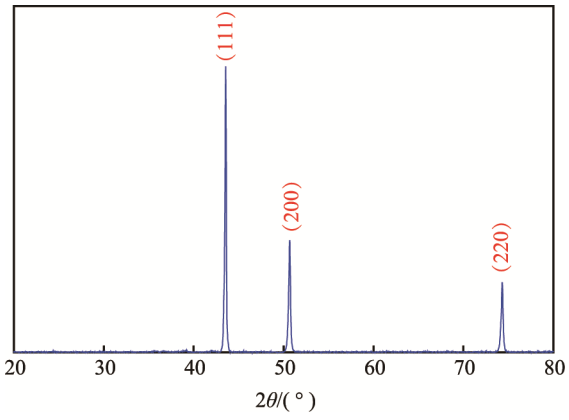


图 4 样品 X 射线衍射谱

Fig.4 X-ray diffraction spectrum of sample

从图 4 可以看出，在衍射角 2θ=43.30°, 50.43°, 74.13°处，有 3 个明显的衍射峰，分别对应着面心立方晶系中铜晶相的（111），（200）和（220）晶面。图 4 中没有氧化铜、氧化亚铜和硫酸钠盐等杂质的存在，说明制备出的产物为纯净的单质铜，呈立方晶型。

3 结论

在水体系下，以葡萄糖与次亚磷酸钠作还原剂，采用液相还原两步法可制备出尺寸分布均匀、无团聚的铜纳米颗粒，其粒径为 400 nm 左右。PVP 作分散剂/保护剂有效避免了铜纳米颗粒的氧化。实验的最佳工艺参数为：PVP 添加量为 2 g，次亚磷酸钠浓度为 1.2 mol/L，反应温度为 60 ℃。

参考文献：

[1] 刘漫红. 纳米材料及其制备技术[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2014.
LIU Man-hong. Nanomaterials and Their Preparation Technology[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2014.

[2] ZHANG Zhi-mei, GU Le, QI Yu-lin, et al. Research on the Improving Friction Properties of Lubricating Oil with Nano Metal Powder[J]. Lubrication Engineering,

2000(2): 40.

[3] BOCCUZZI F, CHIORINO A, MANZOLI M, et al. Gold, Silver and Copper Catalysts Supported on TiO_2 for Pure Hydrogen Production[J]. Catalysis Today, 2002, 75(1): 169—175.

[4] ZHAO H, LIANG T, LIU B. Synthesis and Properties of Copper Conductive Adhesives Modified by SiO_2 Nanoparticles[J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2007, 27(6): 429—433.

[5] LEE B, KIM Y, YANG S, et al. A Low-cure-temperature Copper Nano Ink for Highly Conductive Printed Electrodes[J]. China Printing & Packaging Study, 2009, 9(2): 157—160.

[6] WU Song-ping, JIAO Li, NI Jing, et al. Preparation of Ultra Fine Copper-nickel Bimetallic Powders for Conductive Thick Film[J]. Intermetallics, 2007, 15(10): 1316—1321.

[7] CAO Guo-zhong, WANG Ying. 纳米结构和纳米材料: 合成、性能及应用[M]. 董星龙, 译. 北京: 高等教育出版社, 2012.
CAO Guo-zhong, WANG Ying. Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Performance and Application [M]. DONG Xing-long, Translated. Beijing: Higher Education Press, 2012.

[8] BIÇER M, ŞIŞMAN İ. Controlled Synthesis of Copper Nano/Microstructures Using Ascorbic Acid in Aqueous CTAB Solution[J]. Powder Technology, 2010, 198(2): 279—284.

[9] LISIECKI I, BILLOUDET F, PILENI M P. Syntheses of Copper Nanoparticles in Gelified Microemulsion and in Reverse Micelles[J]. Journal of Molecular Liquids, 1997, 72(1/2/3): 251—261.

[10] KUBOTA S, MORIOKA T, TAKESUE M, et al. Continuous Supercritical Hydrothermal Synthesis of Dispersible Zero-valent Copper Nanoparticles for Ink Applications in Printed Electronics[J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2014, 86: 33—40.

[11] DEG TAPFER L, CATALANO M. Formation of Copper and Silver Nanometer Dimension Clusters in Silica by the Sol-gel Process[J]. Applied Physics Letters, 1996, 68(26): 3820.

[12] KSHIRSAGAR P, SANGARU S S, MALVINDI M A, et al. Synthesis of Highly Stable Silver Nanoparticles by Photoreduction and Their Size Fractionation by Phase Transfer Method[J]. Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects, 2011, 392(1): 264—270.

[13] 陈纪东. 电化学制备纳米铜粉的研究[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2009.
CHEN Ji-dong. Research on Preparing of Copper Nano-particle by Electrochemical Method[D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2009.

[14] WEN J, LI J, LIU S, et al. Preparation of Copper Nanoparticles in a Water/Oleic Acid Mixed Solvent Via Two-step Reduction Method[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2011, 373(1/2/3): 29—35.

[15] PARK B K, JEONG S, KIM D, et al. Synthesis and Size Control of Monodisperse Copper Nanoparticles by Polyol Method[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2007, 311(2): 417—424.

[16] 谭宁. 液相两步还原法制备超细铜粉的新技术及表面改性工艺研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2008.
TAN Ning. Study on New Technology and Surface Modification Process of Preparation of Ultrafine Copper Powder by Two-step Liquid Phase Reduction[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2008.