

超细球形铜粉的制备工艺研究

王尚军, 方晓祖, 余宗宝

(中国兵器科学研究院宁波分院, 浙江 宁波 310153)

摘 要:以水合肼为还原剂,采用液相化学法对超细铜粉的制备工艺进行了研究。结果表明,直接还原 Cu_2O 获得的铜粉粒度分布很不均匀,抗氧化性能差。在添加微量亚铁氰化钾和 2,2'-联吡啶后,铜粉的形状、粒度分布以及抗氧化性能得到很大改善。经两步还原硫酸铜可制备平均粒度 $0.5\ \mu\text{m}$ 以下且分布范围窄的近球形铜粉,热分析表明,该粉末在空气中 $120\ ^\circ\text{C}$ 以下无氧化。

关键词:超细铜粉;添加剂;抗氧化

中图分类号:TBT383

文献标志码:A

文章编号:1008-5548(2009)01-0050-03

Preparation of Ultrafine Spherical Copper Powder

Wang Shangjun, Fang Xiaozu, Yu Zongbao

(Ningbo Branch of China Academy of Ordnance Science,
Ningbo 315103, China)

Abstract: The ultrafine copper powder was prepared in aqueous solution using hydrazine hydrate as the reducing agent. It was indicated that the copper powder reduced from cuprous oxide showed broad size distribution and bad anti-oxidation property, while these characters were greatly improved as 2, 2'-dipyridyl and $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ were added in the solution. The ultrafine copper powder with an average diameter below $0.5\ \mu\text{m}$ could be prepared by two step reduction of copper sulfate, which wouldn't oxidize under $120\ ^\circ\text{C}$ in air according to the result of TGA.

Key words: ultrafine copper powder; additives; anti-oxidation

超细铜粉作为一种功能材料,在电子工业上具有广阔的应用前景。尤其近年来,随着银价的不断高涨,以较为廉价且无“迁移”问题的铜粉作为替代材料,越来越成为导电浆料发展的趋势。作为导电材料使用的铜粉不但要有很高的纯度,而且其粒度、形状、常温保存时的抗氧化性(即耐候性)等也是评价其品质的重要依据。如用于陶瓷电容器外部电极的导电胶中使用的铜粉,要求具有 $0.5\ \mu\text{m}$ 以下且较为均匀的粒度分布^[1]。

铜粉的制备方法有很多,如电解法^[2]、雾化法^[3]、化

学歧化法^[4]、液相还原法^[5]等,但要制备粒径 $0.5\ \mu\text{m}$ 以下、粒度分布均匀且纯度高的超细球形粉末,液相还原法具有较为明显的优势。液相还原法可通过控制各种工艺参数来调整所得粉末的粒度、形状,目前常用的还原剂有甲醛^[6]、抗坏血酸^[7]、次亚磷酸钠^[8]、水合肼^[9]等。在此基础上,本文中以铜的氧化物为前驱体,水合肼为还原剂,通过使用微量添加剂,制备出了粒度 $0.5\ \mu\text{m}$ 以下且具有良好室温抗氧化性能的球形铜粉。

1 试验

1.1 试剂

硫酸铜($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)、氧化亚铜(Cu_2O)、氢氧化钠(NaOH)、乙二胺四乙酸二钠($\text{EDTA}-2\text{Na}$)、水合肼($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 80%)、十二烷基苯磺酸钠($\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{SO}_3\text{Na}$)、亚铁氰化钾($\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)、2,2'-联吡啶(2,2'-dipyridyl)、盐酸(HCl , 37%),均为分析纯。

1.2 氧化亚铜还原法制备超细铜粉

将 5 g Cu_2O 粉末加入去离子水中,以十二烷基苯磺酸钠(0.5 g/L)作分散剂,再加入少量 $\text{EDTA}-2\text{Na}$ (至 10 g/L),然后在超声波下作用 30 min。将烧杯移至恒温水浴中,升温到 $60\ ^\circ\text{C}$,按 $n(\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}):n(\text{Cu})=2.0$ (物质的量比)的比例加入过量的水合肼进行反应。以 NaOH 调节溶液的 pH 稳定在 13 附近。反应时以电动搅拌机持续搅拌,速度控制在 200 r/min。反应后的粉末在离心机上进行固液分离,用去离子水清洗 3 次,最后再用无水乙醇清洗一次,将得到的铜粉在真空干燥箱中 $80\ ^\circ\text{C}$ 烘干。工艺流程如图 1 所示。

1.3 改进的氧化亚铜还原法

在上述含 Cu_2O 的溶液中,添加微量的亚铁氰化钾和 2,2'-联吡啶,浓度分别为 20 mg/L 和 10 mg/L。其他步骤相同。

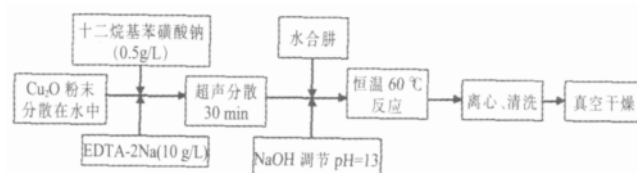


图 1 氧化亚铜还原法工艺流程

Fig.1 Process of reduction of cuprous oxide

收稿日期:2007-06-06。

第一作者简介:王尚军(1976-),男,博士,主要从事超细粉末的制备及应用技术研究。电话:(0574)87902403,13586542826,E-mail:wangsj_zju@126.com。

1.4 硫酸铜两步还原法制备超细铜粉

首先配置浓度为 0.2 mol/L 的 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶液, 逐次加入十二烷基苯磺酸钠 (0.5 g/L), 亚铁氰化钾 (20 mg/L) 和 2,2'-联吡啶, 混合均匀后, 剧烈搅拌下加入 20 % 的 NaOH 溶液使 Cu^{2+} 沉淀。按比例加入水合肼溶液, 升温至 50 °C 反应 30 min, 将 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 转化为 Cu_2O 。之后升温至 60 °C, 再加入过量的水合肼将其还原成纯铜粉。后处理步骤与前述方法相同。工艺流程如图 2 所示。

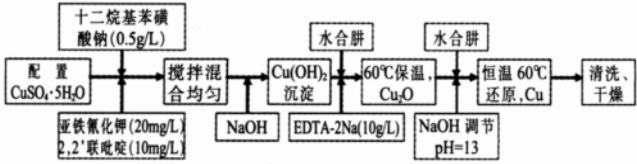


图2 硫酸铜两步还原法工艺流程

Fig.2 Process of two step reduction of copper sulfate

1.5 超细铜粉的表征

用 Hitachi S4800 型场发射扫描电镜观察粉末的形貌及粒度分布情况, 以 PerkinElmer Diamond 型热分析仪测试铜粉在空气中的热稳定性 (TG-DTA 分析), 升温速度 10 °C/min。

2 结果与讨论

2.1 氧化亚铜还原法对铜粉的影响

试验发现, 按照图 1 所示的工艺流程, 可以将 Cu_2O 还原成暗红色的铜粉。图 3 所示为所得粉末的形貌, 由于长时间空气中放置, 已经发生了严重的氧化。可以看出, 该粉末团聚严重, 颗粒尺寸分布范围大, 形状也很不规则。大颗粒在 0.5 μm 以上, 表面吸附了许多的微细颗粒 (<0.1 μm)。将干燥后的粉末在空气中暴露时, 随时间延长, 粉末表面颜色逐渐变浅, 24 h 后完全氧化为土黄色的粉末。

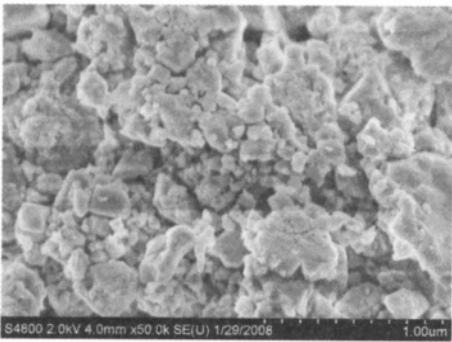


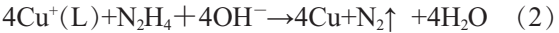
图 3 氧化亚铜还原制备的铜粉 SEM 形貌

Fig.3 SEM image of copper powder by reduction of cuprous oxide

由于水合肼在碱性条件下的电位为 -1.16 V^[10], 具有很强的还原能力, 溶液中发生如下反应:



当溶液中添加少量 EDTA-2Na 时, 可以溶解部分 Cu_2O , 形成 $\text{Cu}^+(\text{L})$ 络离子。因此, 下面的反应也可同时存在:



可见, Cu 粉的生成受上述两个过程控制。反应 (1) 主要发生在较大的 Cu_2O 颗粒上, 生成的 Cu 颗粒也较为粗大。而细小的 Cu_2O 则容易被 EDTA-2Na 溶解络合, 在强碱性条件下, 按照反应 (2), 很快被还原析出, 形成细小的晶核, 吸附在较大的颗粒上。因为 Cu^+ 的溶解速率较慢, 这些晶核生长受到极大限制, 从而形成粉末中的微细颗粒。由于粒度 200 nm 以下的铜粉具有较高的活性, 在空气中难以稳定存在^[11], 因此粉末很快发生了氧化。

2.2 微量添加剂对铜粉的影响

图 4 为添加微量亚铁氰化钾和 2,2'-联吡啶后获得的铜粉形貌。可以看出, 铜粉粒度分布范围明显变窄, 团聚程度减轻, 外形趋于球状。另一个明显特征是, 粉末中 0.1 μm 以下的微细颗粒基本消失, 小颗粒的粒径基本在 200 nm 以上。尽管所得铜粉仍为暗红色, 但抗氧化能力大大提高, 空气中长时间放置不变色。

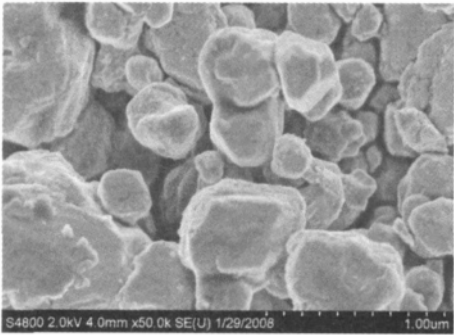


图 4 使用添加剂后的铜粉 SEM 形貌

Fig.4 SEM image of copper powder by reduction of cuprous oxide with additives in solution

可见, 添加剂对铜粉的形貌和粒度分布都起到改善作用, 亦即改变了铜粉的形核长大过程。亚铁氰化钾和 2,2'-联吡啶是化学镀铜中常用的稳定剂, 适用于不同还原剂的镀液体系^[12-13], 通过改变铜的沉积过程而影响镀层结构和外观。研究表明, 2,2'-联吡啶可以吸附在新生铜晶粒的表面, 降低铜的还原析出速率, 同时还可以与 Cu^+ 形成累积生成常数 $K_2=10^{14.2}$ 的络合物, 稳定形核过程^[14-15]。而亚铁氰化钾在浓度较低时主要靠吸附抑制铜的沉积^[16]。可见, 两种添加剂都能起到降低形核率、稳定生长过程的作用, 表现为由反应 (2) 析出的铜更多地用于晶核的长大, 细小晶核的数量大大降低。

Cu_2O 还原法能够制备较为细小且具有一定抗氧化能力的铜粉, 但其反应周期长, 使用的原料成本也

较高,所得粉末粒度分布和形貌都有待改善。

2.3 硫酸铜两步还原对铜粉的影响

以硫酸铜为初始原料经两步还原制备的铜粉形貌如图 5 所示。可以看出,此时的铜粉绝大部分都是较为致密的近球形颗粒,平均粒度在 $0.5\ \mu\text{m}$ 以下,且粒度分布范围较窄。铜粉颜色为较明亮的紫红色,可在空气中长时间放置不变色,具有良好的耐候性。与 Cu_2O 还原法相比,所制备的铜粉更符合电子工业的要求。

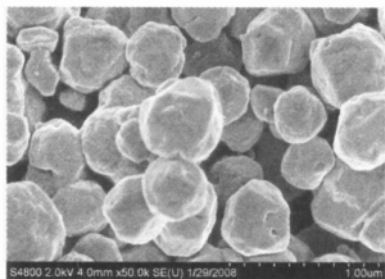


图 5 硫酸铜两步还原法制备的铜粉形貌

Fig.5 SEM image of copper powder by two step reduction of copper sulfate

该方法第一步还原实际上是制备氧化亚铜前驱体的过程,包括以下几个反应:

1) CuSO_4 的沉淀反应



由于在此过程中剧烈搅拌并使用了分散剂,因此生成的 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀一次颗粒十分细小。这为一次还原生成微细的 Cu_2O 颗粒打下了基础。

2) Cu_2O 的生成反应



由于此过程一直在液相中进行,生成的 Cu_2O 未经干燥、焙烧处理,因此不存在大的硬团聚颗粒,保证了前驱体粉末粒度分布的均匀性,为 Cu 的析出提供了大量的形核中心。同时,新生 Cu_2O 颗粒也具有较高活性,能够在下一步的还原反应中稳定释放出 Cu^+ 离子,使生成的 Cu 粉末具有微细而均匀的粒度分布。

图 6 为铜粉在空气中的热重分析曲线。可以看出,在 $120\ ^\circ\text{C}$ 以下,铜粉几乎没有增重, $150\ ^\circ\text{C}$ 下只有微小的增重,之后氧化增重速度明显加快, $450\ ^\circ\text{C}$ 以上完全氧化为 CuO 。由此说明,尽管该铜粉粒径细小,但具有良好的耐候性,这对实际应用十分有利。

3 结论

通过以上研究,可以得出如下结论:

1) 以水合肼直接还原 Cu_2O 粉末尽管能制备铜粉,但粒度分布很不均匀,空气中迅速氧化,难以满足电子工业需求;

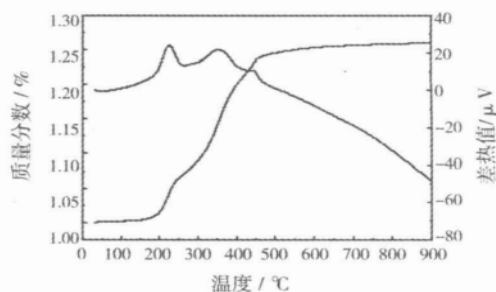


图 6 超细铜粉的 TG-DTA 曲线

Fig.6 TG-DTA curve of ultrafine copper powder by two step reduction

2) 使用微量添加剂亚铁氰化钾和 2,2'-联吡啶可以大大改善 Cu_2O 还原法制备的铜粉形貌及粒度分布,且抗氧化性能得到明显提高;

3) 使用添加剂的硫酸铜两步还原法能够制备平均粒径 $0.5\ \mu\text{m}$ 以下、粒度分布均匀的近球形铜粉,空气中 $120\ ^\circ\text{C}$ 以下不氧化,适合电子材料的应用。

参考文献(References):

- [1] 山田智也, 平田晃嗣. 铜粉的制造方法及铜粉: 中国, 101011747A [P]. 2007-08-08.
- [2] 徐瑞东, 常仕英, 郭忠诚. 电解法制备超细铜粉的工艺及性能研究 [J]. 电子工艺技术, 2006, 27(6): 355-359.
- [3] 戴煜, 王利民. 低松装密度雾化铜粉生产 [J]. 粉末冶金工业, 2000, 8(4): 27-28.
- [4] 柳凤钢, 高铁男, 龚德兴, 等. 化学法制备微米铜粉的研究 [J]. 天津师范大学学报: 自然科学版, 2005, 25(1): 20-27.
- [5] 王立栋, 隋贤栋, 黄肖容, 等. 液相还原法制备纳米铜粉的研究进展 [J]. 材料导报, 2005, 19(专辑 IV): 157-159.
- [6] 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, 2003, 30(4): 417-421.
- [7] 刘志杰, 赵斌, 张宗涛. 以抗坏血酸为还原剂的超细铜粉的制备及其热稳定性 [J]. 华东理工大学学报, 1996, 22(5): 548-553.
- [8] 刘志杰, 赵斌, 张宗涛. 超细铜粉表面磷化及其抗氧化性能研究 [J]. 无机化学学报, 1996, 12(2): 193-196.
- [9] 张丽英, 吴成义. 一种纳米铜粉的制造方法: 中国, 1483540A [P]. 2004-03-24.
- [10] BERKA Antonin, VUHERIN Jaroslav, ZYKA Jaroslav. Hydrazine and its salts and derivatives as redoximetric reagents [J]. Chemist Analyst, 1963, 52: 56-62.
- [11] 赵斌, 刘志杰, 蔡梦军, 等. 超细铜粉的水合肼还原法制备及其稳定性研究 [J]. 华东理工大学学报, 1997, 23(3): 372-376.
- [12] 申丹丹, 杨防祖, 吴辉煌. 2,2'-联吡啶和亚铁氰化钾对乙醛酸化学镀铜的影响 [J]. 电化学, 2007, 13(1): 66-71.
- [13] HSU H H, LIN K H, LIN S G, et al. Electroless copper deposition for ultralarge-scale integration [J]. J Electrochem Soc, 2001, 148(1): 47-53.
- [14] NUZZI F J. Accelerating the rate of electroless copper plating [J]. Plat & Surf Finish, 1983, 70(1): 51-54.
- [15] DEAN J A, LANGE N A. Lange's handbook of chemistry [M]. 15th ed. New York: Mc Graw-Hill Book Co, 1999.
- [16] 董超, 董根岭, 周完贞. 添加剂对化学镀铜的影响 [J]. 材料保护, 1997, 30(1): 8-10.