



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103752841 B

(45) 授权公告日 2016. 03. 09

(21) 申请号 201410036128. 3

(22) 申请日 2014. 01. 24

(73) 专利权人 合肥工业大学

地址 230009 安徽省合肥市包河区屯溪路 193 号

(72) 发明人 程继贵 叶楠敏 陈闻超 刘岩 李剑峰

(74) 专利代理机构 安徽省合肥新安专利代理有 限责任公司 34101

代理人 何梅生

(51) Int. Cl.

B22F 9/22(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 102581294 A, 2012. 07. 18,

CN 101085466 A, 2007. 12. 12,

CN 102787250 A, 2012. 11. 21,

US 2001033039 A1, 2001. 10. 25,

CN 101134243 A, 2008. 03. 05,

Peng Song et al..Preparation and characterization of Mo-15Cu superfine powders by a gelatification-reduction process. 《Journal of Alloys and Compounds》. 2009, 第 476 卷 (第 1 期),

审查员 胥孝龙

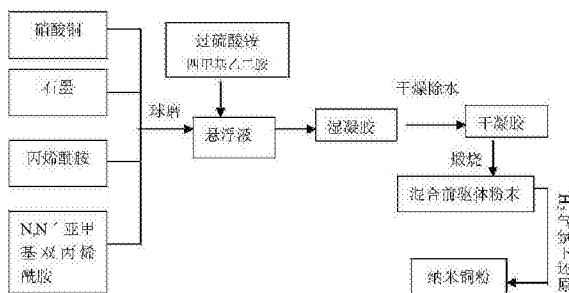
权利要求书1页 说明书3页 附图2页

(54) 发明名称

一种纳米铜粉的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种纳米铜粉的制备方法,其特征在于按如下步骤进行:以硝酸铜和石墨构成的混合物为原料,将原料加入有机单体溶液中经球磨获得悬浮液,然后在引发剂和催化剂作用下使悬浮液胶凝化获得湿凝胶;对湿凝胶进行干燥获得干凝胶;将干凝胶煅烧,获得由 CuO₂和 Cu 构成的混合前驱体粉末;将混合前驱体粉末在 H₂气氛中还原获得纳米铜粉。本发明制备纳米铜粉的方法所需原料价廉易获得、工艺简单、反应过程中无需高压或惰性气氛保护条件、对反应装置无特殊要求,大大降低了生产成本,适宜于工业化生产;以本方法制备纳米铜粉的产率高,可达 96% 以上,所得产物呈类球形,且具有纯度高、粒径分布范围窄、无团聚、分散性好等优点。



1. 一种纳米铜粉的制备方法,其特征在于按如下步骤进行:

a、以硝酸铜和石墨构成的混合物为原料,将原料加入有机单体溶液中经球磨获得悬浮液,然后在引发剂和催化剂作用下使所述悬浮液胶凝化获得湿凝胶;所述原料中硝酸铜与石墨的摩尔比为 1-3:1;原料质量与有机单体溶液体积的比为 1:2 ~ 3g/ml;原料质量与引发剂体积的比为 50 ~ 100:1g/ml;原料质量与催化剂体积的比为 20 ~ 40:1g/ml;

b、对所述湿凝胶进行干燥获得干凝胶;

c、将所述干凝胶在 300℃ -350℃ 的温度下煅烧,获得由 CuO_2 和 Cu 构成的混合前驱体粉末;

d、将所述混合前驱体粉末在 450-550℃ 下于 H_2 气氛中还原获得纳米铜粉。

2. 根据权利要求 1 所述的纳米铜粉的制备方法,其特征在于:所述有机单体溶液以质量比为 20-25:1 的含丙烯酰胺单体和 N,N'-亚甲基双丙烯酰胺交联剂的混合物为溶质、以水为溶剂,溶质质量浓度为 20%。

3. 根据权利要求 1 所述的纳米铜粉的制备方法,其特征在于:所述引发剂为饱和过硫酸铵溶液。

4. 根据权利要求 1 所述的纳米铜粉的制备方法,其特征在于:所述催化剂为四甲基乙二胺。

5. 根据权利要求 1 所述的纳米铜粉的制备方法,其特征在于:步骤 a 是按如下方法进行:配制有机单体溶液,将硝酸铜与石墨加入到有机单体溶液中,经过 24h 球磨混合获得悬浮液;然后向所述悬浮液中加入引发剂和催化剂,并置于 60℃ -80℃ 恒温水浴中加热 1-2h,获得湿凝胶。

6. 根据权利要求 1 所述的纳米铜粉的制备方法,其特征在于:步骤 b 是按如下方法进行:将湿凝胶置于鼓风烘箱中在 100-120℃ 温度下干燥脱水 3-5h 后得到干凝胶。

7. 根据权利要求 1 所述的纳米铜粉的制备方法,其特征在于:步骤 c 所述煅烧的时间为 2-3h。

8. 根据权利要求 1 所述的纳米铜粉的制备方法,其特征在于:步骤 d 所述还原的时间为 1-1.5h。

一种纳米铜粉的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于纳米材料制备领域,具体涉及一种纳米铜粉的制备方法。

背景技术

[0002] 纳米铜粉是指粒径分布范围在 1 ~ 100nm 之间的微小铜颗粒。由于其具有小尺寸效应、表面界面效应、量子隧道效应等特征使纳米铜粉拥有许多奇特的物理和化学性质,在粉末冶金、导电浆料、润滑、催化等领域具有广阔的应用前景,特别在导电浆料及润滑油等领域的应用成为学者们研究的热点。纳米铜粉具有良好的塑性和优良的抗摩擦减磨性能,将纳米铜粉作为润滑油添加剂能大大改善其润滑性能。与此同时,随着近年来贵金属银价格的迅猛增长导致以银作为原料的导电浆料生产成本大大增加,尝试用贱金属如铜等逐步代替银作为导电填料生产导电浆料成为电子行业发展的新趋势。为了达到生产导电浆料及润滑油添加剂的技术要求,所使用的铜粉应具有高纯度、高分散、粒径分布范围窄、球形度高、抗氧化性好等性能。

[0003] 现有的制备纳米铜粉的方法根据其制备原理主要分为气相法,固相法和液相法几大类。气相法是指直接利用气体或者通过各种手段将原料变成气体,使之在气体状态下发生物理变化或化学反应,最后在冷却过程中凝聚长大形成纳米微粒的方法。例如,韦建军等采用自悬浮定向流法利用高频电源加热铜块使其熔化成金属液滴,选用氩气或氦气等惰性气体作为冷却介质以一定的流速掠过熔化的铜液滴表面,当球状液滴达到一定的温度时,其表面金属蒸汽在惰性气流的冷却作用下产生冷形核并随之长大,最终制得平均粒径在 55 ~ 80nm 的纳米铜粉(韦建军,李朝阳,唐永建等.自悬浮定向流法制备纳米铜微粒及其结构表征[J].强激光与粒子束,2003,15(4):359)。但上述气相法对设备、反应条件要求高,原料气体也比较昂贵。固相法是一种传统的粉化工艺,通过从固相到固相的变化来获得粉体,用于粗颗粒微细化。如 Din J. 等采用机械化学法将氯化铜和钠粉混合进行机械粉碎,发生固态取代反应,生成铜及氯化钠的纳米晶混合物,清洗去除研磨混合物中的氯化钠和得到了粒径分布范围在 20 ~ 50nm 的纳米铜粉(Ding. J, Tsuzuki. T 等, Ultrafine Cu particles prepared by mechanochemical process, Journal of Alloys and Compounds, 1996, (234):L1 ~ L3),但该方法能耗较高,且产物中易引入杂质。液相法是通过选择合适的沉淀剂或还原剂将可溶性金属盐中的金属离子均匀沉淀或结晶出来,最后将沉淀或结晶物脱水或者加热分解而制得超微粉体。该方法具有设备简单、原料容易获得、产物纯度高等优点,是近年来制备纳米金属粉末的研究热点之一。例如,公开号为 CN1299864C 的中国专利提供了一种在液相中采用水合肼做还原剂制备纳米铜粉的方法,该发明工艺简单,制得的纳米铜粉的粒径分布范围为 10 ~ 100nm。但上述液相还原法获得的产物 Cu 粉末粒径分布范围较宽、粒径不均匀、且产率较低。

发明内容

[0004] 本发明在现有纳米铜粉制备方法的基础上,避免其技术上的缺陷,提供一种纳米

铜粉制备的新方法,以期实现纯度高、粒径分布范围窄、分散性好的类球形纳米铜粉的简易制备,能够满足其作为导电功能相填料替代贵金属 Ag 生产导电浆料及其他添加剂的各项技术要求。

[0005] 本发明为解决技术问题,采用如下技术方案:

[0006] 本发明纳米铜粉的制备方法,其特点在于按如下步骤进行:

[0007] a、以硝酸铜和石墨构成的混合物为原料,将原料加入有机单体溶液中经球磨获得悬浮液,然后在引发剂和催化剂作用下使所述悬浮液胶凝化获得湿凝胶;

[0008] b、对所述湿凝胶进行干燥获得干凝胶;

[0009] c、将所述干凝胶在 300℃ -350℃ 的温度下煅烧,获得由 CuO_2 和 Cu 构成的混合前驱体粉末;

[0010] d、将所述混合前驱体粉末在 450-550℃ 下于 H_2 气氛中还原获得纳米铜粉。

[0011] 本发明纳米铜粉的制备方法,其特点也在于:步骤 a 所述原料中硝酸铜与石墨的摩尔比为 1-3:1;原料质量与有机单体溶液体积的比为 1:2 ~ 3g/ml;原料质量与引发剂体积的比为 50 ~ 100:1g/ml;原料质量与催化剂体积的比为 20 ~ 40:1g/ml。

[0012] 优选的,所述有机单体溶液以质量比为 20-25:1 的含丙烯酰胺单体和 N,N'-亚甲基双丙烯酰胺交联剂的混合物为溶质、以水为溶剂,溶质质量浓度为 20%。

[0013] 优选的,所述引发剂为饱和过硫酸铵溶液。

[0014] 优选的,所述催化剂为四甲基乙二胺。

[0015] 优选的,步骤 a 是按如下方法进行:配制有机单体溶液,将硝酸铜与石墨加入到有机单体溶液中,经过 24h 球磨混合获得悬浮液;然后向所述悬浮液中加入引发剂和催化剂,并置于 60℃ -80℃ 恒温水浴中加热 1-2h,获得湿凝胶。

[0016] 优选的,步骤 b 是按如下方法进行:将湿凝胶置于鼓风烘箱中在 100-120℃ 温度下干燥脱水 3-5h 后得到干凝胶。

[0017] 优选的,步骤 c 所述煅烧的时间为 2-3h。

[0018] 优选的,步骤 d 所述还原的时间为 1-1.5h。

[0019] 在混合前驱体粉末制备过程中,片层状石墨的引入使得混合前驱体粉末在成核和生长过程中空间位阻效应增大,且石墨除去后留下的空位对晶界具有钉扎作用,有效防止了晶粒的长大;另外,石墨对所载的微晶具有较强的吸附作用,束缚了晶界的迁移使得颗粒之间的间距增大,当颗粒直径一定时,颗粒间距越大,由范德华力造成的粘结力减小,颗粒生长的几率也随之减小。

[0020] 在 300℃ -350℃ 下煅烧,由于干凝胶内所含的硝酸根离子较多,其分解放出的热量加快了有机物的分解,有利于反应物颗粒的破碎,从而可以得到粒径范围较小的前驱体粉末。

[0021] 所述混合前驱体粉末为 CuO_2 与 Cu 粉的复合粉体,由于石墨的引入,其良好的还原性能可将硝酸铜煅烧的产物还原成 CuO_2 ,且有部分粉末被还原成 Cu。

[0022] 与已有技术相比,本发明的有益效果体现在:

[0023] 本发明制备纳米铜粉的新方法所需原料价廉易获得、工艺流程操作灵活、反应过程中无需高压或惰性气氛保护条件、对反应装置无特殊要求,大大降低了生产成本,适宜于工业化生产;以本方法制备纳米铜粉的产率高,可达 96% 以上,所得产物粉末呈类球形,且

具有纯度高、粒径分布范围窄、无团聚、分散性好等优点。

附图说明

[0024] 图 1 为纳米铜粉的制备工艺流程图；

[0025] 图 2 为本发明实施例 1 所制备的纳米铜粉的 TEM 照片；

[0026] 图 3 为本发明实施例 2 所制备的纳米铜粉的 TEM 照片。

具体实施例

[0027] 实施例 1

[0028] 如图 1 所示,本实施例按如下步骤制备纳米铜粉:以摩尔比为 1:1 的硝酸铜和石墨构成的混合物为原料;将 50g 上述原料加入到 100ml 浓度为 20wt.% 的丙烯酰胺(AM)有机单体和 N,N-亚甲基双丙烯酰胺(MBAM)交联剂(其中有机单体与交联剂的质量比为 $m_{(AM)}:m_{(MBAM)}=20:1$)组成的有机单体溶液中,经过 24h 球磨混合获得悬浮液;在悬浮液中加入 2.5ml 催化剂四甲基乙二胺和 1ml 引发剂过硫酸铵饱和溶液(1.5wt%),并置于 80℃ 恒温水浴中加热 1h,获得湿凝胶;将该湿凝胶置于鼓风烘箱中 120℃ 干燥脱水 3h 后得到干凝胶;将干凝胶在 300℃ 的温度条件下煅烧 3h,获得由 CuO_2 和 Cu 混合构成的前驱体粉末;将所述前驱体粉末在 450℃ 于 H_2 气氛下还原 1.5h 获得纳米铜粉。

[0029] 图 2 为本实施例所获得的纳米铜粉的透射电镜照片,从图中可以看出所得纳米铜粉粒径分布范围在 20nm ~ 60nm、颗粒形状为球形、分散性好。

[0030] 实施例 2

[0031] 如图 1 所示,本实施例按如下步骤制备纳米铜粉:以摩尔比为 3:1 的硝酸铜和石墨构成的混合物为原料;将 50g 上述原料加入到 150ml 浓度为 20wt.% 的丙烯酰胺(AM)有机单体和 N,N-亚甲基双丙烯酰胺(MBAM)交联剂(其中有机单体与交联剂的质量比为 $m_{(AM)}:m_{(MBAM)}=25:1$)组成的有机单体溶液中,经过 24h 球磨混合获得悬浮液;在悬浮液中加入 1.25ml 催化剂四甲基乙二胺和 0.5ml 引发剂过硫酸铵饱和溶液(1.5wt%),并置于 60℃ 恒温水浴中加热 2h,获得湿凝胶;将该湿凝胶置于鼓风烘箱中 105℃ 干燥脱水 5h 后得到干凝胶;将干凝胶在 350℃ 的温度条件下煅烧 2h,获得由 CuO_2 和 Cu 混合构成的前驱体粉末;将所述前驱体粉末 550℃ 于 H_2 气氛下还原 1h 获得纳米铜粉。

[0032] 图 3 为本实施例所获得的纳米铜粉的透射电镜照片,从图中可以看出所得纳米铜粉粒径分布范围在 10nm-50nm、颗粒形状为球形。

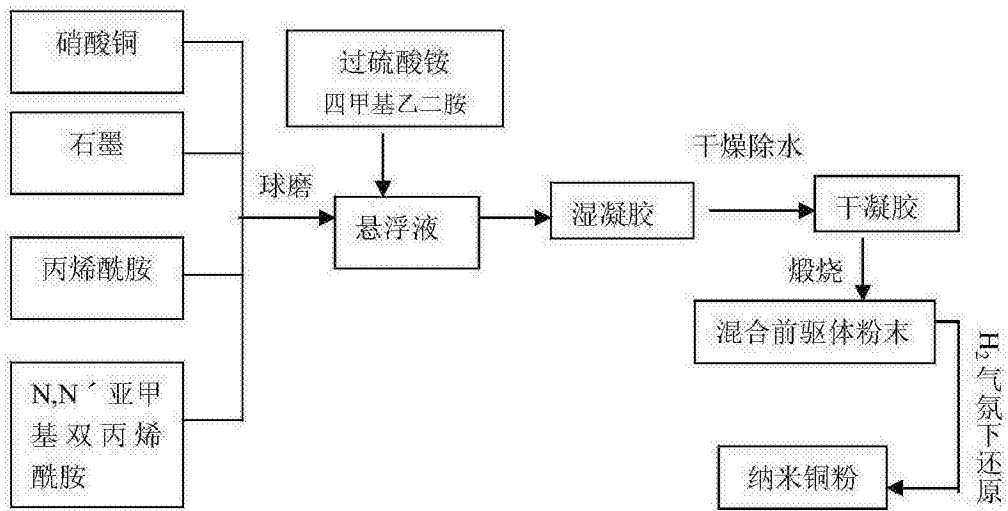


图 1

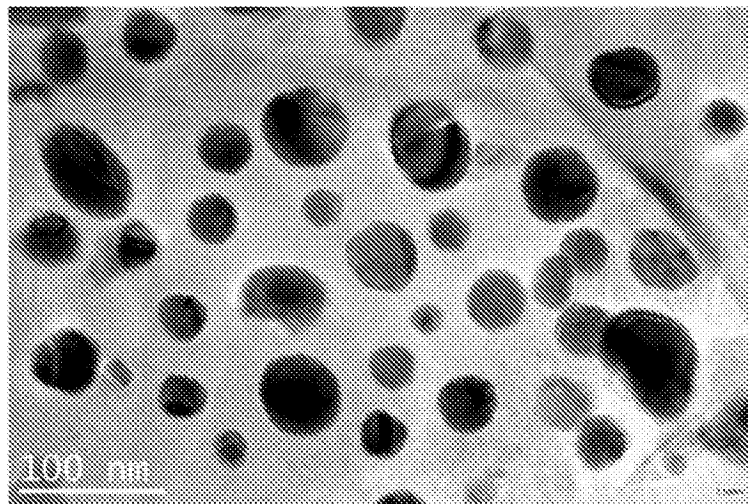


图 2

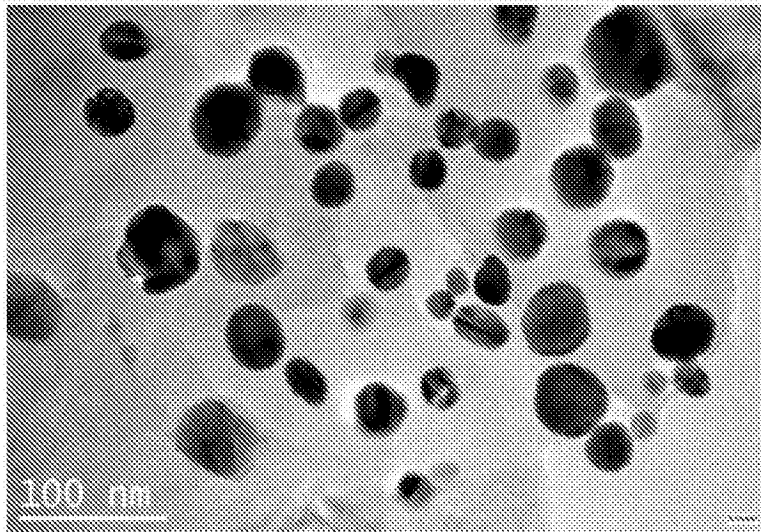


图 3