

纳米铜粉制备及其在乙醇中的分散工艺研究

Preparation of Copper Nano-particles and
Dispersion Technics in Alcohol

张小敏¹, 张振忠¹, 林峰², 文永鹏², 雷晓旭²

(1 南京工业大学 材料科学与工程学院, 南京 210009; 2 桂林矿产地质研究院 国家特种矿物材料工程技术研究中心, 广西 桂林 541004)

ZHANG Xiao-min¹, ZHANG Zhen-zhong¹, LIN Feng²,
WEN Yong-peng², LEI Xiao-xu²

(1 College of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China; 2 National Special Mineral Materials Engineering Research Center, Guilin Research Institute of Geology for Mineral Resources, Guilin 541004, Guangxi, China)

摘要: 通过直流电弧等离子法制备纳米铜粉, 利用 X 射线衍射(XRD)、X 射线荧光分析(XRF)、透射电子显微镜(TEM)和相应的选区电子衍射(SAED)等测试手段对样品的晶体结构、成分、形貌和粒径分布进行表征, 测试纳米 Cu 粉在无水乙醇介质中 pH-Zeta 电位图, 系统研究了超声时间、不同表面活性剂及其加入量对纳米铜粉在无水乙醇介质中分散稳定性的影响, 并对其分散机理进行了探讨。结果表明: 直流电弧等离子法制备的纳米铜粉纯度高达 99.91% (质量分数, 下同), 粒径分布窄, 分散性好, 颗粒呈链球型, 多晶立方结构。在无水乙醇介质中, 推荐较好的纳米 Cu 粉分散稳定性工艺: 采用油酸(OA)/十二羟基硬脂酸(HSA)复合表面活性剂修饰, 其加入量为 OA-0.5%, HSA-0.5%, 超声 70min, pH 值为 9。

关键词: 直流电弧等离子蒸发; 纳米铜粉; 分散; 无水乙醇

doi: 10.3969/j.issn.1001-4381.2013.01.006

中图分类号: TG146.1 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2013)01-0025-05

Abstract: The Cu nano-particles were prepared by direct current arc plasma evaporation method. The crystal structure, chemical composition, particle morphology and particle size distribution were characterized by X-ray diffraction(XRD), X-ray fluorescence analysis(XRF), transmission electron microscopy(TEM), selected area electron diffraction(SAED). The effects of ultrasonic time and surfactant concentration on the dispersing property of Cu nano-powders in alcohol solvent were studied systematically *via* pH-Zeta value measurement. The mechanism of the dispersion was investigated. The results indicate that the Cu nano-particles prepared by direct current arc plasma evaporation have a high purity of 99.91% (mass fraction), a narrow size distribution, spherical shape, and the crystal structure of the samples is polycrystalline cubic structure. A better dispersion condition of ultrafine Cu powders in alcohol solvent is confirmed as below: OA/HSA (OA-0.5%, HSA-0.5%), the ultrasonic time is 70min, and the pH value is 9.

Key words: direct current arc plasma evaporation; Cu nano-particle; dispersion; alcohol

纳米铜粉因其具有奇特的光、电、磁、热和化学特性, 广泛应用于高效催化剂、导电浆料、陶瓷材料、高导电率、高比强度合金和固体润滑剂等方面^[1]。目前, 普遍接受纳米材料的定义为基本单元的颗粒或晶粒尺寸至少在一维上小于 100nm, 且必须具有与常规材料

截然不同的光、电、热、化学或力学性能的一类材料体系^[2]。然而, 高性能纳米铜粉的制备仍是难题。纳米铜粉的制备方法主要有蒸发-冷凝法^[3]、化学还原法^[4]、雾化法^[5]、电解法^[6]等。直流电弧等离子体蒸发法是蒸发-冷凝法的一种, 是近年来应用到金属纳米

粉体制备领域的一种新方法,具有形貌规则、粒径可控、纯度高、表面清洁等优点,适于大规模工业生产,目前已成功制备出 Sn-Ag^[7], Bi^[8], Fe^[9] 等多种金属纳米粉体。

纳米金属粉体具有尺寸小,比表面积高,表面能大以及各颗粒之间存在吸附力等特点,使得纳米金属粉体极易发生团聚。在导体浆料中,金属粉体的团聚会导致烧结的导电膜电性能下降,甚至不导电,同时也会降低可焊性和耐焊料浸蚀性等性能^[10],因此,解决纳米金属粉体的分散问题是使其有利于理论研究和推广应用的关键技术之一。对于纳米粉在液相中分散性能的研究,一般采用无水乙醇作为分散介质,无水乙醇不仅与水具有良好的相容性,而且与多种有机物质具有好的相容性。并且,在导体浆料制备过程中,通常使用无水乙醇作为稀释剂和助磨剂,因此选用无水乙醇作为分散介质来研究纳米铜粉的分散稳定性。根据制备方法的不同,选择合适的分散剂进行分散,这是因为不同制备方法制得的纳米铜粉在不同介质和不同 pH 值环境下均具有不同的表/界面性质,但目前很少有人以 pH-Zeta 电位图为指导选择分散剂的种类及合适的 pH 值。本工作通过直流电弧等离子体法制备平均粒径为 52nm 的铜粉,并以此为样品,选用无水乙醇作为分散介质,在测定其 pH-Zeta 电位图的基础上,研究分散剂种类、加入量及超声时间对样品粉体分散性能的影响,并对其分散机理进行探讨,为该粉体后续在导电浆料中的应用奠定基础。

1 实验

1.1 实验原料及仪器

实验原料:采用自行研制的高真空三枪直流电弧金属纳米粉体连续生产设备制备纳米铜粉体,制备工艺参数如下:阴极电流 700A,充气压力 0.06MPa,氢氩比 3/7。分散实验选用分散剂:油酸(OA)、十二羟基硬脂酸(HSA)、十二烷基苯磺酸钠(SDBS)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP, K-30)、六偏磷酸钠(SHMP)、吐温-80(TWEEN-80)、聚乙二醇(PEG)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)、司班-85(Span-85)。

性能测定:采用 Tecnai 20 透射电子显微镜测定制备的颗粒形貌;采用 ARL X'TRA 型 X 射线衍射仪对样品进行物相分析;采用 ADVANT'XP 型 X 射线荧光光谱仪对样品进行纯度分析;采用 UV1900 紫外可见光双分光光度计对粉体的分散性进行研究。

1.2 实验过程

图 1 为本工作自行研制的高真空三枪直流电弧等

离子体蒸发金属纳米粉制备设备简图。首先通过高真空三枪直流电弧金属纳米粉体连续生产设备在不同的工艺参数下制备不同粒度的纳米粉,并对其进行表征。制粉前,放入已清洗过的纯铜锭,密封设备后采用真空泵对真空室抽气,使其达到较高的真空度,并充入一定比例的氢气和氩气。金属被等离子体迅速加热熔化,蒸发形成金属蒸气并随风机产生的循环气体分散至收粉室。氢气在电弧中离解形成高温活性 H,活性 H 射流进入熔体,在熔体中形成氢气泡,大量的氢气泡在金属熔体中从内向外溢出,理论上可以使得金属熔体出现沸腾的现象,实验中观察发现此时金属熔体在氢气量较小时出现较平稳的翻腾现象,氢气量增大后翻腾现象更加显著,当氢氩比达到 1/1 时,金属熔体剧烈沸腾,并伴有金属溶液的飞溅。因此,可以认为氢气的加入使得金属由一般蒸发过渡到了沸腾蒸发的范围,蒸发速率明显提升。金属蒸气与惰性气体分子相互碰撞,迅速损失能量并冷却成核、生长,最后冷凝沉积形成松散的粉末^[11,12]。实验结束后,熄灭电弧,冷却后充入氩气至常压,钝化一定时间后收集粉末。

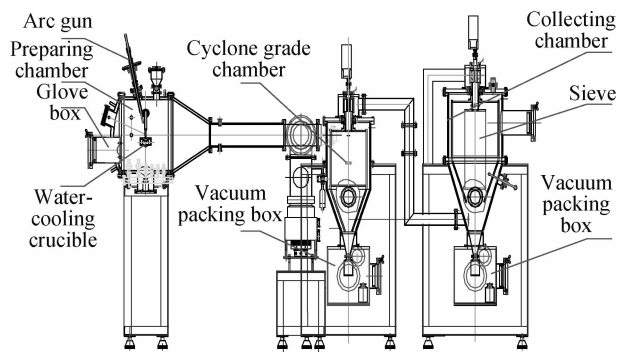


图 1 高真空三枪直流电弧等离子体蒸发金属纳米粉连续制备设备简图

Fig. 1 Schematic diagram of high-vacuum, three-electrode direct current arc plasma evaporation device for continuous preparing nano-scale metal powders

之后测定铜粉在不同 pH 值下于无水乙醇中的 Zeta 电位,并得出其峰值,根据峰值选取合适的分散剂,研究其对粉体在无水乙醇介质中分散性能的影响。实验中称量铜粉 0.05g 于 100mL 的无水乙醇溶液中,改变不同类型分散剂的加入量和超声时间,在 450W 的超声环境下对粉体进行分散,通过测定溶液的吸光度来判定其分散效果。

1.3 分散性能表征方法

采用分光光度计测试不同情况下纳米悬浮液的吸光度,以此来表征悬浮液的分散性。吸光度可由 Beer-Lambert 定律^[13]表示:

$$A = \lg(I_0/I) = \epsilon bc \quad (1)$$

式中: A 为吸光度; I_0 为入射光强度; I 为透射光强度; ϵ 为摩尔吸光系数; c 为摩尔浓度; b 为光程。由式(1)可知悬浮液的吸光度与液相介质中固体粒子的浓度成正比,吸光度越大,表明悬浮液中粒子的浓度越高,即粒子在悬浮液体系中的分散、悬浮及稳定性越好。实验中采用 S22PC 可见分光光度计测量静置 30min 后上层溶液的吸光度,以吸光度的大小来表征纳米粉体的分散效果,吸光度越高则说明

乙醇中单位体积的金属纳米粉体含量越高,分散效果越好。

2 结果与讨论

2.1 纳米铜粉微观结构研究

图 2(a),(b),(c) 分别为阴极电流 700A,充气压力 0.06MPa,氢氩比 3/7 时制备的铜粉的透射电镜图,相应的选取电子衍射图及其粒度分布图。

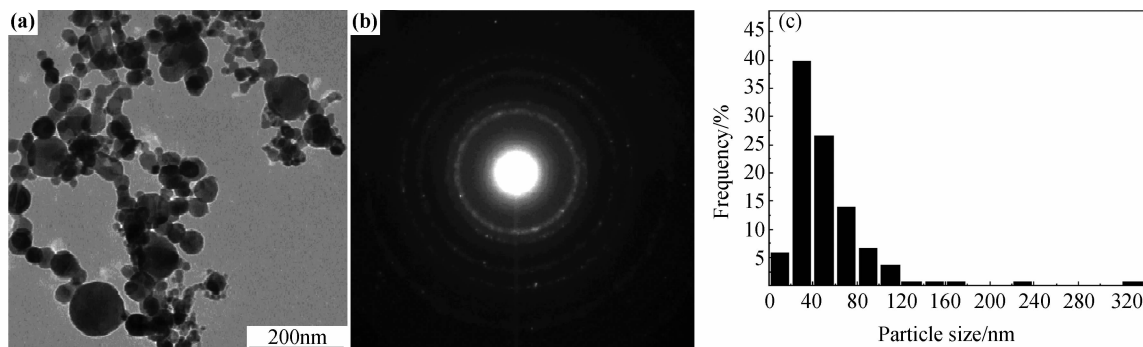


图 2 纳米铜粉的 TEM 照片(a),选区电子衍射图(b)及其粒度分布图(c)

Fig. 2 TEM image (a), selected area electron diffraction (b), and size distribution (c) of Cu nano-particles

由图 2(a)可以看出,绝大多数粒子为球形颗粒,颗粒细小均匀,表面光洁,并随机地聚集在一起,联结成链球状。这种球形链状的网络状排列是由于纳米粉体颗粒受到超微粒子间的表面张力和静电作用力共同作用的结果。从 TEM 照片来看,存在数量很少的大颗粒,这与粉体分析过程中的分散和铜网滴过过程中的浓度直接相关。由图 2(b)可见,纳米铜粉的选区电子衍射图呈现一系列规则的同心圆环状,这表明纳米粒子由多晶组成,其生长是聚集成核机制,明暗相间的衍射环说明了晶体内部结构结晶度较好。

图 2(c)为采用 Simple PCI 软件测定图 2(a)中 226 个纳米铜粉颗粒的粒度分布图,计算结果表明纳米铜粉的平均粒径为 52nm,粒径主要分布在 20~100nm 之间,粒径分布窄,这体现了直流电弧等离子体蒸发法制备的纳米粉体的优点。通过 XRF 分析测试样品中的金属铜含量为 99.91%(质量分数,下同),具有很高的纯度。

图 3 所示为样品纳米铜粉及普通粗铜粉的 XRD 谱图,与 85-1326 铜的标准卡片几乎完全相同,没有其他物质的衍射峰,但纳米铜粉谱峰位置与粗铜粉存在明显向右偏移,这是由于晶体的晶格发生了收缩。图 3 中衍射角在 43.660,50.801,74.458°处的衍射峰分别归属于立方晶系铜的(111),(200),(220)面。纳米铜粉的衍射角与粗铜粉的衍射角相比变大了,晶面间距

缩短了,晶胞体积缩小,这是由于纳米铜粉为颗粒形态,受到表面张力的作用,表面张力压缩颗粒使其晶格收缩,而表面张力的大小随着晶粒尺寸的减小而增大,所以随着颗粒粒度的减小,晶格收缩加剧。

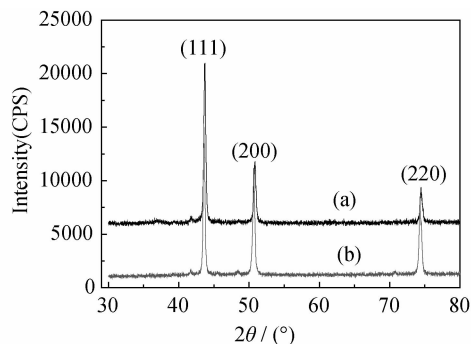


图 3 纳米铜粉(a)与粗铜粉(b)的 XRD 谱图

Fig. 3 XRD pattern of Cu nano-particles(a) and coarse powders(b)

2.2 纳米铜粉在乙醇溶液中的分散稳定性

在导体浆料制备过程中选用无水乙醇作为分散介质来研究纳米铜粉的分散稳定性。表面活性剂的种类很多,通过测量粉体的 Zeta 电位,选择合适的表面活性剂。Zeta 电位是胶体表面吸附层界面到均匀液相之间的电位。悬浮液的 pH 电位值对其分散稳定性具有显著的影响。当颗粒的 Zeta 电位最大时,双电层表现为最大斥力,易使颗粒分散;当颗粒的 Zeta 电位等于

零(即等电位处)时,颗粒间的吸引力大于双电层之间的排斥力,颗粒团聚沉降,因此,研究不同 pH 值悬浮液的分散性能对了解粉体的表面电势具有重要意义。

图 4 为经超声的纳米铜粉在无水乙醇介质中的 pH 值-Zeta 电位测试结果。可见,随着 pH 值的增加该悬浮液的 Zeta 电位先呈现正值再呈现负值;当 pH 值等于 9 时,Zeta 电位最大且为负值,此时颗粒分散性最好,说明扩散层带有明显的负电荷。扩散层为负电荷,其紧束缚层肯定也是负电荷,只是其电荷数目较多,从而推断颗粒自身带有正电荷。因此在选择分散剂时,选取了阴离子型和非离子型表面活性剂,以发挥静电及位阻效应,使颗粒分散。分散剂可选择 OA, HSA, SDBS, PVP, SHMP, TWEEN-80, PEG, MMA, Span-85。图 5 为统一添加 2% 不同分散剂后超声时间对纳米铜粉吸光度的影响。

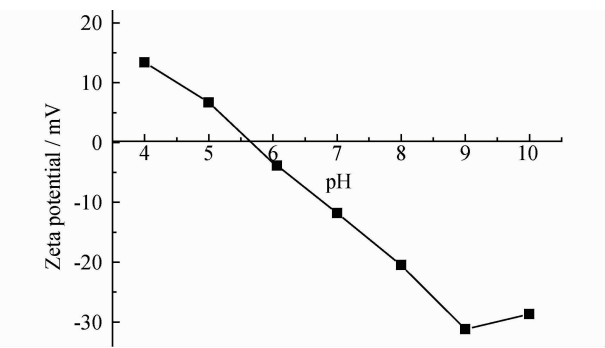


图 4 纳米铜粉在无水乙醇介质中的 pH 值-Zeta 电位图
Fig. 4 The relationship between Zeta potential and pH value of Cu nano-particles in alcohol solvent

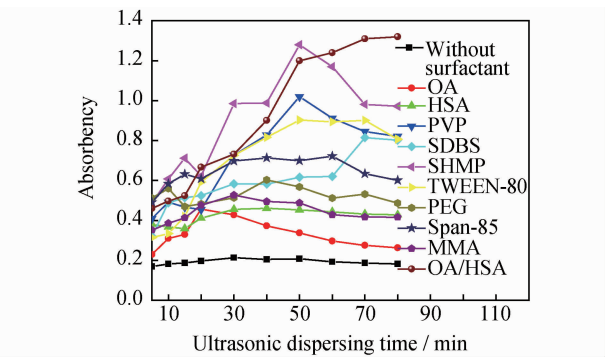


图 5 不同分散剂下超声时间对纳米铜粉吸光度的影响
Fig. 5 Effects of ultrasonic time on the absorbency of Cu nano-particles with different dispersants

由图 5 可见,加入分散剂后,吸光度明显增加,这表明所加入的分散剂均能提高纳米铜粉在无水乙醇中的分散性能;随超声时间延长,粉体的分散性能先增加后减小,这是由于随着超声时间的增长,超声空化时会产生局部的高温、高压以及强冲击波等,可以较大幅度

地弱化颗粒间的纳米作用能,降低颗粒之间团聚的倾向而使之充分分散;但是超声时间过长,会进一步加剧颗粒之间的共振加速运动,反而使本已经分散开的颗粒重新聚集了起来,形成了二次团聚,从而加速了颗粒的沉降。实验表明:OA, HSA, SDBS, PVP, SHMP, TWEEN-80, PEG, MMA, Span-85, OA/HSA 的最佳超声时间分别为 20, 40, 70, 50, 50, 60, 50, 30, 70, 70min。

图 6 为最佳超声时间下,不同分散剂浓度对纳米铜粉吸光度的影响。可见,各种分散剂的加入浓度均存在一个最佳值,OA, HSA, SDBS, PVP, SHMP, TWEEN-80, PEG, MMA, Span-85, OA/HSA 最佳加入量为 2%, 2%, 6%, 3%, 3%, 2%, 4%, 4%, 2%, 1% (OA-0.5%, HSA-0.5%)。实验结果表明,对比空白组,加入分散剂后吸光度均有提高。

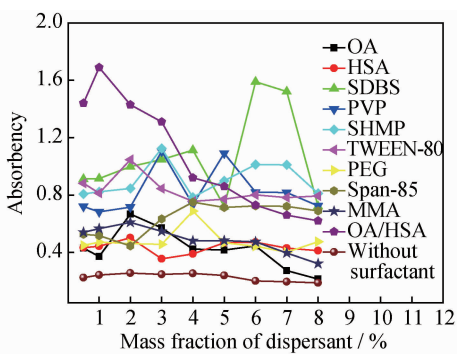


图 6 分散剂加入量对纳米铜粉吸光度的影响
Fig. 6 Effects of dispersants concentration on the absorbency of Cu nano-particles

分析发现,OA, HSA, SDBS, PVP, TWEEN-80, PEG, MMA, Span-85 八种分散剂具有较长的碳氢链结构,其分散效果缘于其在粉体表面上的吸附,极大地增强了颗粒间的排斥作用能,随着分散剂加入量的增加,铜粉间双电层排斥作用、水化膜作用以及位阻排斥作用增加,所以分散作用增强;随着分散剂浓度进一步增大,分散剂在无水乙醇中的浓度达到临界胶束浓度,分散剂在溶液表面达到饱和和吸附,溶液中的分散剂分子,通过碳氢链的疏水作用开始形成胶团,此时的表面张力降至最低值;若浓度继续增加,溶液的表面张力几乎不再下降,只有溶液中的胶团数目增加,所以分散效果反而下降。SHMP 是具有环状结构的无机盐,它是通过提高铜粉表面电位绝对值从而产生强双电层静电排斥力使颗粒分散,同时 SHMP 也可以增强颗粒表面对无水乙醇的润湿程度,从而防止颗粒的团聚;当 SHMP 在无水乙醇中的浓度增大到一定程度时,多余的 SHMP 游离在悬浮液中,增加离子

强度,压缩双电层,从而降低了铜粉间的静电斥力,使团聚加剧。

分析表明,OA/HSA 复合分散剂对超声时间和分散剂浓度的灵敏度不同:超声时间的改变对 OA/HSA 分散效果影响最大,分散性可提高 3 倍;分散剂浓度的改变对 OA/HSA 分散效果影响次之,分散效果可提高 2 倍。综上所述,OA/HSA 复合表面活性剂修饰的纳米铜粉的稳定性能最好,所修饰的粉体在无水乙醇介质中形成均匀的悬浮液,而单纯的 OA 和 HSA 在无水乙醇中对纳米铜粉的分散性能没有明显的提高,主要是由于这两种分散剂的结构所导致,OA 和 HSA 在无水乙醇中,不能有效地包覆在纳米铜粉表面。通过对比发现 OA/HSA 复合表面活性剂相比其他表面活性剂能更好地减少团聚。OA/HSA 中的 OA 和 HSA 之间存在着氢键,能够在纳米铜粉周围形成稳定的三角环状胶团,此时胶团的表面张力大幅降低,铜粉能够稳定分散在无水乙醇中。

3 结论

(1)直流电弧等离子法可制备出高纯度的纳米铜粉(铜含量为 99.91%),铜粉平均粒径为 52nm;纳米颗粒呈球状,颗粒细小均匀,表面光洁,粒度分布窄,呈现多晶立方结构。

(2)随着 pH 值的增加,铜粉分散在无水乙醇中的 Zeta 电位先呈现正值再呈现负值,当 pH 值等于 9 时,Zeta 电位最大,此时颗粒分散性最好。

(3)不同分散剂、超声时间以及分散剂浓度对铜粉的分散效果会产生显著影响。随超声时间和分散剂浓度的增加,纳米铜粉在无水乙醇中的分散效果先增加后减小。

(4)推荐纳米铜粉在无水乙醇中的分散工艺:pH=9 的情况下,超声时间 70min,超声功率 450W,采用 OA/HSA 复合表面活性剂修饰,其加入量为 OA-0.5%,HSA-0.5%。

参考文献

[1] RODRIGUEZ J A, CHATURVEDI S, MARK K. A comparison of the reaction of S₂ with metallic copper, Cu₂O and Cu/ZnO: electronic properties and reactivity of copper[J]. Surface Science, 1998, 415(3):1065—1073.

[2] 刘成雁,李在元,翟玉春,等. 纳米铜粉研制的新进展[J]. 中国有色冶金, 2005, 12(6):21—24.

LIU C Y, LI Z Y, ZHAI Y C, et al. A new advance in develop-

ment of nano copper powder[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2005, 12(6):21—24.

[3] WEI Z Q, XIA T D, MA J, et al. Growth mechanism of Cu nanoparticles prepared by anodic arc plasma[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2006, 16(1):168—172.

[4] 文瑾,李洁,陈启元. 次亚磷酸钠还原法制备纳米铜颗粒[J]. 功能材料, 2011, (1):189—192.

WEN J, LI J, CHEN Q Y. Preparation of copper nanoparticles with liquid reduction method by sodium hypophosphite[J]. Journal of Functional Materials, 2011, (1):189—192.

[5] 黄东,南海,吴鹤. 纳米铜粉的制备进展[J]. 金属功能材料, 2004, 11(2):30—34.

HUANG D, NAN H, WU H. Development on preparation for nanocrystalline copper powder[J]. Metallic Functional Materials, 2004, 11(2):30—34.

[6] 纪占敏. 纳米铜粉的制备研究进展[J]. 现代涂料与涂装, 2008, 11(2):27—30.

JI Z M. Research progress in the preparation of nano-scale copper powder[J]. Modern Paint & Finishing, 2008, 11(2):27—30.

[7] TANAKA M, WATANABE T. Vaporization mechanism from Sn-Ag mixture by Ar-H₂ arc for nanoparticle preparation[J]. Thin Solid Films, 2008, 516(19):6645—6649.

[8] 杨江海,张振忠,赵芳霞,等. 直流电弧等离子体法制备铋纳米粉体[J]. 中国有色金属学报, 2009, 19(2):334—338.

YANG J H, ZHANG Z Z, ZHAO F X, et al. Preparation of bismuth nanoparticles by DC arc plasma method[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2009, 19(2):334—338.

[9] SAKKA Y, OKUYAMA H, UCHIKOSHI T, et al. Synthesis and characterization of Fe and composite Fe-TiN nanoparticles by DC arc-plasma[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2002, 346(1—2):285—291.

[10] KIM H K, SHI F G. Electrical reliability of electrically conductive adhesive joints: dependence on curing condition and current density[J]. Microelectronics Journal, 2001, 32(4):315—321.

[11] KASUKABE S. Coalescence growth mechanism of ultrafine metal particles[J]. Journal of Crystal Growth, 1990, 99(1—4):196—200.

[12] WANG Z L, LIU Y, ZHANG Z. Handbook of Nanophase and Nanostructured Materials [M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2002. 111—120.

[13] 洪吟霞,范世福,祝绍箕. 分光光度计[M]. 北京:机械工业出版社, 1982. 34.

基金项目:江苏高校优势学科建设工程项目(苏政办发 2011-6);广西科技攻关项目(桂科攻 11107003-8)

收稿日期:2012-01-10;修订日期:2012-02-14

作者简介:张小敏(1988—),女,硕士研究生,从事纳米材料研究,联系地址:江苏南京市新模范马路 5 号 68 分箱,南京工业大学材料科学与工程学院(210009),E-mail:zhangxiaominde@126.com