

添加剂对制备 MLCC 电极用超细铜粉形貌的影响

王崇国, 胡敏艺, 周康根

(中南大学冶金科学与工程学院, 湖南 长沙 410083)

摘 要: 采用葡萄糖预还原, 后阶段以水合肼作为还原剂, 在液相中还原 CuSO_4 的方法制备超细铜粉。研究了聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、 NH_4Cl 、 NaOH 对超细铜粉粒度和形貌的影响。结果表明, 制得的铜粉形貌呈球形, 粒径均匀可控, 分散性好。加入适量的 PVP 有助于超细铜粉粒径均匀和形貌规范; NH_4Cl 可使铜粉的粒径变小, 当 Cu 与 NH_4Cl 的摩尔比为 1:1 时铜粉的形貌会由类球形向正方体转变; 微量的 NaOH 能有效消除超细铜粉表面的棱峰, 使铜粉的表面更圆滑, 同时也可以使铜粉粒径变小。

关键词: 超细铜粉; 添加剂; 形貌

中图分类号: TG422.3 **文献标识码:** A

铜的优良导电性(优于镍, 接近银)和超细铜粉较好的抗氧化性, 使铜作为电极材料越来越受到人们的广泛关注。作为电极材料, 需要把不同粒径的铜粉以一定的比例混合使用以达到某一特定的平均粒径^[1], 这就需要铜粉的粒径可控, 以制得各种不同粒径的铜粉。超细铜粉的制备方法很多, 根据原料状态的不同, 制备方法主要分为液相法、固相法和气相法^[2]。其中液相法中又分为微乳液法^[3]、超声电解法^[4]、 γ 射线辐照-水热结晶联合法^[5]和液相还原法^[6~7]。但这些方法所制备的铜粉都不同程度地存在粒径不均匀、易团聚、形貌不规则等缺点。根据电极用铜粉的特点, 本文拟采用葡萄糖预还原, 后阶段以水合肼作为还原剂, 在液相中还原 CuSO_4 , 以期制得球形、粒径均匀可控的超细铜粉。

温水浴锅。

1.2 试验步骤

配制 250ml 浓度为 1mol/L 的硫酸铜溶液, 450ml 浓度为 1.5mol/L 氢氧化钠溶液, 150ml 浓度为 2mol/L 葡萄糖溶液, 将 3 者在恒温水浴中均加热到 30℃ 后一起迅速转入到容积为 2L 的磨口密闭反应釜中并升温至 70℃, 反应 30min 后得到氧化亚铜。将制得的氧化亚铜静置两天, 然后倾析出上层清液, 将所得的 Cu_2O 转入 500ml 的四口瓶中并加入 70ml 去离子水配成 Cu_2O 的混浊液, 通入氯气, 升温至 80℃, 然后缓慢滴加 65g 质量分数为 10% 的水合肼, 3h 后反应结束, 得到超细铜粉。将制得的铜粉用去离子水离心洗涤 5 次, 然后用无水乙醇离心洗涤 2 次, 放置真空干燥箱中常温干燥 5h 得到干燥的超细铜粉。

1 试验

1.1 主要试剂和仪器

五水硫酸铜、葡萄糖、氢氧化钠、水合肼、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、氯化铵、乙醇, 均为分析纯。

日本电子公司的 JSM-6360LV 扫描电镜; 日本理学 D/max X 射线衍射仪; LB801 型超级恒

2 结果与讨论

2.1 X 射线衍射(XRD)分析

对制得的铜粉进行 XRD 检测, 衍射图谱如图 1 所示, 对照 PDF(040836)卡, 确定图中的衍射峰全为铜的特征峰; 2.085(2.088), 1.810(1.808),

1.275(1.278)(括号内数据为 PDF 卡片值),验证了试验所得的产品为纯铜粉。

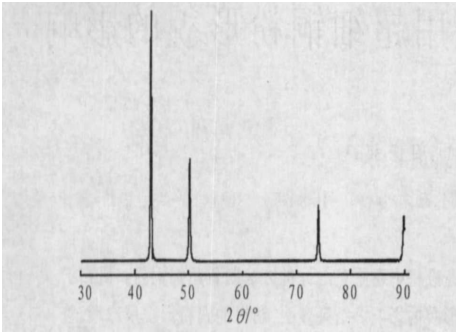


图 1 产物的 XRD 谱图

2.2 PVP 对超细铜粉的影响

PVP 是一种重要的高分子表面活性剂,在制备超细金属粉体的过程中加入 PVP 能起到重要的分散防团聚作用,同时对超细金属粉的粒径和形貌也有重要影响。这是因为 PVP 等高分子分

散剂分子结构的侧链上存在具有孤对电子的 N 和 O 原子,高分子通过 N 和 O 原子与超细金属粒子的表面原子配位,留下 C-H 长链伸向四周,阻止了超细金属粒子之间的相互团聚;而对超细金属粒子形貌的改善,是由于 PVP 吸附在金属粒子的表面,降低了金属晶核的表面能,使得反应后生成的金属原子在晶核表面均匀生长,易于得到粒径均匀的球形颗粒。在上述试验条件下,往 Cu₂O 的混浊液中加入表面活性剂 PVP,结果如表 1、图 2 及图 3 所示。

4 个试验试样(如表 1)所制得超细铜粉的电镜扫描 SEM 照片如图 2 所示。由图 2 和表 1 可知,PVP 对超细铜粉的分散性和外表形貌有明显的影响,加入一定量的 PVP 能有效消除铜粉粒子的团聚效应,同时使铜的形貌类似球形,外表更光滑。

表 1 PVP 对超细铜粉外表形貌的影响

编号	CuSO ₄ 用量/mol	PVP 用量/g	分散性	铜粉表观
A	0.123	0.0	表面有明显团聚	表面有许多斑点和皱纹
B	0.123	0.5	团聚有所改善	表面明显变光滑,但尚有斑点
C	0.123	1.0	无团聚,分散性好	表面十分光洁,其形近似球形
D	0.123	2.0	无明显变化	形貌较之前已无明显变化

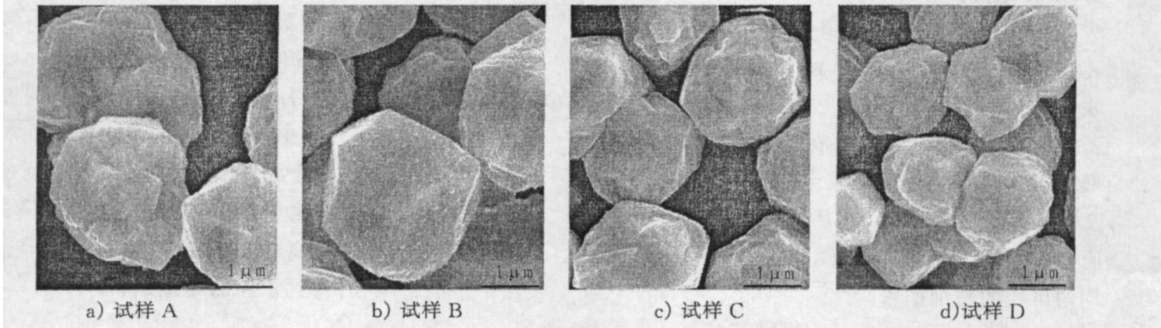


图 2 添加不同量 PVP 所制得的铜粉的 SEM 照片

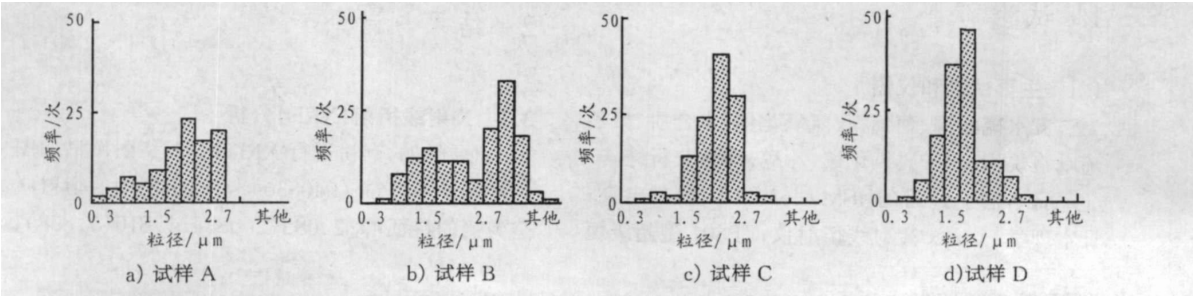


图 3 添加不同 PVP 量所得铜粉的粒径分布图

由图 3 可知,随着 PVP 量的增加,铜粉粒径分布发生了显著变化,同时铜粉粒径略有变小趋势。当不加 PVP 和加入 0.5gPVP 时,铜粉粒径分布很宽,说明粒子不均匀;当加入 1gPVP 时,铜粉粒径分布已变得很窄且呈近似正态分布,但进一步增加 PVP 的用量,粒径分布无明显变化。

2.3 NH_4Cl 对超细铜粉的影响

保持其他试验条件不变,改变 Cu_2O 混浊液中的 NH_4Cl 的量,来考察 NH_4Cl 对超细铜粉的影响,其结果如图 4 和图 5 所示。A、B、C、D、E 试样 NH_4Cl 与 Cu_2O 的摩尔比分别为 1:20、1:15、1:10、1:5 和 1:1,图 4 为其中 A、C 和 E 3 个试样的电镜扫描照片。

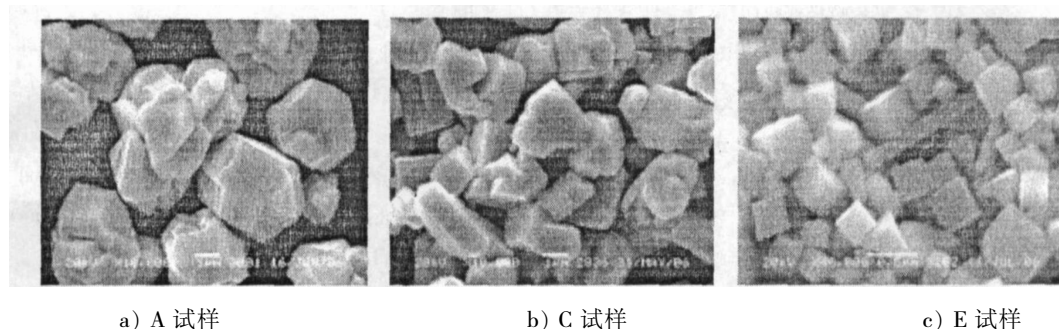


图 4 添加不同量 NH_4Cl 所制得的铜粉的 SEM 照片

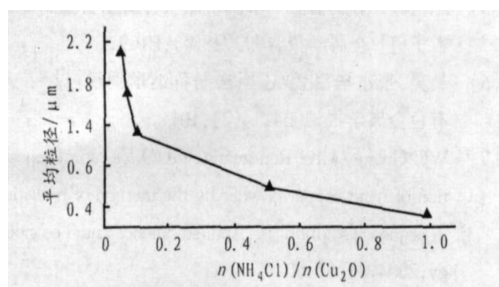


图 5 平均粒径变化图

由图 4 可知,随着 NH_4Cl 用量的增加,超细铜粉粒子由原来不规则的类球形逐渐向规则的立方体和正四面体转变,这可能是由于铵离子在超细铜粉粒子的表面富集,使铜粒子某一晶面的生长受到抑制,从而使铜的晶形发生改变。由图 5

可知,随着 NH_4Cl 用量的增加,超细铜粉粒子的平均粒径呈直线下降趋势,当 Cu_2O 与 NH_4Cl 的摩尔比为 1:1 时,铜粉的平均粒径仅为 0.5 μm ,达到了纳米级,并且此时 97% 以上的铜粉粒子是很规则的立方体和正四面体,分散性很好。

2.4 NaOH 对超细铜粉的影响

其他试验条件不变,添加 NaOH 于 Cu_2O 的混浊液中以调节反应体系的 pH 值,A、B、C、D、E 试样分别是 pH=9、pH=10、pH=11、pH=12 和 pH=13 的反应体系中制得的超细铜粉,图 6 为 A、C 和 E 3 个试样的扫描电镜照片。图 7 为平均粒径变化图。

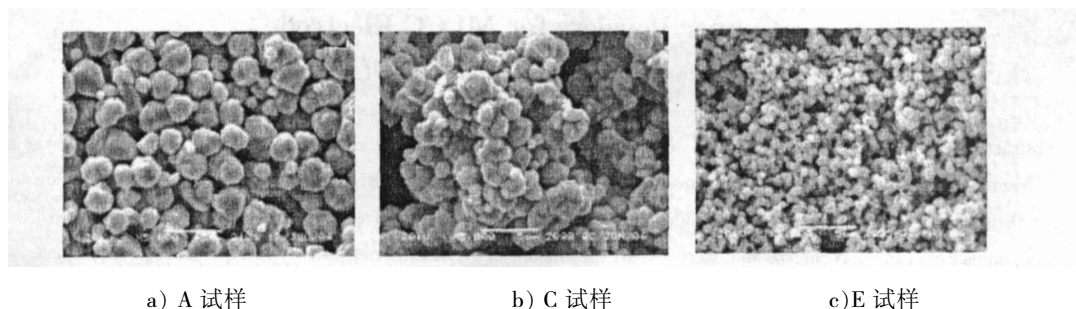


图 6 不同 pH 值所制得的铜粉的 SEM 照片

由图 6 和图 7 可知,加入 NaOH 后铜粉表面原有的棱峰消失了,表面变得平滑,另外随着 pH 值升高,超细铜粉的粒径变小了,但此时铜粉粒子

团聚现象很明显,这可能是由于水合肼在碱性条件下还原性增强, Cu_2O 与水合肼反应剧烈,生成大量铜的微小晶粒。粒子之间的碰撞机会因粒子

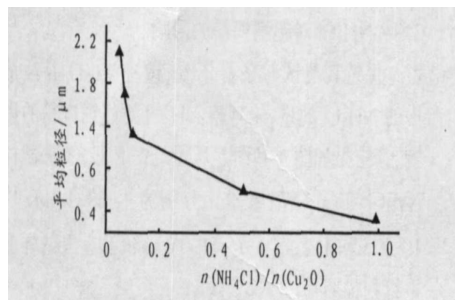


图7 平均粒径变化图

数量的增多而增加,粒子通过弱的作用力(如范德华力、溶剂力等)相互粘附,然后通过晶体生长产生的化学键而固化,因此粒子在未充分长大之前就发生了团聚^[8]。

3 结论

(1)采用葡萄糖预还原、后阶段以水合肼作为还原剂、在液相中还原 CuSO_4 的方法制备出超细铜粉。制得的铜粉形貌呈球形,粒径均匀可控,分散性好,可用作多层陶瓷电容器 (MLCC) 电极。加入适量聚乙烯吡咯烷酮 (PVP), 能使超细铜粉粒子球形度更高,均匀性更好,并能有效消除铜粉的团聚现象。

(2)在反应中加入 NH_4Cl 能使铜粉粒子明显变小,同时铜粉粒子的形貌也发生了显著变化,随着 NH_4Cl 用量的增加,铜粉粒子可由原来的类球

形逐渐转变成规范的正方体和正四面体。

(3) NaOH 的加入能有效消除超细铜粉表面的棱峰,使铜粉变得更平滑,同时也能使铜粉的粒径变小,但出现了很明显的团聚现象。

参考文献:

- [1] 佐野和司,江原厚志,岩本康博,等. 日本公开特许公报特开, 2001-240904 (P2001-240904A). 2001-09-04.
- [2] 楚广,唐永建,刘伟,等. 纳米铜粉的制备及其应用[J]. 金属功能材料, 2005, 12(3): 18.
- [3] Ma Ligu, Yang Xiuhua, Xie Jida. Study on preparation of nano copper powder by microemulsion and its application in lubrication oil[J]. Lubrication Engineering, 2004, 164(4): 87.
- [4] 朱协彬,段学臣. 超声电解法制备纳米铜粉的研究[J]. 上海有色属, 2004, 25(3): 98.
- [5] 陈祖耀. 射线辐照—水热结晶联合法制备金属超微粒子[J]. 金属学报, 1992, 28(4): B169.
- [6] 吴昊,张建华. 化学还原法制备纳米铜粉[J]. 广东有色金属学报, 2004, 14(2): 101.
- [7] WU Guang, LIU Ren-guang, GUO Ya-jun. Preparation of nano-copper powder by the method of reduction in aqueous solution[J]. Applied Science and Technology, 2004, 31(5): 60.
- [8] 康仕芳,刘爱民,张猛. 化学沉淀法制备超细粉体过程行为[J]. 化学工业与工程, 2005, 22(5): 347.

Effects of Additive Agent on the Morphology of Superfine Copper Powders for MLCC Electrode

WANG Chong-guo, HU Min-yi, ZHOU Kang-gen

(College of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The spheroid, uniform and well-dispersed superfine copper powder used in MLCC was prepared by using glucose and hydrazine hydrate to deoxidize CuSO_4 in aqueous solution. The effects of PVP, NH_4Cl and NaOH on copper powders are studied. The results show that an amount of PVP is beneficial to the uniformity and sphericity of copper powder and NH_4Cl has a great influence on the particle size and shape. With the amount of NH_4Cl increases, the copper particles become smaller, and when the value of $n(\text{Cu}) : n(\text{NH}_4\text{Cl})$ is 1:1, the copper particles become cuboid from spheroid. NaOH can effectively eliminate the wrinkle of copper particles, at the same time, the copper particles become smaller, too.

Keywords: Superfine copper powders; Additive agent; Morphology