



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103088371 A

(43) 申请公布日 2013.05.08

(21) 申请号 201310030322.6

(22) 申请日 2013.01.25

(71) 申请人 重庆大学

地址 400030 重庆市沙坪坝区沙正街 174 号

(72) 发明人 黎学明 罗彬彬 李先丽 李晓林

李武林

(74) 专利代理机构 北京智汇东方知识产权代理

事务所(普通合伙) 11391

代理人 张群峰 范晓斌

(51) Int. Cl.

C25C 5/02 (2006.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

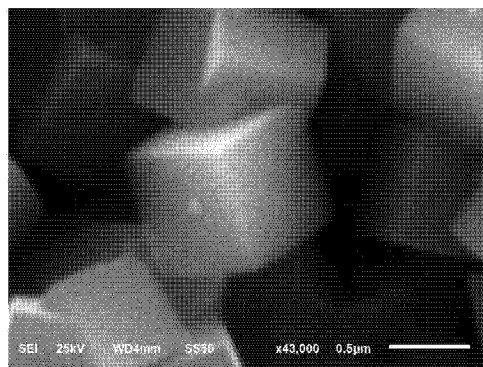
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

纳米铜立方体颗粒的制备方法

(57) 摘要

纳米铜立方体颗粒的制备方法,包括:提供金属基底作为阴极并提供紫铜片作为阳极;配制电镀液,所述电镀液中 Cu^{2+} 含量为 $0.02 \sim 0.10\text{mol/L}$ 、有机弱酸含量为 $0.2 \sim 0.4\text{mol/L}$ 、表面活性剂含量为电镀液总质量的 $1\% \sim 4\%$ 、电镀液 pH 值为 $5.0 \sim 7.5$;以及利用所述电镀液、所述阴极和所述阳极,采用电沉积法在所述金属基底上制备纳米铜立方体颗粒。根据本发明方法所制备的纳米铜立方体纯度高、形状规则、颗粒大小均匀并且抗氧化性优良。



1. 一种纳米铜立方体颗粒的制备方法,包括:
提供金属基底作为阴极并提供紫铜片作为阳极;
配制电镀液,所述电镀液中 Cu^{2+} 含量为 $0.02 \sim 0.10\text{mol/L}$ 、有机弱酸含量为 $0.2 \sim 0.4\text{mol/L}$ 、表面活性剂含量为电镀液总质量的 $1\% \sim 4\%$,电镀液 pH 值为 $5.0 \sim 7.5$;以及
利用所述电镀液、所述阴极和所述阳极,采用电沉积法在所述金属基底上制备纳米铜立方体颗粒。
2. 权利要求 1 的方法,其中所述金属基底为紫铜片、铜锌合金片或钛片。
3. 权利要求 1 的方法,其中所述金属基底在作为阴极之前和 / 或所述紫铜片在作为阳极之前经过相应的前处理。
4. 权利要求 3 的方法,其中所述前处理依次包括打磨、去离子水洗、碱洗、去离子水洗、酸洗和去离子水洗。
5. 权利要求 4 的方法,其中碱洗条件为:洗涤溶液 $0.5 \sim 1\text{mol/LNa}_2\text{CO}_3$;浸泡时间 $5 \sim 10\text{min}$;以及溶液温度范围 $10 \sim 35^\circ\text{C}$;以及
酸洗条件为:洗涤溶液 $0.5 \sim 1\text{mol/L HCl}$;浸泡时间 $5 \sim 10\text{min}$;溶液温度范围 $10 \sim 35^\circ\text{C}$ 。
6. 权利要求 1 的方法,其中在电沉积过程中不对电镀液采取任何搅拌措施。
7. 权利要求 1 的方法,还包括对纳米铜立方体颗粒进行后处理,即用去离子水对其清洗 $3 \sim 5$ 次,然后用空气吹干保存。
8. 权利要求 1 的方法,其中所述表面活性剂为十二烷基硫酸钠、PEG (分子量 8000)、PEG (分子量 10000) 或 PEG (分子量 20000)。
9. 权利要求 1 的方法,其中所述有机弱酸为乳酸、醋酸或酒石酸。
10. 权利要求 1 的方法,其中电沉积条件为:电沉积时间 $15\text{min} \sim 180\text{min}$;电流密度 $1.5\text{mA/cm}^2 \sim 5.0\text{mA/cm}^2$ 、镀液温度 $40 \sim 60^\circ\text{C}$ 。

纳米铜立方体颗粒的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种纳米铜立方体颗粒的制备方法,属于纳米功能材料的制备技术领域。

背景技术

[0002] 铜纳米颗粒因其特异的物理化学性质,在润滑油添加剂、导电涂料、高效催化剂、电极材料等领域有广阔的应用前景。

[0003] 目前,铜纳米颗粒常用的制备方法有液相还原法、气相沉积法、溶胶-凝胶法、电化学方法等。其中液相还原法制备的纳米粒子具有表面活性高、颗粒形状和粒度易控制等优点,是制备金属纳米颗粒的重要途径。Guangjun Zhou 等 (Guangjun Zhou, Mengkai Lu, Zhongsen Yang. Langmuir. 2006, 22, 5900-5903) 以水合肼为还原剂,十二烷基苯磺酸钠作为表面活性剂,通过液相还原法制备了分散性好、粒度均匀、边长尺寸为 $50 \pm 6\text{nm}$ 的铜立方体。文谨等 (一种纳米铜颗粒的制备方法,中国发明专利, CN102198513A, 2011. 09. 28) 采用液相两步还原法,以葡萄糖和亚磷酸钠分别作为两步反应过程中的还原剂,在温度范围为 $50 \sim 80^\circ\text{C}$ 下,反应 $30 \sim 120$ 分钟制备了具有良好抗氧化的球状纳米铜颗粒,但该方法制备的颗粒易团聚、均匀性较差,且制备过程较繁琐。于三三等 (一种纳米金属铜粉体的制备方法,中国发明专利, CN102581294A, 2012. 07. 18) 通过控制干燥时间、干燥温度以及溶液 pH 值,使铜溶胶转变为凝胶,在惰性气氛保护下,于 $200 \sim 400^\circ\text{C}$ 下煅烧 $0.5 \sim 2\text{h}$ 得到了 $10\text{nm} \sim 100\text{nm}$ 纳米铜粉体,所得到的纳米铜粉体无规则性、尺寸均匀性较差,且整个反应过程条件苛刻、设备复杂,不适合大规模生产。

[0004] 电化学方法的特点是设备简单,成本低,已在工业生产中有广泛的应用。徐建林等 (徐建林,陈纪东,张定军,马应霞. 兰州理工大学学报. 2008, 34(3):9-11) 在十二烷基硫酸钠、吐温 80、苯、正丁醇、十二烷基硫醇和硫酸铜混合而成的乳液中,采用电化学合成方法制备了稳定、粒径约为 $60 \sim 80\text{nm}$ 的 Cu 纳米球形颗粒。纳米铜颗粒表面的一层有机物不仅阻止了纳米铜颗粒在空气中或水中的团聚和氧化,而且还起到提高纳米铜颗粒分散性的作用。李小毛 (一种纳米铜粉的制备方法,中国发明专利, CN102586800A, 2012. 07. 18) 以金属铜作为阳极、有机醇为电解液、铵盐为电解质的电化学方法制备纳米铜粉,该方法虽说用电化学方法制备纳米铜粉,但生产过程中只是利用牺牲阳极的电化学方法生成铜前驱体,然后利用液相还原法在高温高压下得到纳米铜粉,其实质也是通过液相还原得到纳米铜粉。虽然该方法生产出来的铜粉分散性较好,但制备过程较复杂,对设备要求高,得到的铜粉均匀性较差、没有规则形状,制备周期长,由于该方法在还原热处理过程中引入了大量有机醇和烃类液体,导致最后产品纯度不高,且反应完成后的废液无法再回收利用,对环境危害性大。

发明内容

[0005] 本发明的目的是提供一种纳米铜立方体颗粒的制备方法,其能够克服上述方法的

某种或某些缺点。

[0006] 根据本发明的纳米铜立方体颗粒的制备方法包括：

[0007] 提供金属基底作为阴极并提供紫铜片作为阳极；

[0008] 配制电镀液，所述电镀液中 Cu^{2+} 含量为 $0.02 \sim 0.10\text{mol/L}$ 、有机弱酸含量为 $0.2 \sim 0.4\text{mol/L}$ 、表面活性剂含量为电镀液总质量的 $1\% \sim 4\%$ ，电镀液 pH 值为 $5.0 \sim 7.5$ ；以及

[0009] 利用所述电镀液、所述阴极和所述阳极，采用电沉积法在所述金属基底上制备纳米铜立方体颗粒。

[0010] 金属基底可以为紫铜片、铜锌合金片或钛片。

[0011] 金属基底在作为阴极之前和 / 或所述紫铜片在作为阳极之前优选经过相应的前处理。所述前处理可以依次包括打磨、去离子水洗、碱洗、去离子水洗、酸洗和去离子水洗。碱洗条件优选为：洗涤溶液 $0.5 \sim 1\text{mol/L Na}_2\text{CO}_3$ ；浸泡时间 $5 \sim 10\text{min}$ ；以及溶液温度范围 $10 \sim 35^\circ\text{C}$ 。酸洗条件优选为：洗涤溶液 $0.5 \sim 1\text{mol/L HCl}$ ；浸泡时间 $5 \sim 10\text{min}$ ；溶液温度范围 $10 \sim 35^\circ\text{C}$ 。

[0012] 在电沉积过程中优选不对电镀液采取任何搅拌措施。

[0013] 本发明的方法还可以包括对纳米铜立方体颗粒进行后处理，即用去离子水对其清洗 $3 \sim 5$ 次，然后用空气吹干保存。

[0014] 表面活性剂优选为十二烷基硫酸钠、PEG（分子量 8000）、PEG（分子量 10000）或 PEG（分子量 20000）。

[0015] 有机弱酸优选为乳酸、醋酸或酒石酸。

[0016] 电镀液中的 Cu^{2+} 可以由 CuCl_2 、 CuSO_4 或 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 提供。

[0017] 电沉积条件优选为：电沉积时间 $15\text{min} \sim 180\text{min}$ ；电流密度 $1.5\text{mA}/\text{cm}^2 \sim 5.0\text{mA}/\text{cm}^2$ 、镀液温度 $40 \sim 60^\circ\text{C}$ 。

[0018] 本发明的纳米铜颗粒制备方法与现有的工艺相比，具有以下优点：(1) 采用电化学方法制备纳米铜颗粒，克服了液相还原法制备过程复杂、溶胶凝胶法条件苛刻及其他方法的过程复杂、成本高、反应时间长等不足；(2) 该方法不需要惰性气体的保护，对原料及设备的要求低，制备时间短，适宜大规模生产；(3) 该方法制备的纳米铜立方体性能良好、颗粒大小均匀、分散性好、在空气中放置半个月氧化现象仍不明显；(4) 制备过程中没有废弃物的产生，镀液可反复循环利用，复合“绿色生产”的要求。

附图说明

[0019] 图 1(a) 和图 1(b) 为实施例一生成的纳米铜立方体 SEM 图；以及

[0020] 图 2 为实施例一生成的纳米铜立方体 XRD 图。

具体实施方式

[0021] 实施例一

[0022] 依次用 400#、600#、800#、1000# 的砂纸对尺寸为 $1 \times 2\text{cm}^2$ 的阴极紫铜片进行打磨后用去离子水将表面冲洗干净，在 $0.75\text{mol/L Na}_2\text{CO}_3$ 溶液 (20°C) 中浸泡 7min 后用去离子水冲洗、随后在 0.75mol/L HCl 溶液 (20°C) 中浸泡 7min、用去离子水冲洗后吹干。将上述前处理完后的阴极紫铜片放置在电镀液中，在其上电沉积制备纳米铜立方体颗粒。电镀液

组成为： $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 含量 0.02mol/L、乳酸含量 0.2mol/L、十二烷基硫酸钠质量分数 1%；pH 值 5.0（添加 3mol/L 的 NaOH 溶液进行调节）。阴极紫铜片与阳极紫铜片（在本发明中阳极总是使用紫铜片）之间的距离保持在 1.5cm，电流密度为 5.0mA/cm²，电沉积时间为 120min，镀液温度为 60℃，电沉积过程中不加入搅拌。最后，再对所得纳米铜立方体（颗粒）进行后处理：即在去离子水中清洗 3～5 次，然后用空气吹干保存。

[0023] 所得纳米铜立方体边长尺寸 750±80nm。

[0024] 实施例二

[0025] 阴极基底为紫铜片，碱洗液浓度为 0.5mol/L(25℃)、酸洗液浓度为 0.5mol/L(25℃)、浸泡时间均为 10min。镀液组成为： $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 含量为 0.04mol/L、醋酸含量 0.25mol/L、PEG8000 质量分数 2.5%；pH 值 5.0（添加 4mol/L 的 NaOH 溶液进行调节）。电流密度为 4.0mA/cm²、电沉积时间为 90min，镀液温度为 50℃。其余条件及步骤与实施例一保持一致。

[0026] 所得纳米铜立方体边长尺寸 680±65nm。

[0027] 实施例三

[0028] 阴极基底为铜锌合金片，碱洗液浓度为 1mol/L(35℃)、酸洗液浓度为 1mol/L(35℃)、浸泡时间均为 6min。镀液组成为： $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 含量为 0.06mol/L、乳酸含量 0.40mol/L、PEG10000 质量分数 3%；pH 值 5.5（添加 3mol/L 的 NaOH 溶液进行调节）。电流密度为 3.0mA/cm²、电沉积时间为 60min，镀液温度为 60℃。其余条件及步骤与实施例一保持一致。

[0029] 所得纳米铜立方体边长尺寸 600±60nm。

[0030] 实施例四

[0031] 阴极基底为紫铜片，碱洗液浓度为 0.6mol/L(35℃)、酸洗液浓度为 0.6mol/L(35℃)、浸泡时间均为 5min。镀液组成为： CuCl_2 含量 0.08mol/L、酒石酸含量 0.20mol/L、PEG20000 质量分数 4%；pH 值 7.5（添加 5mol/L 的 NaOH 溶液进行调节）。电流密度为 2.0mA/cm²、电沉积时间为 45min，镀液温度为 40℃。其余条件及步骤与实施例一保持一致。

[0032] 所得纳米铜立方体边长尺寸 500±40nm。

[0033] 实施例五

[0034] 阴极基底为紫铜片，碱洗液浓度为 0.6mol/L(25℃)、酸洗液浓度为 0.6mol/L(25℃)、浸泡时间均为 10min。镀液组成为： $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 含量为 0.04mol/L、醋酸含量 0.25mol/L、十二烷基硫酸钠质量分数 2.5%；pH 值 6.5（添加 4mol/L 的 NaOH 溶液进行调节）。电流密度为 4.0mA/cm²、电沉积时间为 30min，镀液温度为 50℃。其余条件及步骤与实施例一保持一致。

[0035] 所得纳米铜立方体边长尺寸 420±35nm。

[0036] 实施例六

[0037] 阴极基底为铜锌合金片，碱洗液浓度为 0.7mol/L(35℃)、酸洗液浓度为 0.7mol/L(35℃)、浸泡时间均为 6min。镀液组成为： CuCl_2 含量为 0.06mol/L、醋酸含量 0.40mol/L、PEG10000 质量分数 3%；pH 值 5.5（添加 3mol/L 的 NaOH 溶液进行调节）。电流密度为 4.0mA/cm²、电沉积时间为 180min，镀液温度为 60℃。其余条件及步骤与实施例一保持一致。

[0038] 所得纳米铜立方体边长尺寸 830±85nm。

[0039] 实施例七

[0040] 阴极基底为钛片,碱洗液浓度为 0.6mol/L(35℃)、酸洗液浓度为 0.6mol/L(35℃)、浸泡时间均为 5min。镀液组成为:CuCl₂ 含量为 0.08mol/L、酒石酸含量 0.20mol/L、PEG20000 质量分数 1%;pH 值 7.5 (添加 5mol/L 的 NaOH 溶液进行调节)。电流密度为 2.0mA/cm²、电沉积时间为 15min,镀液温度为 40℃。其余条件及步骤与实施例一保持一致。

[0041] 所得纳米铜立方体边长尺寸 230±20nm。

[0042] 根据本发明的纳米铜立方体颗粒的制备方法,其工艺设备简单、原料易得、所得纳米铜立方体纯度高、形状规则、颗粒大小均匀并且抗氧化性优良。

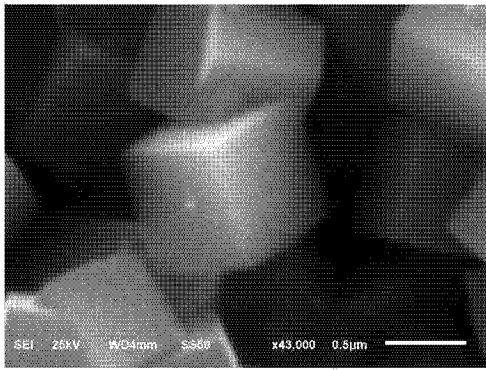


图 1(a)

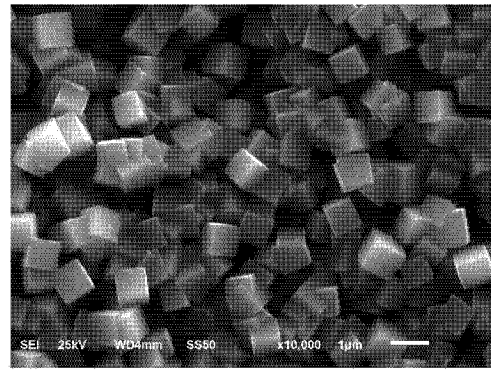


图 1(b)

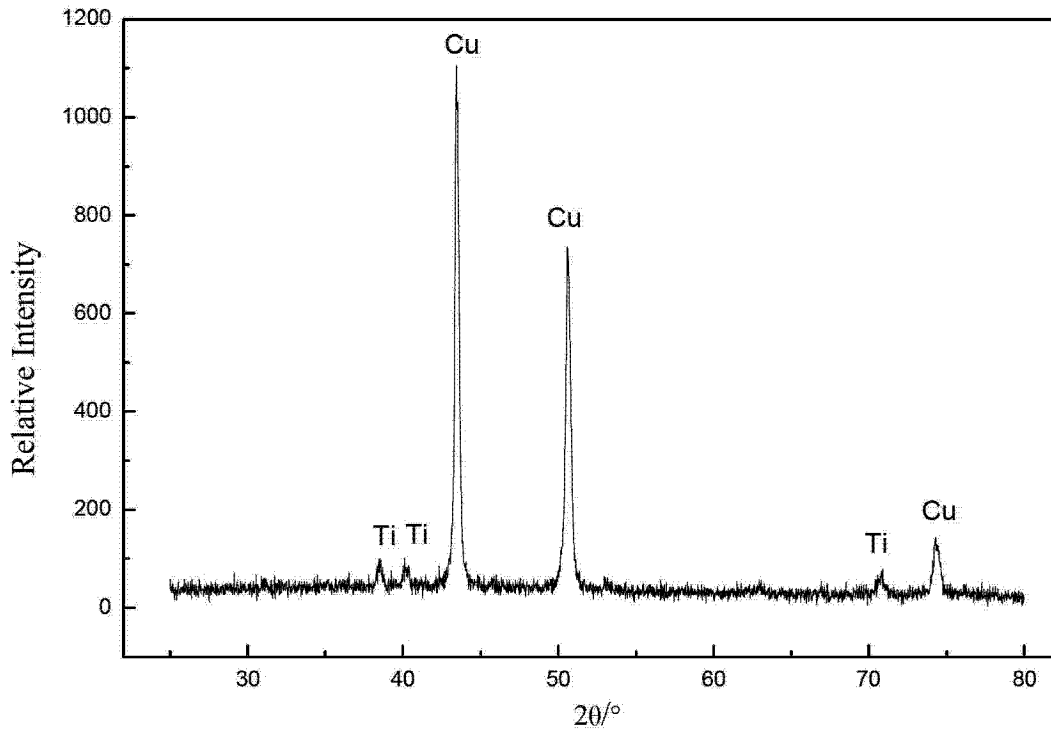


图 2