

电解法制备纳米铜棒的研究

王积森¹, 刘美淋², 孙金全², 张洪云¹, 于惠博²

(1. 山东科技大学机械电子工程学院, 山东 青岛 266510;

2. 山东科技大学材料科学与工程学院, 山东 青岛 266510)

摘要:采用非对称交流电, 在一定的电解工艺参数下制备出了纳米铜棒。通过 X 射线衍射(XRD)和透射电镜(TEM)对制得的铜粉进行了表征分析, 表明其为单质铜, 且纯度很高、粒度分布均匀、结晶性很好。本工艺步骤简单, 无需添加任何活性剂、表面改性剂等。

关键词:纳米铜棒; 非对称交流电; 电解

中图分类号: O614.121

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2006)12-0044-02

Study on electrolytic preparation of nanometric copper rod

WANG Ji-sen¹, LIU Mei-lin², SUN Jin-quan², ZHANG Hong-yun¹, YU Hui-bo²

(1. College of Mechanical and Electronic Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266510, China;

2. College of Material Science and Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266510, China)

Abstract: Nanometric copper rod is prepared by electrolysis with unsymmetrical AC power, and the nanorods are characterized by using XRD and TEM. The results show that the product has a high purity, uniform size distribution and good crystallization. This method is simple and needs no activator or surface modifier.

Key words: nanometric copper rod; unsymmetrical AC; electrolysis

近年来特殊形貌的纳米材料如纳米线、纳米棒等引起了研究者极大的兴趣, 他们在纳米晶的尺寸及形貌的控制上做了大量工作^[1]。在所有金属纳米线、纳米棒中, 铜由于其卓越的热、电传导特性应用最广泛, 不仅在冶金和石油化工中作为优良催化剂和固体润滑剂, 而且因其低电阻特性^[2], 可用于制造导电浆料, 广泛应用于微电子工业中的布线、封装、连接等, 对微电子器件的小型化起着重要作用^[3]。目前铜纳米棒、纳米线的合成方法主要有模板法、感胶离子液态晶相法及化学还原法等^[1,4], 至今未见采用非对称交流电电解法制备纳米铜棒反应的报道^[5]。笔者提出了采用非对称交流电电解铜阳极获得纳米铜棒的新方法, 与文献中制备纳米铜棒的各类方法相比, 不仅使工艺大为简化, 且由于无需添加任何活性剂、表面改性剂等, 有利于获得高纯度、粒度均匀的纳米铜。该方法还可用于其他纳米金属、纳米金属合金等的制备, 目前已经成功实现了纳米 Cu、Ag、Au 等的制备。

1 实验部分

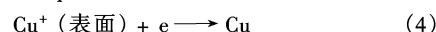
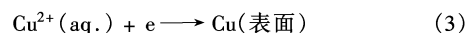
1.1 反应机理

在电解过程中, 阳极铜不断溶解并在阴极上沉积, 阴阳极上发生反应如下:



由于受交流电的负半周的影响, 阴极上发生短暂周期性的铜粉的剥离反应。通过控制工艺参数, 可以有效控制形成纳米铜棒的行貌及粒径。

Hibbert^[2]等人研究了铜离子在酸性溶液中的沉积机理, 认为铜的电沉积反应动力学服从如下顺序:



其中(3)为反应的限制环节, 它决定了一价铜离子的浓度, 也就进一步决定了反应的速度。

1.2 电源情况^[3]

本实验中采用了一种非对称交流电电源, 该电源为交流电正半周导通, 负半周部分导通并可调。交流电的瞬时值为 $i = I_m \sin(\omega t)$, I_m 为幅值, 有效值为 I , 则有: $I_m = \sqrt{2}I$ 。令交流电的平均值为 I_0 , 它决定电解时铜的产量。对于非对称交流电, 由于反向导通时间短, 反向电流小, 对电解铜产量影响小, 因此反向电流对平均电流的影响可以忽略。

该电源的瞬时电流 $i = I_m \sin(\omega t)$, 正半周导通, 负半周极少部分导通, 则平均电流 I_0 如下式计算:

$$I_0 = \frac{\int_0^{\pi} I_m \sin(\omega t) d(\omega t)}{2\pi} = \frac{-I_m \cos(\omega t) I_0^{\pi}}{2\pi} = \frac{I_m}{\pi}$$

收稿日期: 2006-09-15

基金项目: 青岛市科技局项目(05-2-HY-46)

作者简介: 王积森(1965-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事纳米材料及表面技术的研究, wjsbl@sdu.edu.cn。

即 $I_m = \pi I_0 = 3.14 I_0$ 为该电源正向导通时的最大瞬时电流。

1.3 电解液配制

用天平分别称取 20 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、15 g KCl 加入到烧杯中,加蒸馏水 400 mL。用小烧杯配置 0.1 mol/L 的硫酸和 0.1 mol/L 的硼酸混合液,用滴定管将混合酸溶液滴少量入 CuSO_4 溶液中,直到 pH 计测得溶液 pH 在 4.5 ~ 5.5 为止。

1.4 电解过程

以非对称交流电为电解电源(交、直流电流比为 3),分别以直径为 2.5、3.5 mm 的铜棒及宽为 6 mm 的铜片作为阴阳极(阴阳极材料选择一样),阴阳极间距 8 cm,电极电压 40 V,室温下电解。

在电解通电 1 ~ 2 s 后可以发现阳极不断溶解、黑色铜粉迅速在阴极沉积并伴随有大量气泡,反应十分迅速。大约反应 15 min 后,在阴极上生成厚厚的一层铜粉,反应减慢。将铜粉刮落后,继续通电,反应又将迅速进行。为了加快反应速度,一般每 10 min 刮板一次。获得的铜粉经洗涤、干燥后得到粉末产物。

用 DMAX-3CX 型 X 射线衍射仪检测纳米粉体的相组成和晶粒大小,用 H-900 型透射扫描电镜观测纳米粉体的大小和形貌。

2 结果与讨论

应用 XRD 对样品进行了表征,用宽为 6 mm 的铜片及直径 2.5、3.5 mm 的铜棒为电极制得的试样分别记为试样 A_1 、 A_2 、 A_3 。图 1 显示了试样 A_2 的 XRD 衍射谱。

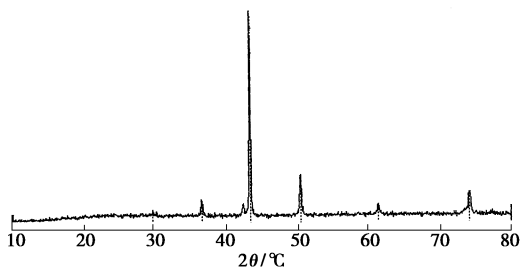


图 1 纳米铜棒的 X 射线衍射图
对照标准图,确定产物为 Cu 及微量 Cu_2O 。从

图可以看到铜的特征峰明显,且表征出很好的结晶性。铜的特征衍射峰在 $2\theta = 43.4^\circ$ 、 50.6° 和 74.2° ,分别对应立方晶系铜的(111)、(200)及(220)晶面。

运用 TEM 对样品进行进一步的表征。图 2(a) 为试样 A_1 的照片,可以看出铜粉为粘连的球形,粒径在 150 ~ 200 nm,结晶度好,粉体之间团聚较严重。图 2(b) 为试样 A_3 的 TEM 照片,可以看出纳米铜粉体有多种形态,粒径在 50 nm 左右,有成棒状趋势,团聚趋势不如 A_1 严重。图 2(c)、(d) 为试样 A_3 的 TEM 照片,可以采用大直径铜棒作电极,制得的纳米铜呈棒状,棒长在 0.5 ~ 0.7 μm ,长径比大,结晶很好且分散性也很好。

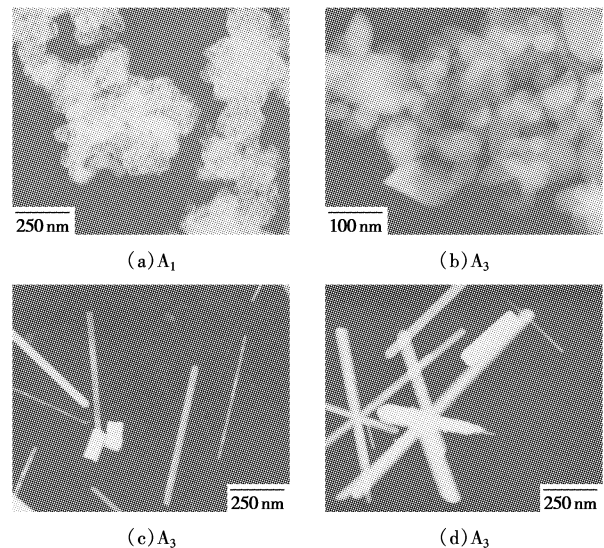


图 2 纳米铜的 TEM 照片

参考文献

- [1] Panigrahi S, Kundu S, Ghosh S K, *et al.* Selective one-pot synthesis of copper nanorods under surfactantless condition[J]. *Polyhedron*, 2006, 25: 1263 - 1269.
- [2] Heino P, Ristolainen E. Dislocation initiation in copper A molecular dynamics study[J]. *Nanostructured Materials*, 1999, 11(5): 587 - 594.
- [3] 朱协彬,段学臣. 超声电解法制备纳米铜粉的研究[J]. *上海有色金属*, 2004, 25: 97 - 99.
- [4] Hibbert D B, Melrose J R. Copper electrodeposits in paper support[J]. *Phys Rev A*, 1998, 38(2): 1036 - 1048.
- [5] 付国民. 非对称交流电源在金电解生产中的应用[J]. *黄金*, 2005 (5): 37 - 39. ■
- [6] King G A, Woollard D C, Irving D E, *et al.* Physiological changes in asparagus spear tips after harvest[J]. *Physiol Plant*, 1990, 80: 393 - 400.
- [7] Brouquisse R, James F, Pradet A, *et al.* Asparagine metabolism and nitrogen distribution during protein degradation in sugar-starved maize root tips[J]. *Planta*, 1992, 188: 384 - 395.
- [8] Aflalo C, Bing W, Zarka A, *et al.* Effect of the herbicide glufosinate (BASTA) on astaxanthin accumulation in the green alga *Haematococcus pluvialis*. *Z Naturforsch*[J]. 1999, 54: 49 - 54. ■

(上接第 43 页)

- [8] Genix P, Bligny R, Martin J B, *et al.* Transient accumulation of asparagine in sycamore cells after a long period of sucrose starvation[J]. *Plant Physiol*, 1990, 94: 717 - 722.
- [9] James F, Brouquisse R, Pradet A, *et al.* Changes in proteolytic activities in glucose-starved maize root tips: Regulation by sugars[J]. *Plant Physiol Biochem*, 1993, 31: 845 - 856.