

# 微纳米铜粉的液相还原法制备及抗氧化研究进展

柯鑫<sup>1,3</sup>, 谢炳卿<sup>1,3</sup>, 王忠<sup>1,4</sup>, 张敬国<sup>1,2,4</sup>, 王建伟<sup>1,5</sup>, 李占荣<sup>1,2,4</sup>,  
胡强<sup>1,4</sup>, 贺会军<sup>1,4</sup>, 汪礼敏<sup>1,4</sup>

(1. 中国有研科技集团有限公司 金属粉体材料产业技术研究院, 北京 101407)

(2. 重庆有研重冶新材料有限公司, 重庆 401431)

(3. 北京有色金属研究总院, 北京 100088)

(4. 有研粉末新材料股份有限公司, 北京 101407)

(5. 有研纳微新材料(北京)有限公司, 北京 101407)

**摘要:** 以纳米和亚微米尺度为主的微纳米铜粉, 因其具有高导电导热性、低的电化学迁移行为、强的可焊性以及低廉的价格和易得的原料, 是现代军工、船舶、航天与尖端科技领域的重要功能材料。针对不同应用特性而对微纳米铜粉的形貌粒度和表面特性有着不同的要求, 同时较小的粒度分布和较高的活性以及易氧化的特性对制备和存储提出了更高的要求。液相还原法利用氧化还原反应的机制, 通过调控工艺条件可以针对性控制微纳米铜粉的粒径和形貌, 并可在此基础上进行表面改性处理改善其抗氧化能力, 以达到更好的应用特性。本文综述了液相还原过程中不同调控因素(还原剂、铜源、保护剂、溶剂、反应温度和 pH)对微纳米铜粉形貌粒度及分散性的影响, 进一步概括了微纳米铜粉抗氧化的 3 种处理方法(表面包覆、表面晶面重构和表面转化处理), 简述了微纳米铜粉在化学催化、医疗抗菌、润滑摩擦和电子浆料等领域的应用现状, 总结了微纳米铜粉的应用困境和发展方向, 并对其发展前景进行展望, 以期液相还原法制备微纳米铜粉的发展提供借鉴。

**关键词:** 微纳米铜粉; 液相还原法; 形貌粒度; 表面抗氧化; 应用特性

中图分类号: O645

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2024)09-2695-18

超细铜粉一般是指粒径小于 10  $\mu\text{m}$  的铜粉体材料, 其中 0.1~1  $\mu\text{m}$  之间的为亚微米铜粉, 1~100 nm 之间的为纳米铜粉, 本研究更多的描述集中于纳米铜粉和亚微米铜粉, 将其统称为微纳米铜粉。微纳米铜粉由于具有的高导电导热性、低的电化学迁移行为、强的可焊性以及低廉的价格和易得的原料而受到关注, 成为了现代军工、船舶、航天与尖端科技领域的重要功能材料。针对不同应用特性而对微纳米铜粉的形貌粒度和表面特性有着不同的要求, 同时较小的粒度分布和较高的活性以及易氧化的特性对微纳米铜粉的制备和存储提出了更高的要求<sup>[1]</sup>。

微纳米铜粉的制备是应用的基础, 关于其制备方法主要可分为物理法和化学法 2 大类。物理法是最早的纳米材料制备方法, 主要是通过外力或物理变化将金属铜制备成纳米粉, 主要包括高能球磨法<sup>[2]</sup>、机械研磨法<sup>[3]</sup>、物理气相沉积(PVD)法<sup>[4]</sup>和电爆炸法<sup>[5]</sup>等; 化学法是通

过离子状态的铜前驱体在溶剂中与还原剂反应, 或者通过前驱体的直接热分解制得微纳米铜粉的方法, 主要包括电解法<sup>[6-7]</sup>、微乳液法<sup>[8-9]</sup>、溶胶-凝胶法<sup>[10]</sup>、水热法<sup>[11]</sup>和液相还原法等。目前全球只有日本三井与福田、美国 ECKA、智利 Tanchile 等不到十家国际高科技企业在小批量生产纳米铜粉, 市场价格奇高, 应用受到极大限制<sup>[12]</sup>。

其中液相还原法是最常用也是最具有工业前景的制备方法, 液相还原法利用氧化还原反应的机制, 在液相或接近液相时, 反应物在还原剂的作用下发生化学反应, 从而制备出微纳米颗粒。一般是在常压或水热条件下, 还原剂将可溶性铜盐中的  $\text{Cu}^{2+}$  还原成 Cu 原子, 通过调整反应条件可以控制纳米铜粒子的粒径和形貌, 极具应用前景。本文综述了液相还原过程中不同调控因素(还原剂、铜源、保护剂、溶剂、反应温度和 pH)对微纳米铜粉形貌粒度及分散性的影响, 进一步概括了微纳米铜粉抗氧化的 3 种处理方法(表面包覆、表面晶面重

收稿日期: 2023-09-15

基金项目: 重庆市技术创新与应用发展专项重点项目(CSTB2022TIAD-KPX0027); 国家重点研发计划(2018YFE0204600)

作者简介: 柯鑫, 男, 1997年生, 博士生, 北京有色金属研究总院, 北京 100088, E-mail: kexin0308@qq.com

构和表面转化处理), 简述了微纳米铜粉在化学催化、医疗抗菌、润滑摩擦和电子浆料等领域的应用现状, 总结了微纳米铜粉的应用困境和发展方向, 并对其发展前景进行展望。

## 1 微纳米铜粉形性调控的研究现状

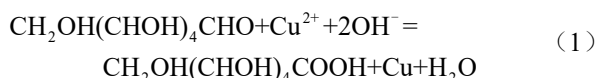
液相还原法制备微纳米铜粉的研究主要集中于反应参数的调整以获取不同的形貌粒度, 反应参数主要包括还原剂、铜源、保护剂、溶剂、反应温度和 pH, 下面将以此进行分类阐述概括。

### 1.1 还原剂

液相化学还原法是采用具有一定还原能力的还原剂, 将溶液中的二价铜离子还原至零价态, 通过控制各种工艺参数可以在较短时间内产生大量的金属纳米粒子, 并且对金属纳米颗粒形貌尺寸分布进行较好的控制。目前在微纳米铜粉制备过程中所用的还原剂一般为葡萄糖、甲醛、次磷酸盐、硼氢化物、水合肼和抗坏血酸等。

#### 1.1.1 葡萄糖

葡萄糖 (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>) 作为一种多羟基醛 (CH<sub>2</sub>OH(CHOH)<sub>4</sub>CHO), 具有一定的还原性, 可以与铜盐发生氧化还原反应, 在碱性条件下可以将 Cu<sup>2+</sup> 还原为 Cu<sup>0</sup>。葡萄糖与铜盐溶液反应的过程如式 (1) 所示:



Obraztsova 等<sup>[13]</sup>以 C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub> 作还原剂获得了粒径为 48 nm 的超分散纳米铜, 但存在有未还原完全的 Cu<sub>2</sub>O。进一步研究<sup>[14]</sup>表明, 在相同的反应体系中改变不同条件, 得到的铜粉平均粒径为 30~80 nm, 产物收率为 73%~92%。结果表明粉体的分散度随葡萄糖和氢氧化钠浓度的增加而增大, 随硫酸铜浓度的增加而减小。Nikhil 等<sup>[15]</sup>以 C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub> 作还原剂, 在水溶液中合成了 L-半胱氨酸修饰的铜纳米颗粒, 合成过程示意图如图 1 所示<sup>[15]</sup>。通过优化不同的反应参数, 如半胱氨酸浓度、还原剂浓度、pH、反应温度和时间, 获得了平均粒径为 40 nm 的球形铜纳米颗粒, 有较强的稳定性, 储存 1 个月也没

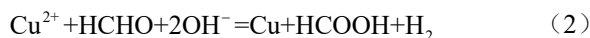
有任何氧化迹象。

Kevin 等<sup>[16]</sup>以葡萄糖作还原剂来合成可调控长径比的铜纳米线, 通过简单地添加甘氨酸, 可制备长度从几毫米至 100 μm, 直径 xx~150 nm 范围的铜纳米线。Zhang 等<sup>[17]</sup>同样以葡萄糖作还原剂, 采用链长不同的烷基胺作保护剂合成了不同长度和直径的铜纳米线。研究发现 Cu(I)-烷基胺络合物的形成是 Cu<sup>2+</sup> 离子在葡萄糖存在下还原为 Cu<sup>0</sup> 的关键, 此外烷基胺作为还原剂、络合剂和封端剂具有三重作用。需要较短链长的烷基胺和高浓度葡萄糖来产生足够的还原性进行 Cu<sup>2+</sup>→Cu<sup>0</sup> 的还原。

葡萄糖由于还原能力较弱, 一般难以将 Cu<sup>2+</sup> 直接还原为 Cu<sup>0</sup>, 容易存在未还原完全的 Cu<sub>2</sub>O, 因此常需要在较高的葡萄糖浓度下进行或添加其他具有还原作用的有机物增强还原。且生成的铜纳米颗粒粒径相对较小, 具有较高的表面能难以均匀分散, 一般较少的直接作为还原剂使用。

#### 1.1.2 甲 醛

甲醛 (HCHO) 是一种价格比较低廉的还原剂, 已广泛应用于化学合成领域, 可以在很短时间内将铜离子还原成纳米铜粒子而不出现氧化亚铜中间体, 然而属有毒有害物质, 已逐步禁止使用。甲醛直接还原铜盐溶液的反应的过程如式 (2) 所示:



Zhou 等<sup>[18]</sup>以 HCHO 作还原剂, 分别在自行设计的流动式反应装置和间歇式石英管装置中制备了 14~85 nm 尺寸可控的铜纳米颗粒, 络合剂乙二胺四乙酸 (EDTA) 防止了加热过程中的过早成核, 使其形成均匀和单分散的铜纳米颗粒, 并推测了 CuO→Cu<sub>2</sub>O→Cu 的还原反应路径。周玉新等<sup>[19]</sup>在撞击流反应器中以直径约 10 nm、长 30~70 nm 的针形纳米铜粉。廖戎等<sup>[20]</sup>以 HCHO 为还原剂, 在不加入保护剂的情况下直接还原形成铜纳米粒子, 发现产物铜粉颗粒粗大, 成细沙状, 均匀性相当差。作为改进, 采用葡萄糖预还原法, 让葡萄糖在强碱性环境中将 Cu<sup>2+</sup> 还原为 Cu<sub>2</sub>O, 再加入甲醛将 Cu<sub>2</sub>O 还原为粒度为 20~400 nm 的铜粉颗粒, 并且明显改善了粒度

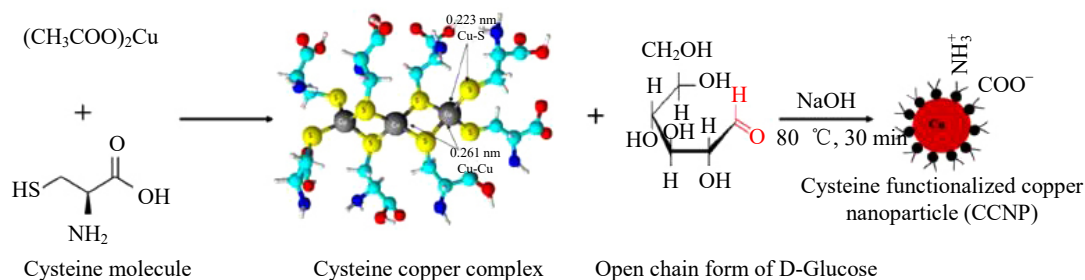


图 1 葡萄糖作还原剂合成纳米铜过程示意图

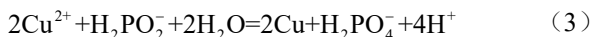
Fig.1 Schematic diagram of the process of synthesizing nano copper with glucose as reducing agent<sup>[15]</sup>

的分布和均匀性。

甲醛的还原性较葡萄糖强,铜粒子的成核速度相对较快,使得生长过程短,导致产物的颗粒均匀性差。因此多采用葡萄糖预还原法先将二价铜离子还原至氧化亚铜延长其反应过程,将成核与生长过程人为分割,得到粒度形貌相对均匀的微纳米铜颗粒。但此方法工艺较为复杂且过程难以控制,同时甲醛具有的毒性使其一般不被选作还原剂使用。

### 1.1.3 次磷酸钠

次磷酸钠又名次磷酸二氢钠( $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ ),是一种较强还原剂,被广泛应用于化学镀中,在微纳米铜合成中也有应用。由于其容易与空气中的氧气反应,实际应用中,其用量一般为化学计量的3~4倍,它与铜盐发生的反应如式(3)所示:

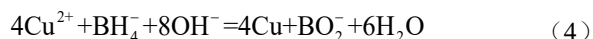


张志梅等<sup>[21]</sup>以 $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ 作还原剂,制备得到了粒径为30~50 nm的铜粉颗粒,收率可达90%以上,在同一实验条件下将原始实验扩大了40倍,重现了原来的结果。Wen等<sup>[22]</sup>以 $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ 为还原剂,采用两步还原法以控制成核和生长过程,得到了粒径在20~40 nm之间分散良好的球形纳米铜颗粒。Lee等<sup>[23]</sup>以 $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ 作还原剂,通过改变反应时间、反应温度以及铜与表面活性剂的相对比例,还原得到了平均粒径为30~65 nm的纳米铜颗粒,产率在68%~73%之间,分离提取得到的纳米铜粉末在空气中放置20 d无明显氧化。Tang等<sup>[24]</sup>以 $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ 作还原剂,通过十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、还原剂和反应温度等不同的实验条件控制铜纳米颗粒的尺寸和分布,在不超过5 min时间内合成了稳定的Cu纳米颗粒,粒径在10~80 nm之间。Shen等<sup>[25]</sup>以 $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ 作还原剂合成了粒径在100~600 nm的铜纳米颗粒,并且可以在一周内保存在室温下。在Ar气氛下,包覆层的完全热分解温度低于450 °C。

次磷酸钠作为一种强还原剂,可以将 $\text{Cu}^{2+}$ 完全还原为单质Cu,且粒径较小,基本在100 nm以下,成核速度较快导致其长大较为困难,形貌和分散性难以控制,且由于其对人体有一定的伤害,因此较少被用作微纳米铜制备中的还原剂使用。

### 1.1.4 硼氢化物

在金属纳米颗粒的合成中,硼氢化物(硼氢化钠、硼氢化钾、硼氢化四丁基铵)是一种比较常用的强还原剂,在碱性环境下稳定。在微纳米铜粉合成中,硼氢化物与铜盐反应时所需浓度很低,无需苛刻的反应条件。其与铜盐发生反应如式(4)所示:

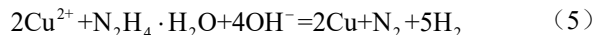


Huseyinova等<sup>[26]</sup>用 $\text{KBH}_4$ 作还原剂还原Cu离子来制备半胱氨酸封端的近似4个团簇的纳米铜粒子。黄均声等<sup>[27]</sup>以 $\text{KBH}_4$ 作还原剂,加入KOH、络合剂EDTA和分散剂PVP制得了粒度为30~50 nm的类球状铜纳米颗粒。Chen等<sup>[28]</sup>以 $\text{NaBH}_4$ 作还原剂,制备得到了粒径为2~20 nm的纳米铜颗粒,在常温条件下相对稳定。Dang等<sup>[29]</sup>以 $\text{NaBH}_4$ 作还原剂,在水溶液中还原得到平均粒径为10 nm的纳米铜颗粒,并且铜颗粒在空气氛围下可稳定保存2个月。溶剂为乙二醇时,反应得到的纳米铜颗粒的平均粒径约为22 nm,可在空气气氛下稳定保存一个月。Yacov等<sup>[30]</sup>以 $\text{NaBH}_4$ 为还原剂制备得到粒径在2~3 nm的纳米铜颗粒,并根据纳米铜颗粒表面的化学性质,观察到了一阶和二阶增长率。

硼氢化物作为一种强还原剂具有很强的还原能力,反应速率很快,可控性较差,形成的铜纳米颗粒多为球形或近似球形,且尺寸较小,不足50 nm。此外成本一般较为昂贵,多用于科学研究,实用价值不高。

### 1.1.5 水合肼

水合肼( $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )具有强碱性,且有较强的还原性和腐蚀性。在金属纳米颗粒的合成中应用非常广泛,近年来有许多用水合肼合成铜纳米颗粒的研究报道。水合肼的还原能力随pH值变化而变化,在碱性环境下,水合肼作为一个强还原剂,与铜盐发生的反应如式(5)所示:



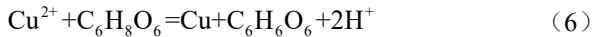
Deng等<sup>[31]</sup>以 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 作还原剂,在室温下快速制备得到均匀稳定的粒径小于10 nm的单分散球形铜纳米颗粒,收率达到70%。Tian等<sup>[32]</sup>同样以 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 作还原剂,在氨水溶液中合成了平均粒径为10~20 nm的球形铜纳米颗粒,还原完全,不存在铜的氧化物。Andal等<sup>[33]</sup>以 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 作还原剂,在低温下将CuO纳米粉体还原为金属纳米铜粉,稳定性良好。Mazaahir等<sup>[34]</sup>以 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 作还原剂,制备得到的铜纳米颗粒的粒径为14~18 nm。Aminu等<sup>[35]</sup>以 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 作还原剂,抗坏血酸和NaOH水溶液分别用作抗氧化剂和pH调控剂,合成了具有高度结晶的球形铜纳米颗粒,平均尺寸为 $4.21 \pm 0.95$  nm。Dong等<sup>[36]</sup>以 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 作还原剂,在水溶液中制备分布均匀的球形单晶铜纳米颗粒,粒径分布较窄,在3~9 nm范围内。

水合肼制备的微纳米铜粉纯度相对较高,反应较快,粒径基本控制在20 nm以下,原料成本低廉,且不会引入杂质及其它离子。然而水合肼一般在碱性条件下具有强还原性,导致反应速率较快难以控制,此外具有较强的毒性,对身体健康有一定的危害,应减少使用。

### 1.1.6 抗坏血酸

抗坏血酸( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ )是一种中等强度的还原剂,它

无毒无污染，其氧化产物对人体无害，且具有一定的抗氧化效果，也是被用作制备微纳米铜粉的最常用还原剂。抗坏血酸与铜盐发生的反应如式（6）所示：



Mustafa 等<sup>[37]</sup>以  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  为还原剂，通过调节抗坏血酸和  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  的摩尔比、pH、反应时间和温度等因素，得到亚微米多面体、微米棒、球形纳米粒子和纳米线等不同形貌的铜颗粒。随着抗坏血酸与前驱体盐摩尔比的增加和 pH 值的增加，形成的铜颗粒尺寸减小。在较短的反应时间内，得到了平均直径为 90 nm 的球形铜纳米颗粒。郭永清等<sup>[38]</sup>以抗坏血酸为还原剂，在含有 CTAB 的水溶液中还原得到 50~500 nm 粒径的高纯度亚微米铜粉，室温下 24 h 无氧化，并且通过改变 pH 值和反应时间等条件得到不同形状的亚微米铜颗粒。Hu 等<sup>[39]</sup>以  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  为还原剂，在水溶液体系中制备了自组装铜，合成的铜微观结构平均尺寸为 4  $\mu\text{m}$ ，在常温下自钝化 90 d 后仍具有较高的抗氧化性，作者提出了一种  $\text{Cu}_2\text{O}$  模板介导铜纳米晶的成核生长和 PVP 定向静电自组装的生长机制，图 2 为自组装铜结构的形成机制示意图。

Zhang 等<sup>[40]</sup>以  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  为还原剂，乙二醇作溶剂，反应 5 min 便合成了具有高纯度和抗氧化性能的单分散铜纳米颗粒，制备的亚微米铜粉粒径为  $(135 \pm 30)$  nm，即使在常温下保存 30 d 也不会发生明显氧化。在进一步改进后的反应体系中<sup>[41]</sup>，在不加入保护剂的条件下，通过调节反应物的用量和反应温度在乙二醇溶剂中制备得到 50~500 nm 不同尺寸的铜纳米颗粒，在普通大气环境中保存 30 d 后仍具有较强的抗氧化性。Alexander 等<sup>[42]</sup>以  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  作为还原剂，在回流水浴条件下合成了含铜纳米

复合材料。得到了收率为 83%~85%，铜含量在 1.8%~12.3%（质量分数）之间，粒径为 2~20 nm 的球形铜纳米颗粒。Xiong 等<sup>[43]</sup>以  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  作还原剂和保护剂防止铜纳米颗粒的聚集，不添加其他聚合物分散剂避免有机残留物对产品性能的任何不利影响。纳米铜颗粒的平均粒径在  $(34 \pm 0.14)$  nm 到  $(1.87 \pm 0.35)$  nm 之间，粒径分布窄，形状均匀，制备的纳米铜分散剂非常稳定，即使在储存 2 个月后也没有任何沉降迹象。

Yokoyam 等<sup>[44]</sup>以  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  为还原剂，通过改变反应条件制备得到了平均粒径在 60~80 nm 的类球形纳米铜颗粒，制备了紧密包裹的铜纳米粒子薄膜，获得了良好的烧结性能和较低的电阻率。除了使用柠檬酸钠作络合剂外，还利用 PVP 的空间位阻效应作保护剂制备了其它形貌的纳米铜粉。之后 Yokoyama 等<sup>[45]</sup>加入 NaCl，利用  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  的还原作用将铜-氯络合物合成了铜纳米线，表面分析表明，Cl 离子和 PVP 分子共同覆盖 Cu(100)晶面，导致铜纳米线沿[110]方向各向异性生长，并验证了溶解氧（DO）的存在是影响铜纳米线长径比的主要因素，铜纳米线形成机制示意图如图 3 所示。在此基础上，Yokoyama<sup>[46]</sup>使用 PVP K60、K90 和 K120 作保护剂，NaCl 用作添加剂，合成了产率从 99.5%的线长达到  $(33 \pm 11)$   $\mu\text{m}$ 、直径为  $(128 \pm 40)$  nm 的铜纳米线，并经羧基酸处理后将表面的 PVP 和氧化物完全去除，制备得到了性能良好的导电膜。

抗坏血酸作为一种相对温和且无污染的还原剂被研究人员广泛使用，适中的还原速率保证了其具有较强的可控性，可在纳米至微米尺度有效调控粒径，通过添加不同的保护剂和添加剂还可获取特定的形貌，并且抗坏

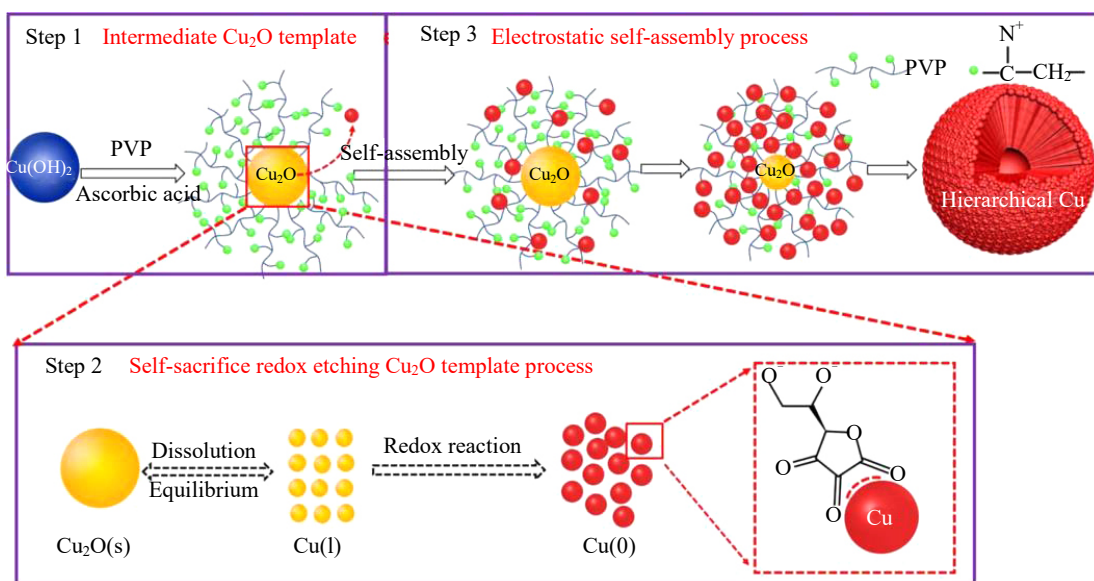


图 2 自组装铜结构的形成机制示意图

Fig.2 Schematic diagram of formation mechanism of self-assembled copper structure<sup>[39]</sup>

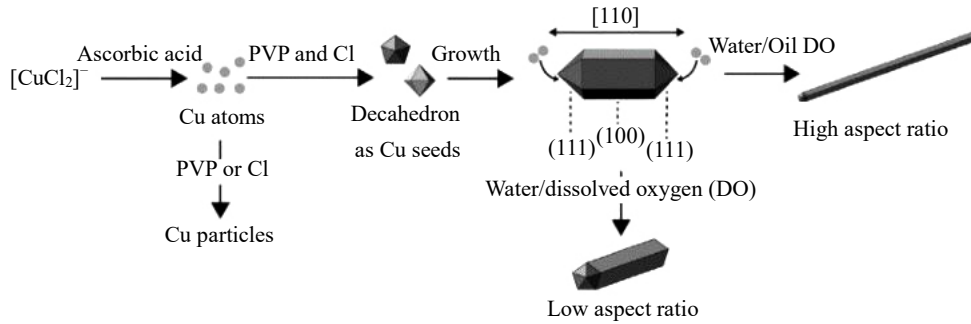


图 3 铜纳米线形成机制示意图

Fig.3 Schematic diagram of formation mechanism of copper nanowires<sup>[45]</sup>

血酸自身的抗氧化特性使其在制备微纳米铜粉过程中能够有效抑制铜粉的进一步氧化。

### 1.2 铜源

在微纳米铜粉的生长过程中，完全溶解的铜源（如  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{CuSO}_4$  或  $\text{CuCl}_2$ ）将在溶液中以二价铜离子的形式存在，加入过量的还原剂后，它们很容易被还原形成极小尺寸的胶体颗粒，此外有研究人员使用微溶性铜源制备微纳米铜粉颗粒。

Zhang 等<sup>[47]</sup>以  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ 、 $\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  为不同的铜源， $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  为还原剂，乙二醇作溶剂合成铜颗粒，之后直接浓缩反应液，得到铜浆。该方法省去了传统制备工艺中颗粒的分离、纯化、再分散步骤，避免了微/亚微米铜材料与空气的接触，从而有效地防止氧化和团聚的发生。图 4 为 4 个铜源的颗粒形态和尺寸分布。Wang 等<sup>[48]</sup>以  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  为铜源不添加有机改性剂制备了不同平均粒径为 61~139 nm 的铜纳米颗粒。王鸿显等<sup>[49]</sup>在甘油还原体系

中以  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{CuO}$  和  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  为铜源，制备得到纯度为 99% 以上的 50 nm 球形铜粉。Yang 等<sup>[50]</sup>以  $\text{CuO}$  为铜源，一步大规模合成产率为 91.36% 的粒径为 80 nm 的扁圆形铜纳米颗粒。

使用微溶性铜源（如  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 、 $\text{CuO}$  或  $\text{Cu}_2\text{O}$ ）可以在溶液中逐步释放铜离子，少量铜核有足够的时间和合适的环境缓慢生长，更有利于控制还原过程中铜颗粒的形核和生长，然而制备得到的微纳米铜粉的粒度、形貌及纯度（还原程度）与铜源的物性高度相关，铜源粒度过大导致内部还原不彻底且还原速率较慢，此外其成本较可溶性铜盐更高，不利于大批量制备。

### 1.3 保护剂

液相还原法可以在较短时间内生成大量的微纳米铜粒子，但存在纳米颗粒的生成速度较快难以控制的不足，且新生成的微纳米铜粒子具有较高的表面能，极易发生团聚，此外铜的高活性使其暴露在空气中会迅速氧化。因此如何在微纳米铜制备及后处理过程中减少团聚和增

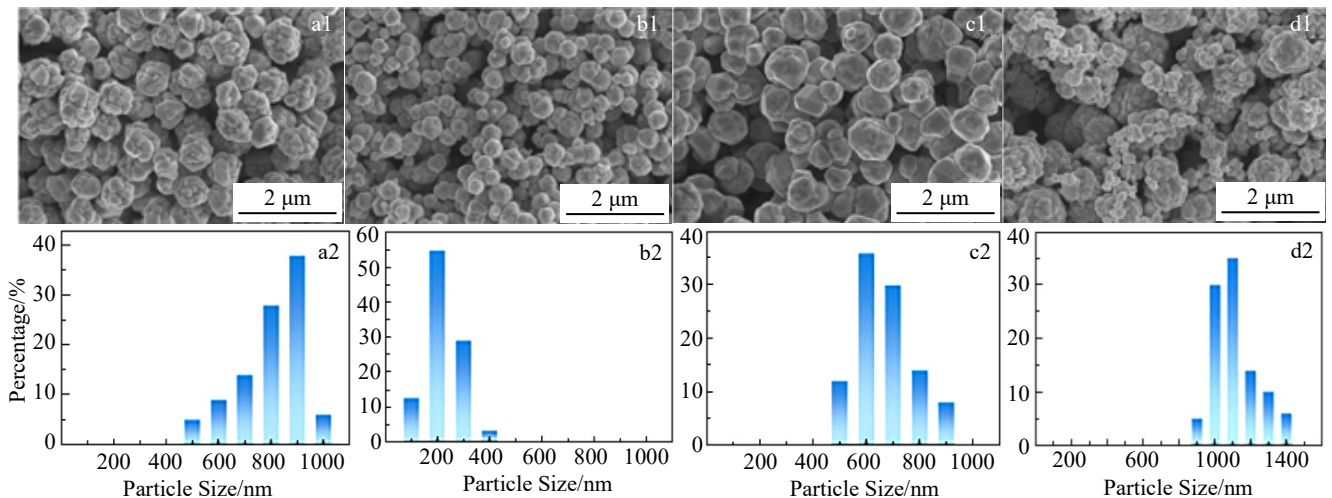


图 4 不同铜源制备的铜纳米颗粒的 SEM 形貌和粒径分布

Fig.4 SEM morphologies (a1-d1) and particle size distributions (a2-d2) of copper nanoparticles prepared from different copper sources<sup>[47]</sup>:

(a1, a2)  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , (b1, b2)  $\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ , (c1, c2)  $\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , and (d1, d2)  $\text{Cu}(\text{OH})_2$

强抗氧化能力是研究的重点，常常需要加入一定量的保护剂或分散剂来降低微纳米铜颗粒的表面活性，防止团聚和氧化。在铜粉制备过程中常用的保护剂类型有表面活性剂、高分子聚合物和有机小分子等。

### 1.3.1 表面活性剂

在合成纳米金属颗粒时，常用一些表面活性剂作为保护剂，以防止金属颗粒的长大和聚集。通常情况下，表面活性剂由 2 种截然不同极性的基团组成：一种基团具有极强的亲油性，而另外一种则具有相反的极性，即具有极强的亲水性。根据其在水溶液中亲水基的带电性质，将表面活性剂分为阴离子型（如十二烷基硫酸钠（SDS）、十二烷基苯磺酸钠（SDBS）、柠檬酸钠、硬脂酸盐、磷酸酯盐等）、阳离子型（如十六烷基三甲基溴化铵、十二烷基三甲基氯化铵、氯化十八烷基、二甲基苄基铵等）、两性离子型（甜菜碱型、氨基酸型、咪唑啉型等）及非离子型（山梨醇、吐温类、Span 类等）。

林荣会等<sup>[51]</sup>以 SDS 和 PVP 为保护剂，硼氢化钾和甲醛作双还原剂制备了铜纳米粒子。结果显示，反应产物为单质铜粒子，形貌呈球形，粒径主要分布在 15~40 nm，SDS 和 PVP 配合使用，可产生协同作用，有效防止纳米铜粒子团聚。Wang 等<sup>[52]</sup>以 CTAB 为保护剂合成了铜纳米颗粒并解决了在大气中易氧化的问题。Arquilliere 等<sup>[53]</sup>以有机铜为铜源，咪唑类化合物为保护剂，在还原性气体氛围下进行反应，得到平均粒径 5 nm 的分散性好的纳米铜颗粒，且保持长时间不被氧化。张锡凤等<sup>[54]</sup>通过加入不同保护剂，进行了粒径、形貌可控的纯铜纳米粒子的合成。探讨了单一保护剂（吐温系列（Tween-20、Tween-40 和 Tween-80）和十二烷基硫酸钠（SDS））和复配保护剂（SDS+Tween-20、SDS+Tween-40 和 SDS+Tween-80）的影响作用，并初步解释了保护剂的作用机制，将其归纳为静电效应和位阻效应。

传统的胶体和表面化学原理认为，反应初期形成的细小的晶核具有极高的表面能，可通过范德华力将表面活性剂吸附在其表面。加入表面活性剂后，利用表面活性剂在铜颗粒表面上的吸附作用和静电吸引，在纳米颗

粒间形成一层具有一定厚度的有机膜，防止了纳米颗粒与颗粒之间的直接接触，增大了纳米颗粒间的作用距离，钝化纳米铜颗粒表面的活性原子，有效地避免了化学键的形成，阻止了团聚体的产生。

### 1.3.2 高分子聚合物

这类保护剂一般具有非常高的分子量，通过扩大高分子吸附层的厚度，来增加空间位阻，使粒子分散开来。常用的高分子聚合物保护剂有聚乙烯吡咯烷酮（PVP）、聚乙烯醇（PVA）、聚乙二醇（PEG）、明胶、淀粉等。

Granata 等<sup>[55]</sup>以 PVP 作保护剂，在葡萄糖水溶液中合成了粒径在 30~200 nm 的铜纳米颗粒。PVP 的存在能够有效地防止纳米铜颗粒的团聚，增加颗粒的稳定性，得到粒径分布范围窄、分散性好、晶型较好的纳米铜粉。胡永栓等<sup>[56]</sup>同样以 PVP 为保护剂在同样的反应体系中室温下得到粒径在 160 nm 左右单分散性的亚微米铜粉颗粒，并探究了 PVP 的空间位阻效应。Tseng 等<sup>[57]</sup>以 PVA 作保护剂，在常温常压用电火花放电法成功制备得到 10 nm 的球形纳米铜粉，PVA 的添加有效提高了悬浮稳定性。Mohamed 等<sup>[58]</sup>以 PEG2000 和 PEG4000 作保护剂，次磷酸钠作还原剂，在乙二醇中成功制备出平均晶粒尺寸为 28 nm 的稳定性和分散性好的纯铜纳米粒子。探究了不同反应条件对铜纳米粒子的纯度、粒径和形貌的影响，重点研究了 PEG4000 对铜纳米颗粒的作用效果，并提出了次磷酸钠在 PEG4000 保护剂存在下合成的铜纳米颗粒机制如图 5 所示。Zhang 等<sup>[59]</sup>在明胶的保护下制得 25~50 nm 尺寸的纳米铜，并没有明显团聚。

高分子聚合物类的保护剂依靠它的分子链在溶液中充分伸展，形成一层具有一定厚度的吸附层，并产生空间位阻效应，有效地阻止颗粒间的团聚；此外此类保护剂具有静电斥力作用减小了颗粒的表面张力，从而提高纳米颗粒的界面稳定及分散性能。吸附在颗粒表面的聚合物分散剂吸附层越厚，则颗粒中心的间距就越大，分散体系就越稳定。

### 1.3.3 有机小分子

有机小分子一般通过配位等方式在微纳米铜粉颗粒生长过程中与特定结构的位点作用，降低其表面能，从

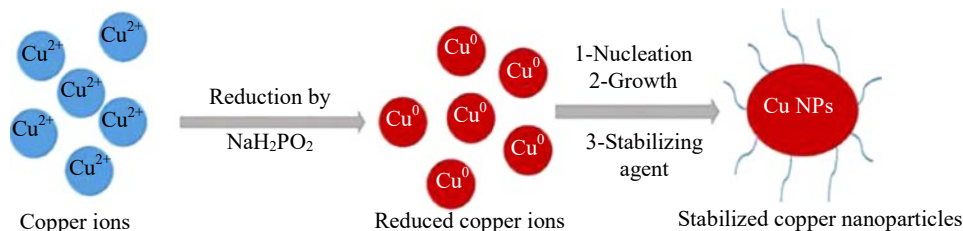


图 5 次磷酸钠在 PEG4000 保护剂存在下合成的铜纳米颗粒机制

Fig.5 Mechanism of copper nanoparticles synthesized by sodium hypophosphite in the presence of PEG4000 protector<sup>[58]</sup>

而实现微纳米铜颗粒尺寸、形貌和晶面的精确合成。常用作保护剂的有机小分子主要有硫醇、膦、羧酸、胺等化合物及其衍生物。

Kenneth 等<sup>[60]</sup>以将盐酸和 L-半胱氨酸 (L-Cys HCl) 溶于乙醇中, 在室温下以 Cu(II):半胱氨酸的摩尔比为 1:2、1:4 和 1:6 合成淡粉红色的铜(II)半胱氨酸配合物。研究发现铜与硫配体结合形成 Cu(II):Cys 配合物, 并揭示了不同摩尔比的 Cu(II):Cys 配合物的结构, 如图 6 所示。Sudipa 等<sup>[61]</sup>以半胱氨酸和十二硫醇分别为保护剂, NaBH<sub>4</sub> 作还原剂, 在甲苯溶液中合成了稳定、高分散的铜有机溶胶。铜有机溶胶与 L-半胱氨酸和十二硫醇的表面修饰是通过 Cu-S 的相互作用来完成的, 而不是由于溶剂极性和介电介质与羧酸基团的静电相互作用。

Li 等<sup>[62]</sup>以油酸 (C<sub>18</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub>, OA) 为保护剂, 水合肼作还原剂, 在甲苯中制备了尺寸约为 150 nm 的铜纳米颗粒, 油酸用于防止纳米颗粒氧化和团聚。Wen 等<sup>[63]</sup>以二乙醇胺 (C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, DEA) 作溶剂、保护剂和还原剂, 通过一种新颖的方法合成了经 DEA 修饰的铜纳米立方体, 得到的纳米颗粒分散良好且抗氧化, 在室温下暴露在空气中一年不会被氧化。

硫醇、膦、羧酸、胺等有机小分子一般通过官能团上某个原子的孤对电子与纳米铜颗粒表面金属原子之间的配位 (向金属原子提供电子对形成共价键) 而起到修饰稳定作用。有机分子与表面铜原子的配位也会改变表

面铜原子的电子结构, 调节不同种类反应底物和中间体在铜表面的吸附强弱。同时有机配体与铜原子配位也改变了表面原子周期性结构, 将连续排列铜原子分割成尺寸更小的活性位点, 从而影响不同反应基团在表面的吸附形式和反应过程, 改善铜纳米颗粒之间的分散性。此外小分子有机物一般可以在较低的温度下分解, 对导电性影响较小, 因此最新的研究倾向于选择具有还原性且沸点较低的小分子有机物。

#### 1.4 溶剂

溶剂的存在是液相还原的基础, 它提供了微纳米铜粉制备最基本的生长环境, 会影响铜原子在溶液中的扩散进而影响反应速率。目前在微纳米铜粉液相还原制备中使用较多的溶剂是水、无水乙醇和有机醇类, 溶剂种类对微纳米铜生长具有不同的调控作用。

魏明真等<sup>[64]</sup>以 CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O、NaOH、无水乙醇为原料, 在无水条件下通过乙醇还原氧化铜制得了形状均一、分散性较好的纳米铜颗粒; 在有水条件下通过乙醇还原氧化铜合成出了一维氧化亚铜纳米棒。在实验中还发现溶剂中水的加入量是影响乙醇还原性的主要因素, 并由此决定了最终产物的相组成。Park 等<sup>[65]</sup>以乙二醇为溶剂, 次亚磷酸钠为还原剂, 还原制备了平均粒径约为 45 nm 的纳米铜颗粒并表现出良好的抗氧化性。Curtis 等<sup>[66]</sup>在惰性气体保护下, 以水合肼为还原剂, 在乙腈溶剂中制备出纳米铜片。Yang 等<sup>[67]</sup>在乙醇中同样采用水合肼作为还原剂还原氧化铜, 获得的纳米铜颗粒为扁平状, 平均尺寸为 80 nm, 且具有良好的抗氧化性。迟聪聪等<sup>[68]</sup>选用丙三醇-去离子水二元溶剂体系, 通过控制二元溶剂的体积比, 得到粒径均一 (80±10 nm) 且分散性良好的纳米铜。

现有的研究表明, 在液相还原法合成微纳米铜粉过程中, 使用含氧量低的有机溶剂 (如无水乙醇、乙二醇等) 作为反应溶剂, 可以在一定程度上阻碍微纳米铜颗粒的氧化并获得形貌可控的微纳米铜粉。但是采用有机溶剂的问题就是在生产过程中难以清洗, 会增加后续低温烧结应用的难度, 且有机溶剂成本较高, 因此采用去离子水作为溶剂是更有利于产业化的方案。

#### 1.5 反应温度

反应温度是溶液热力学和结晶动力学的重要参数, 纳米粒子成核生长过程的过饱和度是通过温度变化产生的, 过程分析技术的应用之一就是采用温度控制的方法对纳米粒子的生长过程进行反馈控制。因此可以利用生长习性随温度的变化, 选择合适的反应温度以获得所需的微纳米铜颗粒。

杨海君等<sup>[69]</sup>以 CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O 为铜源, 水合肼为还原剂, PVP 为保护剂, CTAB 为分散剂制备纳米铜溶胶,

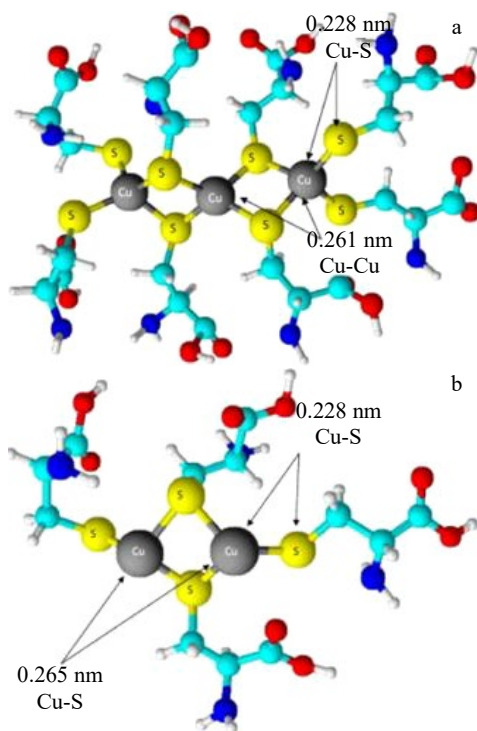


图6 Cu(II):Cys 为 1:2 和 1:4 的配合物结构

Fig.6 Coordination geometry with Cu (II): Cys of 1:2 (a) and 1:4 (b)<sup>[60]</sup>

通过单因素法考察了体系的反应温度对纳米铜溶胶合成的影响。研究发现,体系温度对晶核形成速度、晶体生长速度及纳米铜溶胶的稳定性等都有较大影响。温度太低,晶核形成速度和晶体生长速率很慢,形成的纳米铜粒径较大;温度太高,由于布朗运动的加剧,纳米铜颗粒之间的碰撞几率不断增大,易出现团聚现象,导致纳米铜颗粒的粒径过大或分布不均。曹晓国<sup>[70]</sup>和周全法<sup>[71]</sup>等也根据 Volmer 及 Weber 成核速率公式指出:在温度较低的情况下,扩散控制成核过程,随着温度的升高,成核速率的增长优于生长速率的增长,铜粉粒径呈下降趋势。超过一定温度后,成核速率由过饱和度控制,此时随着温度的升高,铜的过饱和度减小,生长速率占优势,粒径增大。因此,在化学还原法制备铜粉的过程中,应考虑铜粉的粒径、形貌以及反应效率,选择合适的反应温度。

### 1.6 pH 值

在氧化还原反应中,氧化和还原反应的电极电位决定了氧化还原反应的可行性和速率,进而影响着铜纳米颗粒的成核生长过程,电极电位又与溶液 pH 值高度相关。特别是在水溶液存在着大量的  $H^+$  和  $OH^-$ , 故溶液中的 pH 值对纳米粒子生长的影响十分显著。如果溶液 pH 值不合适,即便是其他生长条件合适,也生长不出所需尺寸的纳米铜颗粒。

Liu 等<sup>[72]</sup>以  $CuSO_4$  为铜源, PVP 作保护剂,  $C_6H_8O_6$  为还原剂,测定了抗坏血酸的氧化电位,以评价氧化还原反应的可行性。研究了溶液 pH 值和  $Cu_2O$  颗粒的平均尺寸对制备纳米铜的影响。结果表明 pH 值为 7 时铜颗粒最小;在 pH 值为 9 或 11 时,铜颗粒不能被制备出来。Yokoyama 等<sup>[73]</sup>以  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$  为铜源,  $C_6H_5Na_3O_7 \cdot 2H_2O$  作络合剂,  $C_6H_8O_6$  为还原剂,以 100% 的产率合成了纳米(约 100 nm)和微米(约 2  $\mu m$ )级别的铜颗粒。研究表明不同 pH 值的反应路径不同,分别在中性和碱性 pH 下合成了粒径分布较窄的铜微米颗粒和铜纳米颗粒。张萌等<sup>[74]</sup>以抗坏血酸为还原剂研究液相还原法制备微纳米铜粉过程中 pH 值对铜粉形貌和粒径的影响。结果表明:液相反应溶液体系的 pH 值对反应产物的物相及其形貌有决定性的影响;当 pH 值控制为 3~8 时,还原产物为纯铜相;当 pH 值为 9~12 时,产物是金属 Cu 与  $Cu_2O$  混合相;当 pH 值高于 13 时,还原产物为  $Cu_2O$  相。究其原因是由于一方面随着 pH 值升高,抗坏血酸的电位电势随之降低,使抗坏血酸的还原能力增强;另一方面,在强碱性溶液中,其进一步水解为二酮古洛糖酸,从而导致抗坏血酸还原能力降低。因此,最终导致抗坏血酸的还原能力减弱,随着 pH 值的升高抗坏血酸只能将  $Cu^{2+}$  还原为  $Cu_2O$ 。此外 pH 值会影响溶液溶解

度,使溶液中离子平衡发生变化,进而影响反应速率。

溶液 pH 值对纳米粒子生长的影响是相当复杂的,针对不同的反应体系影响也有所不同,且随着反应的进行,溶液 pH 值也会发生变化使反应进程产生偏差。因此应针对不同的反应体系对溶液 pH 值进行选择调控。

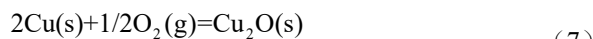
图 7 为通过调控不同工艺参数制备得到的典型纳米铜形貌,发现通过液相还原法在简单的工艺下便可获得诸如球状、类球状、棒状、线状、片状、多面体状等多形貌和不同粒度尺寸的纳米铜颗粒,满足多样化的需求。进一步将综述得到不同调控因素(还原剂、铜源、保护剂、溶剂、反应温度、pH 值)下纳米铜形貌粒度对比(表 1)发现,目前的研究更偏向于在水系溶剂下采用抗坏血酸为还原剂,铜源基本以可溶性较好的铜盐为主,利用不同的保护剂通过调节反应温度以及 pH 值来控制成核长大过程,进而达到调控粒度和形貌的目的。研究集中于粒度在 100 nm 以下的纳米铜粒子和 4  $\mu m$  以下的亚微米及微米粉末颗粒制备和性能,形貌以球形和类球形为主,这主要与其应用背景相关联。液相还原法所遵循的氧化还原原理和成核长大机制是微纳米铜粉形性调控的基础,在实际制备过程中要根据应用需求和性能要求选择性调控反应参数,以获得尺寸均匀、形貌一致、分散性好、抗氧化性能强的微纳米铜粉为目标。

## 2 微纳米铜粉抗氧化研究现状

金属铜可在有氧环境或者某些特殊的化学环境中氧化为  $Cu_2O$  和  $CuO$ , 从而影响使用性能。而对于具有更大比表面积、更强表面活性的铜纳米颗粒来说,氧化现象就更为常见,因此如何防止微纳米铜粉在空气中氧化具有重要研究意义。

### 2.1 微纳米铜粉抗氧化机制

铜为较为活泼金属,在空气中逐渐发生氧化,视铜粉粒径的不同其氧化速率不同,粒径越小,氧化越快,纳米铜粉尤甚之。从热力学上分析铜在空气中的氧化方程式如式(7)、(8)所示:



$$\Delta G^0_{Cu_2O} = -146.36(kJ/mol)$$



$$\Delta G^0_{CuO} = -127.19(kJ/mol)$$

$Cu_2O$  和  $CuO$  的标准自由焓都为负值,能自发向右进行,在常温下进行得慢,但当温度在 200  $^{\circ}C$  后氧化加剧。当生成的  $CuO$  暴露在潮湿的大气中时,其氧化更为严重生成碱式碳酸铜即孔雀石。反应方程式如式(9)及(10)所示:





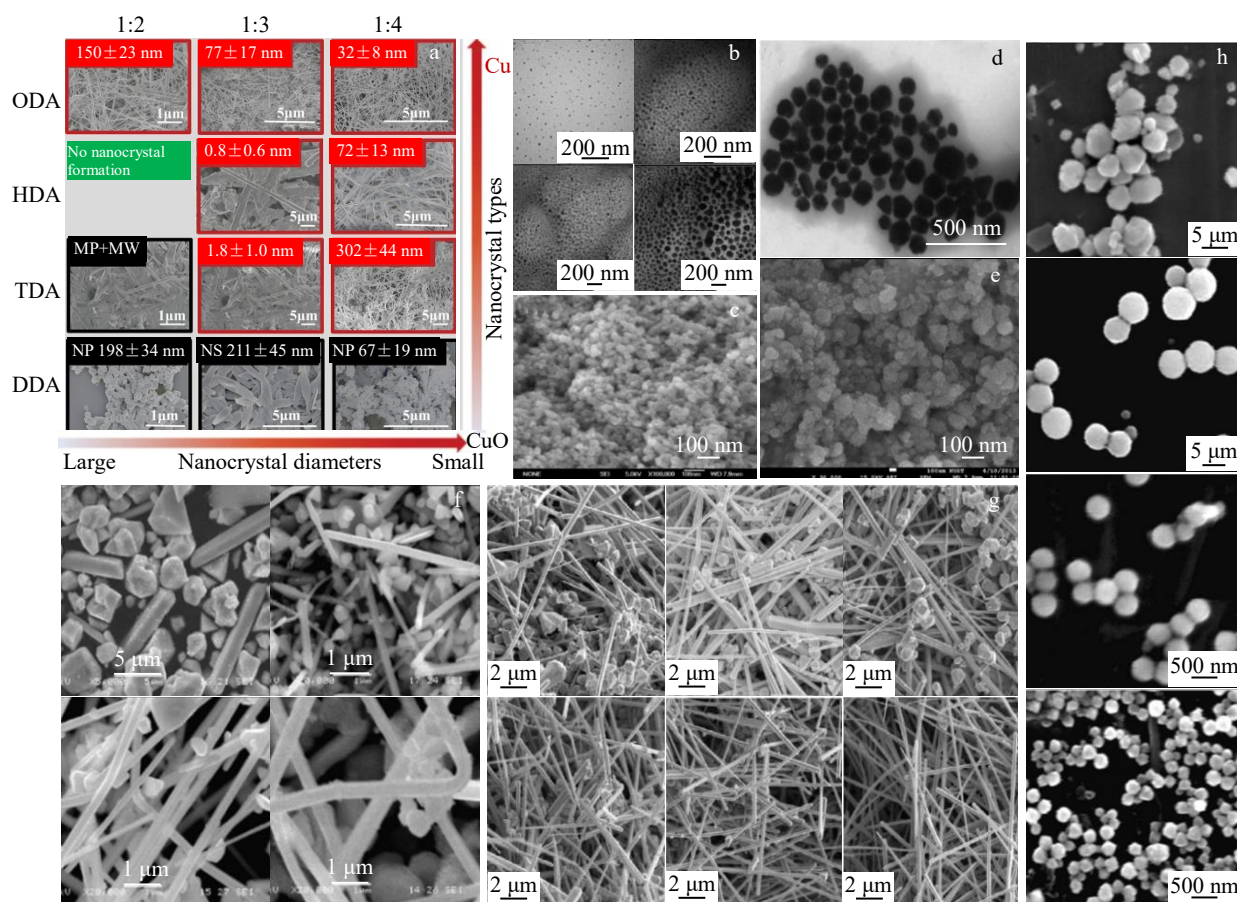


图 7 调控不同工艺制备得到的典型纳米铜形貌

Fig.7 Morphologies of typical copper nanoparticles prepared by different processes: (a) glucose-alkylamine modulation of copper nanowires<sup>[17]</sup>; (b) formaldehyde reduction for the preparation of copper nanoparticles<sup>[18]</sup>; (c) sodium hypophosphite reduction for the preparation of spherical nanoparticles<sup>[22]</sup>; (d) sodium borohydride reduction for the preparation of spherical nanoparticles<sup>[29]</sup>; (e) hydrazine hydrate reduction for the preparation of spherical-like nanoparticles<sup>[36]</sup>; (f) ascorbic acid reduction for the preparation of copper nanoparticles with different shapes and morphologies<sup>[37]</sup>; (g) addition of NaCl modulation for the preparation of copper nanowires<sup>[45]</sup>; (h) different pH values modulation for the preparation of copper nanoparticles with different size and morphologies<sup>[72]</sup>

表 1 不同工艺参数制备纳米铜形貌粒度对比

Table 1 Comparison of particle size and morphology of copper nanoparticles prepared by different process parameters

Reducing agent	Copper source	Protective agent	Fluid	Appearance	Particle	Ref.
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>	CuSO <sub>4</sub>		NaOH, KOH aqueous solution	Spherical-like	48 nm	[13]
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>	CuSO <sub>4</sub>		NaOH aqueous solution	Spherical	30-80 nm	[14]
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>	(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> Cu·H <sub>2</sub> O	L-Cys	Aqueous solution	Spherical	40 nm	[15]
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>	CuCl <sub>2</sub>	HAD, Gly	Aqueous solution	Nanowire	150 nm in diameter, a few millimeters to less than 100 μm long	[16]
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>	CuCl <sub>2</sub>	Alkylamine	Aqueous solution	Nanowire	Diameter tens to hundreds of nanometers, aspect ratio>1500	[17]

HCHO	CuSO <sub>4</sub>	EDTA	Aqueous solution	Spherical	14-85 nm	[18]
HCHO	CuSO <sub>4</sub>	PVP	NaOH aqueous solution	Needlelike	Diameter of 10 nm, length of 30-70 nm	[19]
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> +HCHO	CuSO <sub>4</sub>		NaOH aqueous solution	Anomalous	20-400 nm	[20]
NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub>	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	OP	Aqueous solution	Spherical	30-50 nm	[21]
NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub>	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	OA, EDTA	Aqueous solution	Spherical	20-40 nm	[22]
NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub>	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	PVP	Glycol	Spherical	30-65 nm	[23]
NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub>	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	PVP, CTAB	Diethylene glycol	Spherical	10-80 nm	[24]
NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub>	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	PVA	Aqueous solution	Spherical-like	100-600 nm	[25]
KBH <sub>4</sub>	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	EDTA, PVP	KOH aqueous solution	Spherical-like	30-50 nm	[27]
NaBH <sub>4</sub>	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	CTAB, C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> S	Decanethiol benzene solution	Spherical	2-20 nm	[28]
NaBH <sub>4</sub>	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	PVP, VC	H <sub>2</sub> O	Spherical	10 nm	[29]
			Glycol	Spherical	22 nm	
NaBH <sub>4</sub>	CuCl <sub>2</sub>		C <sub>8</sub> H <sub>15</sub> N <sub>2</sub> BF <sub>4</sub>	Spherical	2-3 nm	[30]
N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	CTAB, PVP	Aqueous solution	Spherical	10 nm	[31]
N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	CTAB, PVP	Ammonia aqueous solution	Spherical	20 nm	[32]
N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	Phenyl ether	PEG aqueous solution	Spherical	14-18 nm	[34]
N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	Gelatin, VC	NaOH aqueous solution	Spherical	4.21±0.95 nm	[35]
N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	Acacia	Aqueous solution	Spherical	3-9 nm	[36]
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub>	CuSO <sub>4</sub>	CTAB	NaOH aqueous solution	Polyhedra, micron rods, spheres, nanowires	90 nm	[37]
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub>	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	CTAB	NaOH aqueous solution	Different morphologies	50-500 nm	[38]
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub>	Cu(OH) <sub>2</sub>	PVP	Aqueous solution	Spherical-like	4 μm	[39]
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub>	Cu(OH) <sub>2</sub>	PEG-2000	Glycol	Spherical-like	135±30 nm	[40]
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub>	Cu(OH) <sub>2</sub>	PEG	Diethylene glycol	Spherical-like	50-500 nm	[41]
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub>	Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	Poly(N-vinyl imidazole)	Aqueous solution	Spherical	2-20 nm	[42]
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub>	CuCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O		Aqueous solution	Spherical-like	(1.34±0.14)-(1.87±0.35) nm	[43]
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub>	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Na <sub>3</sub> O <sub>7</sub> ·2H <sub>2</sub> O	NaOH aqueous solution	Spherical-like	60-80 nm	[44]
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub>	CuCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	PVP, NaCl	NaOH aqueous solution	Spherical-like, nanowire	Length of (36±17) nm, diameter of (124±27) nm	[45]
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub>	CuCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	PVP K60, K90, K120, NaCl	NaOH aqueous solution	Nanowire	Length of (33±11) μm, diameter of (128±40) nm	[46]

C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub>	Cu(HCOO) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O, Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O, Cu(OH) <sub>2</sub> Cu(C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>		Glycol	Spherical-like	(900±40) nm, (200±30) nm, (680±50) nm, 100 nm	[47]
Glycerol	Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> , CuO, Cu(OH) <sub>2</sub>	PVP	Glycerol	Spherical	50 nm	[49]
N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	CuO	PVP K30	Ethanol	Flaky	80 nm	[50]
KBH <sub>4</sub> +HCHO	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	EDTA, SDS, PVP	Aqueous solution	Spherical	15-40 nm	[51]
Reducing gas	Organic Copper	Imidazole compounds	Imidazole compounds	Spherical	5 nm	[53]
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub>	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	Tween-20, Tween-40, Tween-80, SDS, SDS+Tween-20, SDS+Tween-40, SDS+Tween-80	Aqueous solution	Spherical-like	<20 nm	[54]
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub>	CuCl <sub>2</sub>	PVP	Aqueous solution	Polytope	5 nm	[55]
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub>	Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	PVP	Glycol	Irregularly	160 nm	
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub>	CuCl <sub>2</sub>	PVP	Aqueous solution	Spherical	160 nm	[56]
NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub>	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	PEG2000, PEG4000	Glycol	Spherical	28 nm	[58]
N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	Gelatin	Aqueous solution	Spherical	25-50 nm	[59]
	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	L-Cys HCl	Ethanol			[60]
N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> Cu·H <sub>2</sub> O	L-Cys, dodecyl mercaptan	Methylbenzene	Spherical	(11.5±0.5) nm	[61]
N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> Cu·H <sub>2</sub> O	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub> (OA)	Methylbenzene	Spherical-like	150 nm	[62]
C <sub>4</sub> HNO <sub>2</sub>	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	C <sub>4</sub> HNO <sub>2</sub>	C <sub>4</sub> HNO <sub>2</sub>	Cube	(15±5) nm	[63]
NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub>	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	PVP	Glycol	Spherical	45 nm	[65]
N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	Cu(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	PVP	Acetonitrile	Flaky		[66]
N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	CuO	PVP K30	Ethanol	Flaky	80 nm	[67]
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub>	CuCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	PVP	Glycerol	Spherical	(80±10) nm	[68]
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub>	CuSO <sub>4</sub>	PVP	NaOH aqueous solution	Irregularly	300 nm-5 μm	[72]
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub>	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Na <sub>3</sub> O <sub>7</sub> ·2H <sub>2</sub> O	NaOH aqueous solution	Spherical-like	~100 nm, ~2 μm	[73]

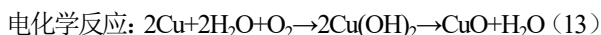
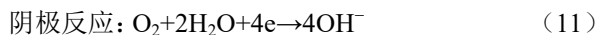


铜在空气中氧化后生成一层致密的氧化膜, 氧化的继续进行与否取决于界面反应和传质 2 个过程 (包括金属内元素的传质, 反应物透过膜层的传质过程, 较为复杂)。经部分氧化的铜粉, 其表面有一层铜氧化物膜, 由热效应和界面效应等影响, 颗粒表面形成了轴向的孔道, 逐渐向内侵蚀氧化, 最终将大颗粒的铜分解形成粒径更小的氧化铜黑色产物。此外由于微纳米铜粉表面活性高, 比表面积大, 极易吸附大气中的水和氧, 而正是水和氧是引起大气腐蚀的主要因素, 温度和湿度是

引起铜粉氧化的重要原因。按照大气腐蚀原理, 铜粉在干燥环境和潮湿环境中的氧化机制有所不同<sup>[75]</sup>。

在干燥环境中, 由于铜粉表面没有水膜存在, 氧化仅由于吸附氧导致, 按纯粹的化学作用历程进行, 铜粉表面氧化较为缓慢。铜粉氧化首先是在表面生成薄层氧化物膜 (Cu<sub>2</sub>O), 氧原子扩散通过此氧化物膜与膜内铜原子继续反应, 氧化物膜内层形成 Cu<sub>2</sub>O, 外层形成 CuO, 并随反应进行氧化物膜增厚。铜表面上氧化物膜厚度与时间的关系, 在氧化物膜较薄时, 呈直线关系, 在氧化物膜较厚时, 转化为抛物线关系。

在潮湿的自然环境下（相对湿度 50%~100%），铜粉表面可吸附水形成 10 nm~1 μm 的薄水膜，这种情况下的氧化属于潮湿的大气腐蚀，这时铜粉氧化速度迅速加快。因为在这种情况下，铜粉表面高低不平，表层水膜内氧含量不同，在水膜较厚处中，氧气浓度较低，作为阳极；而在水膜较薄处氧气浓度高，是阴极，形成浓差极化发生电化学腐蚀，具体反应过程如式（11）~式（13）所示：



因此，在铜粉表面形成一层保护膜而与水与氧隔开是铜粉抗氧化的关键。此外铜纳米晶体的(110)和(100)晶面很容易吸附氧元素而发生重构，从而在(110)和(100)晶面形成 Cu<sub>2</sub>O 纳米颗粒，进而形成致密的 Cu<sub>2</sub>O 氧化层，该氧化层虽然能降低氧化速率，但不能完全阻止纳米结构进一步氧化<sup>[76]</sup>。同时铜粉表面的粗糙台阶是吸附氧在表面阶梯上生长的主要来源，抗氧化性要求避免表面台阶边缘，在这方面，紧密排列的 Cu(111)表面优于其他 Cu 晶面<sup>[77]</sup>。因此，制备高结晶度的铜粉是提高铜粉抗氧化性的重要措施之一，因为铜原子在晶格中排列越规范，缺陷越少，其自由能就越低，化学活性越小。

## 2.2 微纳米铜粉抗氧化方法

目前大多数研究人员研究铜粉的氧化，所使用的是以 Mott-Cabrera 理论为基础的粒子氧化模型<sup>[78]</sup>。通过粒子氧化模型，发现控制氧化膜的生长可以有效地防止粒子被氧化的进程，于是人们提出包覆技术来控制氧化膜的生长，同时提高铜粉的结晶度。目前针对铜的抗氧化问题，解决的策略主要有以下 3 类：

### 2.2.1 表面包覆处理

表面包覆是在微纳米铜粉表面形成一层较稳定的高致密，低气孔率的保护性薄膜，一般以有机聚合物、无机材料或金属材料等作为保护层，降低微纳米铜粉表面被氧化的速度，可以有效地阻止微纳米铜材料的氧化。

有机聚合物不易与氧气发生反应，作为包覆层把微纳米铜粉与氧气隔离开，使微纳米铜粉不再与氧气接触并发生反应。常用作铜粉抗氧化的有机物有缓蚀剂（咪唑类化合物、肥皂液、油酸、明胶）、偶联剂（硅烷偶联剂和钛酸酯偶联剂）和还原剂（甲酸、乳酸、柠檬酸、抗坏血酸）等。苯并三氮唑（BTA）作为一种在铜粉抗氧化处理方面的应用最为广泛的缓蚀剂，由于其与铜粉外表层（无论该铜粉外表层是否洁净或者覆盖有氧化膜）具有很强的结合力，可以形成一层紧密的 BTA 吸附膜，此外该吸附膜对腐蚀性较强的二氧化硫和硫化氢都有一定化学惰性，有够有效地防止铜粉氧化。谭宁等<sup>[79]</sup>采用

添加一定量咪唑类缓蚀剂以提高铜粉抗氧化能力，通过 XRD 对放置 100 d 后的铜粉进行分析，没有发现明显的氧化物，表现出良好的抗氧化能力。采用缓蚀剂处理工艺简单，对常温下铜粉的抗氧化性能有较好效果，但不适合高温下的抗氧化。使用偶联剂包覆铜粉的研究也较多，它是一种表面处理剂，带有 2 个基团，一端可以和无机金属材料表面以化学键合、化学吸附及表面覆盖的方式结合，另一端可与有机物发生交联反应，生成强有力的化学键，从而使无机物与有机物成为一个有机结合的整体<sup>[80]</sup>。在一定温度下性能稳定，可以有效隔绝氧气与铜粉接触，使铜粉具有良好的抗氧化性。还原剂处理主要是将铜粉表面氧化物（如 CuO、Cu<sub>2</sub>O 等）还原为单质 Cu，同时在还原作用下可对铜粉进一步实施保护，预防其再次发生氧化反应。一般是在铜粉制备过程中就添加还原剂，这样无需后续处理，操作相对简单，但还原剂在表面保护方面的作用较弱。因此早期的研究主要采用聚乙烯吡咯烷酮（PVP）、聚乙二醇（PEG）等大分子有机物，然而这些稳定剂的挥发或分解温度一般大于 250 °C，不利于降低烧结温度。因此最新的研究倾向于选择具有还原性且沸点较低的小分子有机物。韩国延世大学 Kim 团队<sup>[81]</sup>提出了一种简单的合成甲酸铜包覆非氧化性纳米铜的方法。在预先制备的核壳粒子上注入甲酸，通过表面反应生成核壳纳米粒子，如图 8 所示。直径为 77 nm 的铜颗粒被 5 nm 厚的甲酸铜层保形包围，生成的甲酸铜可在铜表面形成一种抗氧化的核壳结构，这种核壳结构的纳米铜在 150 °C 下可以有效地防止氧化。

无机材料和金属材料可以在一定程度上解决微纳米铜粉的抗氧化问题，常用的抗氧化手段为碳包铜以及银包铜处理方法。碳包铜是一种在纳米铜粉表层包覆性质相对稳定的碳层的技术，从而使纳米铜粉可以不受环境的影响而发生物理化学变化。李丽萍<sup>[82]</sup>以碳粉和铜粉为原料，采用碳弧法制备 4 种碳包覆纳米铜粒子，结果表

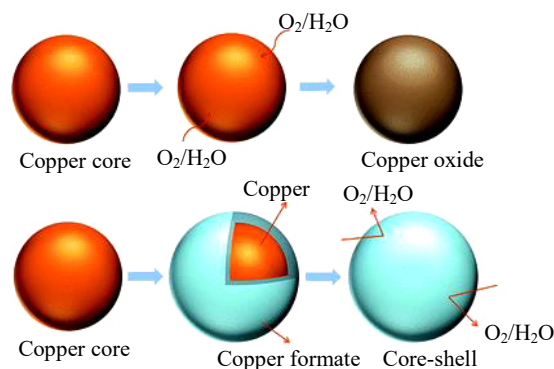


图 8 铜-甲酸铜核-壳颗粒示意图

Fig.8 Schematic diagram of copper formate copper core shell particles<sup>[81]</sup>

明：碳包覆纳米铜粒子具有典型的核壳型结构，内核为面心立方的金属铜，外壳为石墨碳层，外面的碳层能有效阻止内核的纳米铜粒子的氧化，碳包覆纳米铜粒子比纯铜粉末表现出更好的抗氧化性能。宗平等<sup>[83]</sup>同样验证了碳包覆纳米铜的抗氧化性，受碳壳保护的商业纳米铜，暴露在空气中 120 d 仍未氧化。银是一种导电性绝佳的无机金属材料，所以它被经常被当做其它导电材料的包覆材料，以提升纳米铜抗氧化能力。但碳的存在一定程度上牺牲了铜的良好导电性导致其应用性能较差。王振杰等<sup>[84]</sup>采用化学置换法在铜粉表面多次包覆银及多次高温致密化处理，结果表明，铜粉表面的银包覆层致密性好、包覆完全，在 800 °C 以下的抗氧化性能良好。Ji 等人<sup>[85]</sup>制备的 Cu-Ag 核壳结构的纳米铜浆料在大气中保持 30 d 以上没有观察到氧化现象。但该方式由于银的引入成本有所提高。

通过包覆处理在微纳米铜粉表面形成一层较为稳定的高致密、低孔隙的薄膜，防止了表层铜原子和空气的直接接触，减少了微纳米铜粉氧化所需的氧来源，使氧原子扩散的速度减慢，无法有效形成表层氧化物 (Cu<sub>2</sub>O、CuO)，防止了微纳米铜粉的氧化。

2.2.2 表面晶面重构

针对铜粉表面不同晶面结构对抗氧化性能的提升也有研究。Peng 等人<sup>[86]</sup>通过原子分辨的扫描隧道显微镜 (STM) 和原子力显微镜 (AFM) 表征手段，揭示了在

甲酸钠的作用下 Cu 表面被深度重构为 Cu(110)，并形成致密的甲酸铜二聚体与 O<sup>2</sup> 共同构成分子钝化层，这种独特的表面配位结构能有效阻碍氧的吸附和活化，但又不影响铜的本征导电和导热性质，如图 9 所示。这项研究表明甲酸根稳定剂在纳米铜表面的配位具有强烈的晶面选择性，并且通过选择性合成或重构出配位优势晶面，可数量级地提升稳定剂效能。韩国国立釜山大学 Kim 等<sup>[87]</sup>通过原位观察表明，氧化涉及阶梯式表面由于铜吸附原子从阶梯上脱离并在阶梯上扩散，使得 Cu<sub>2</sub>O 在平面上生长，解释了单晶铜比多晶铜更抗氧化的原因，并发现紧密堆积的 Cu(111) 表面优于其他 Cu 表面。

晶面重构技术主要利用铜原子形成的不同晶面的能量差异和结晶度差异，较低的表面能量所具有的较低活性可降低与氧原子结合的概率，较高的结晶度所拥有的铜原子排列高规则紧密性和低缺陷使氧原子难以侵蚀，进而显著降低了被氧化的速率。

2.2.3 表面转化处理

表面转化处理是指用物理化学方法处理铜粉表面，使铜粉本身组成结构发生变化，从而使性能得到改变，常见的有钝化<sup>[88-90]</sup>和磷化<sup>[91-93]</sup>。铜粉钝化处理一般是利用钝化剂或抗氧化剂，使表面变为不活泼态，从而起到保护、防氧化的作用。温传庚等<sup>[90]</sup>用正丁醇钝化后的纳米铜粉保存在空气中无氧化。磷化处理是指金属表面与含磷酸盐的酸性溶液接触，发生化学反应而在金属表面生

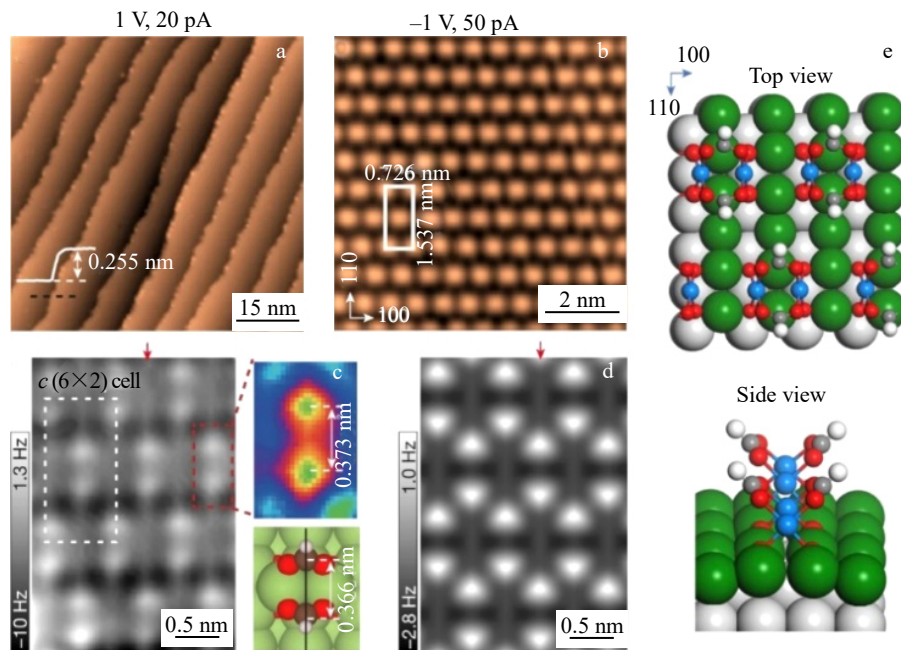


图 9 甲酸根诱导超薄配位钝化层结构模型

Fig.9 Structural models of ultra-thin coordination passivation layer induced by formate<sup>[86]</sup>: (a) STM topography of the formate-treated Cu foil; (b) zoom-in STM image; (c) high-resolution constant-height AFM image; (d) simulated AFM image based on the DFT structure; (e) dehydrated structure model of Cu(110) passivated by dinuclear Cu(ii)-formate motifs

成稳定的不溶性无机化合物膜层的一种表面的化学处理方法,在一定程度上可以防止铜粉被氧化。刘志杰等<sup>[91]</sup>采用磷化处理在超细铜粉的表面沉积一层磷酸盐薄膜,使粒径为 50 nm 的纳米铜粉在空气中长时间稳定存在。根据热重曲线发现,其氧化温度远高于未经处理的纳米铜粉的氧化温度,即磷化处理的纳米铜粉的抗氧化性能得到提升。宋爽等<sup>[93]</sup>以氧化锌、磷酸、硝酸配制磷化液,通过单因素试验进行铜粉磷化工艺优选,经磷化处理后的铜粉在 150 °C 时抗氧化性得到较大改善,在 300~400 °C 之间的抗氧化能力明显提高。采用表面转化处理技术可以提高铜粉的耐腐蚀和抗氧化等性能,但用该技术处理后铜粉的导电性可能会受到影响,且这些方法具有生产工艺复杂,衍生出络合污染物等缺点,因此使用该技术处理后的铜粉应用在电子材料上不占优势。

表面转化处理作用机制同样是在微纳米铜粉表面形成一层薄膜以隔绝氧气,进而阻碍氧化。与表面包覆处理的不同之处在于表层薄膜形成的作用方式不同,表面转化处理依靠钝化或磷化处理使表层铜原子与处理液发生显著的化学反应以形成独立相存在的不易被氧化的化合物薄膜,延缓表面铜的氧化。

针对抗氧化处理的 3 种解决策略,虽然处理方式有所不同,但核心思路均是在微纳米铜粉表面形成薄膜或致密化以阻碍氧气和水的侵入,进而减缓氧化速率。此外这些技术都只是单一的考虑铜粉的抗氧化性,对铜粉抗氧化处理后的应用性能特别是导电导热性的关联性研究不够深入。其中表面晶格重构和表面转化处理技术工艺复杂且应用性不强,不具有普遍性;无机材料和金属材料表面包覆成本较高且会引入有害杂质。有机材料包覆特别是小分子还原性保护剂操作简便,可以保证在一段时间内不被氧化,在较低温度下便可以热分解不影响其烧结性能。因此,这方面将是以后铜粉抗氧化研究的一个重要方向。而且目前的铜粉表面处理主要从工艺方面进行研究,至于表面改性剂与铜粉的作用机制、铜粉表面改性后的物理化学性质、改性剂在铜粉表面的包覆量、包覆率以及包覆层的化学成分等一些基础问题,目前还没有进行系统的研究,这方面还要进行大量的研究工作。

### 3 微纳米铜粉应用

微纳米铜粉作为一种重要的纳米材料,具有良好的导电导热性能、出色的耐蚀性能、较高的表面光洁度和无磁性等特点,在电子浆料、化学催化、医疗抗菌、润滑摩擦等诸多领域都有着良好的发展前景。

#### 3.1 电子浆料

微纳米铜粉主要应用在微电子领域,占比超过六成,近年来,随着电子工业小型化、集成化发展,微纳米铜

粉超细化、超纯化发展趋势显现,由纳米铜粉和亚微米铜粉制备的超细电子浆料将在大规模集成电路中起着重要的作用。纳米铜粉由于具有的小尺寸效应和低温烧结特性,是最有潜力被用作电子浆料的,在封装互连<sup>[94-95]</sup>和印刷电子<sup>[96-97]</sup>领域均有应用,此外由于铜优良的导电性且价格低廉,以 1~3 μm 和亚微米为主的超细铜粉还可被用来取代贵金属作为多层陶瓷电容器(MLCC)的内电极与端电极材料<sup>[98-99]</sup>,有效地降低了多层陶瓷电容器的成本。

而针对电子浆料用的微纳米铜粉须达到分散性好、球形度高、粒径分布窄和中高振实密度的要求,使其具有优异的流动性能和可印刷性能。分散性和球形度差会使铜粉颗粒团聚不均,造成浆料印刷过程不连续。铜粉粒径偏小会使过早烧结导致分解产物无法有效排出,易形成鼓包;铜粉粒径过大,烧结活性偏低,难以形成致密化的铜膜;粒径适中的铜粉表现出适宜的烧结活性,可得到致密性高、外观形貌良好的烧结体。

#### 3.2 化学催化

纳米铜粉由于其价格低廉且具有过渡金属的特殊理化性质,同时选择性高、吸附能力强和表面活性高,可单独或与其它贵金属复合使用,具备良好的催化性能。通过调整纳米铜粒子的形貌、粒度等性能可表现出不同的化学性质,已在实验室和工业应用上用于偶联反应<sup>[100-101]</sup>、加氢反应<sup>[102-104]</sup>、氧化反应<sup>[105-107]</sup>和光催化反应<sup>[108-110]</sup>等,并展现出良好的催化活性。

纳米铜粉粒子比表面积大、表面活性中心数目多,且粒径越小,比表面积越大,暴露在表面的铜原子数目越多,表面原子配位不饱和性也随之增强,从而使表面能显著增大,表现出极强的活性。因此,一般应用于催化的铜粉粒径越小催化效果越强,如何保证在极小的粒径尺寸下不团聚是催化应用领域的关键。

#### 3.3 医疗抗菌

具有抗菌性能的各种金属及其氧化物均属于抗菌材料,纳米铜具有仅次于纳米银的抗菌杀菌能力,同时价格低廉、制备容易、生物毒性低,近年来受到广泛关注。据研究报道,纳米铜的抗菌性能与其粒径形貌有很大关系<sup>[111]</sup>;不同形貌的纳米铜针对的菌群也有差异,球形铜纳米晶对葡萄状穗霉菌有很好的杀菌效果<sup>[112]</sup>,花状纳米铜对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌和绿脓杆菌都有优异的杀菌抑菌作用<sup>[113]</sup>,而铜纳米棒对粪链杆菌和革兰氏阴性菌铜绿假单胞菌、大肠杆菌均有很好的抗菌效果<sup>[114]</sup>。

纳米铜的粒径尺寸和形貌影响其抗菌性能,一般粒径越小,抗菌性能越强;不同形貌的纳米铜粉针对的菌群效果也不同。在抗菌杀菌应用过程中应针对菌群和效果的不同选取不同形貌粒度的纳米铜粉。

### 3.4 润滑摩擦

摩擦磨损是生活中普遍存在的现象,也是材料与设备破坏和失效的主要形式之一,而润滑能够有效地降低摩擦磨损和表面损伤,延长设备服役时间。目前,微纳米粉体材料作为润滑油添加剂的研究已成为关注的焦点之一,纳米铜粉在用于润滑油时具有能在较大范围的温度下使用和剪切强度较低的特点而被广泛研究。将通过表面化学修饰后的纳米铜均匀分散在润滑油中表现出了优良的摩擦学特性,最高可使摩擦因数降低 37.5%<sup>[115]</sup>;相较于传统润滑油,除了显著改善润滑性能外还发现纳米铜粒子可以填充并修复金属受损表面<sup>[116]</sup>,但由于纳米铜表面原子具有很高的活性容易引起团聚,极大地限制了纳米铜在润滑剂中的应用<sup>[117]</sup>。

纳米铜颗粒的形貌或大小影响润滑状态和承载能力,球状的纳米铜可使摩擦副从滑动状态为滚动状态,具有良好的抗磨减摩效果,在摩擦副间起滚动作用,可降低摩擦阻力。然而润滑有效性不确定,工业领域对纳米颗粒的润滑机制仍在推测阶段,实现纳米铜颗粒的分散稳定性和摩擦学性能的统一是其作为润滑添加剂的重大挑战。

## 4 结语与展望

微纳米铜粉作为一种成本低廉、性能优良的粉体材料,在实际应用中经常需要较高的纯度、均匀的粒径分布、优良的分散性和较低的氧含量。目前在液相法制备微纳米铜粉方面的研究主要集中于通过改变不同的工艺参数(还原剂、铜源、保护剂、溶剂、反应温度和 pH)以调控微纳米超细铜粉的形貌粒度和分散性,已取得了一些进步,但普遍还处于实验室阶段,距离工业化批量生产还有距离,仅有少数公司掌握该技术。现阶段制备和应用存在的主要问题是:(1)形貌粒度均匀性较差,液相还原法制备微纳米铜粉的影响因素是多方面的,同一工艺条件下微小的变动便可导致形貌粒度的差异,在进一步放大时由于放大效应的存在表现出与实验室不同的结果,根源仍是对成核长大机制认识不清晰不明确,多停留在表面制备工艺的试错与重复,应进一步加强对原理基础的探究;(2)团聚严重分散性差,微纳米铜粉由于铜的高活性和大的比表面积,极易在制备和保存过程中发生团聚导致其分散性变差,团聚后的粉末颗粒失去了原有单分散颗粒的特性,致使应用性能变差,常采用一些有机物作为保护剂提升其分散性,但不同有机物对分散性的提升效果不同,针对有机物与铜和溶液环境之间的作用方式尚有待进一步挖掘;(3)易氧化问题,微纳米铜粉粒径小,化学性质强,特别是在液相环境中吸附的水与空气接触更易发生氧化,也是制约性问题,目前的方法集中采用包覆的方式在铜粉颗粒表

面形成一层有机、无机或金属薄膜以阻碍水和氧的侵蚀减缓氧化,但包覆层的存在又会降低导电导热性,削弱了铜本身的性能优势,因此未来的研究需要着眼于制备—存储—应用的协同化发展,降低不良影响。随着微纳米铜粉制备技术的发展、科学机制的深入研究和上下游产业贯通的综合背景下,上述存在的主要问题必将得到有效地解决并实现产业化应用,而且会进一步拓宽其应用需求,具有广阔的市场前景。

### 参考文献 References

- [1] Niu Yumeng(牛雨萌), Lai Yijian(赖奕坚), Zhao Binyuan(赵斌元) et al. *Journal of Functional Materials(功能材料)*[J], 2018, 49(5): 5041
- [2] Firoozi A A, Taha M R, Khan T A et al. *Nano Hybrids and Composites*[J], 2019, 25: 46
- [3] Harandi M H, Alimoradi F, Rowshan G et al. *Results in Physics*[J], 2017, 7: 338
- [4] Lee E J, Gwon W M, Ryu S. *Korean Journal of Metals and Materials*[J], 2021, 59(2): 135
- [5] Li Shiwen(李世文), Feng Guoying(冯国英), Li Wei(李 玮) et al. *Powder Metallurgy Industry(粉末冶金工业)*[J], 2013, 25(9): 2408
- [6] Fang Yachao(方亚超), Pan Mingxi(潘明熙), Huang Hui(黄 惠) et al. *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2023, 52(1): 300
- [7] Wang L, Gopinath S C B, Anbu P et al. *Biochemical Engineering Journal*[J], 2019, 142: 97
- [8] Wang G H, Luo F, Lin L L et al. *Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis*[J], 2021, 132(1): 155
- [9] Marovic D, Haugen H J, Visnja N M et al. *Materials*[J], 2021, 14(10): 2611
- [10] Shu X L, Feng J, Liao J D et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2020, 848: 156556
- [11] Numaga N, Hayashi H, Smith R L. *Journal of Electronic Materials*[J], 2020, 49(10): 5681
- [12] Wan Rongchun(万荣春), Fang Yimeng(方艺蒙), Gong Xun(龚勋) et al. *Defence Industry Conversion in China(中国军转民)*[J], 2021, 266(13): 69
- [13] Obratsova I I, Simenyuk G Y, Eremenko N K. *Russian Journal of Applied Chemistry*[J], 2006, 79(10): 1605
- [14] Obratsova I I, Simenyuk G Y, Eremenko N K. *Russian Journal of Applied Chemistry*[J], 2011, 84(6): 912
- [15] Nikhil K, Lata S B U. *Applied Surface Science*[J], 2016, 385: 225
- [16] Kevin M, Lim G Y R, Ho G W. *Green Chemistry*[J], 2015, 17(2): 1120
- [17] Zhang T, Hsieh W, Daneshvar F et al. *Nanoscale*[J], 2020, 12(33): 17437

- [18] Zhou L, Wang S Z, Ma H G *et al.* *Chemical Engineering Research & Design*[J], 2015, 98: 36
- [19] Zhou Yuxin(周玉新), Liu Zhaoxia(刘朝霞), Guo Jia(郭嘉). *Henan Chemical Industry(河南化工)*[J], 2013, 30(13): 27
- [20] Liao Rong(廖戎), Sun Bo(孙波), Tan Hongbin(谭红斌). *Journal of Chengdu University of Technology, Science & Technology Edition(成都理工大学学报, 自然科学版)*[J], 2003(4): 417
- [21] Zhang Zhimei(张志梅), Han Xijiang(韩喜江), Sun Miaoxin(孙淼鑫). *Fine Chemicals(精细化工)*[J], 2000(2): 69
- [22] Wen J, Li J, Liu S J *et al.* *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*[J], 2011, 373(1-3): 29
- [23] Lee Y G, Choi J R, Lee K J *et al.* *Nanotechnology*[J], 2008, 19(41): 415604
- [24] Tang X F, Yang Z G, Wang W J. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*[J], 2010, 360(1-3): 99
- [25] Shen J L, Zhan H J, Guo J Y *et al.* *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*[J], 2018, 18(7): 5054
- [26] Huseyinova S, Trillo J, Ramallo L J M *et al.* *Physical Chemistry Chemical Physics*[J], 2023, 25(8): 6025
- [27] Huang Junsheng(黄钧声), Ren Shan(任山), Cai Junwei(蔡俊威). *Journal of Guangdong University of Technology(广东工业大学学报)*[J], 2005, 22(2): 16
- [28] Chen L, Zhang D J, Chen J M *et al.* *Materials Science & Engineering A*[J], 2006, 415(1-2): 156
- [29] Dang T M D, Le T T T, Eric F B *et al.* *Advances in Natural Sciences Nanoscience & Nanotechnology*[J], 2011, 2(2): 025004
- [30] Yacov I, Israel Z, Svetlana P *et al.* *Journal of the Electrochemical Society*[J], 2017, 164(8): H5026
- [31] Deng D Y, Cheng Y R, Jin Y X *et al.* *Journal of Materials Chemistry*[J], 2012, 22(45): 23989
- [32] Tian K H, Liu C L, Yang H J *et al.* *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*[J], 2012, 397: 12
- [33] Andal V, Buvaneswari G. *Journal of Nano Research*[J], 2011, 15: 11
- [34] Mazaahir K, Neeraj K M, Saurav B *et al.* *Chem Cat Chem*[J], 2010, 2(10): 1312
- [35] Aminu M, Mansor B A, Mohd Z H *et al.* *Nanoscale Research Letters*[J], 2016, 11(1): 1
- [36] Dong C F, Cai H, Zhang X L *et al.* *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*[J], 2014, 57(3): 12
- [37] Mustafa B, İlkay Ş. *Powder Technology*[J], 2010, 198(2): 279
- [38] Guo Yongqing(郭永清), Zhang Xiaoyu(张小宇), Chen Yujie(陈玉洁) *et al.* *China Feed(中国饲料)*[J], 2018(24): 30
- [39] Hu X Y, Li G, Zhu P L *et al.* *Nanotechnology*[J], 2019, 30(35): 355601
- [40] Zhang Y, Zhu P L, Li G *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2013, 6(1): 560
- [41] Zhang Y, Cui C Q, Yang B *et al.* *Journal of Materials Science*[J], 2018, 53(18): 12988
- [42] Alexander S P, Artem I E, Svetlana A K *et al.* *Polymers*[J], 2021, 13(19): 3212
- [43] Xiong J, Wang Y, Xue Q J *et al.* *Green Chemistry*[J], 2011, 13(4): 900
- [44] Yokoyama S, Motomiya K, Takahashi H *et al.* *Journal of Nanoparticle Research*[J], 2016, 18(11): 326
- [45] Yokoyama S, Motomiya K, Jeyadevan B *et al.* *Journal of Colloid and Interface Science*[J], 2018, 531: 109
- [46] Yokoyama S, Kimura H, Oikawa H *et al.* *Colloids and Surfaces A*[J], 2019, 583: 123939
- [47] Zhang Y, Liu Q, Liu Y *et al.* *Nanotechnology*[J], 2022, 33(28): 285705
- [48] Wang A L, Li J T, Zhang J *et al.* *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*[J], 2020, 20(4): 2372
- [49] Wang Hongxian(王鸿显), Wang Miao(王淼), Peng Zhenhuan(彭振桓) *et al.* *Inorganic Chemicals Industry(无机盐工业)*[J], 2011, 43(4): 33
- [50] Yang W D, Liu C Y, Zhang Z Y *et al.* *J Mater Sci: Mater Electron*[J], 2013, 24: 5175
- [51] Lin Ronghui(林荣会), Sun Xixiang(孙夕香), Liu Zunmin(刘尊民) *et al.* *Chemical Research and Application(化学研究与应用)*[J], 2014, 26(10): 1619
- [52] Wang H W, Wu S H, Peng Z J *et al.* *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*[J], 2023, 11(24): 9194
- [53] Arquilliere P P, Santini C, Haumesser P H *et al.* *219th Meeting of the Electrochemical-Society (ECS)*[C]. Montreal, Canada: Electrochemical Soc Inc, 2011
- [54] Zhang Xifeng(张锡凤), Yin Hengbo(殷恒波), Cheng Xiaonong(程晓农) *et al.* *The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报)*[J], 2006(2): 327
- [55] Granata G, Onoguchi A, Tokoro C. *Chemical Engineering Science*[J], 2019, 209: 115210
- [56] Hu Yongshuan(胡永栓), Tang Yao(唐耀), Zhou Juncheng(周珺成) *et al.* *Materials Reports(材料导报)*[J], 2013, 27(S2): 43
- [57] Tseng K, Ke H C, Ku H. *Nanomaterials and Nanotechnology*[J], 2021, 2: 1
- [58] Mohamed F E, Sadeek A S, Ahmed M A *et al.* *Inorganic and Nanometal Chemistry*[J], 2020, 51(10): 1418
- [59] Zhang D H, Yang H B. *Physica B: Condensed Matter*[J], 2013, 415: 44
- [60] Kenneth M D, Jason G P, John M *et al.* *Inorganica Chimica Acta*[J], 2009, 362(2): 395
- [61] Sudipa P, Subrata K, Soumen B *et al.* *Nanotechnology*[J], 2006, 17(21): 5461



- [62] Li S, Liu P, Wang Q S *et al. Materials Science Edition*[J], 2013, 28(6): 1246
- [63] Wen Y L, Huang W, Wang B *et al. Materials Science & Engineering B*[J], 2012, 177(8): 619
- [64] Wei Mingzhen(魏明真), Lun Ning(伦宁), Ma Xicheng(马西骋) *et al. Inorganic Chemicals Industry*(无机盐工业)[J], 2007(1): 21
- [65] Park B K, Jeong S, Kim D *et al. Journal of Colloid and Interface Science*[J], 2007, 311(2): 417
- [66] Curtis A C, Duff D G, Edwards P P *et al. Angewandte Chemie International Edition in English*[J], 1988, 27(11): 1530
- [67] Yang W D, Liu C Y, Zhang Z Y *et al. Journal of Materials Science: Materials in Electronics*[J], 2013, 24(12): 5175
- [68] Chi Congcong(迟聪聪), Xia Liang(夏亮), Wang Zhao(王墨) *et al. Packaging Engineering*(包装工程)[J], 2020, 41(13): 131
- [69] Yang Haijun(杨海君), Tian Konghu(田恐虎), Liu Cailin(刘才林) *et al. Materials Reports*(材料导报)[J], 2013, 27(8): 32
- [70] Cao Xiaoguo(曹晓国), Wu Bolin(吴伯麟). *Paint & Coatings Industry*(涂料工业)[J], 2004(6): 10
- [71] Zhou Quanfa(周全法), Jiang Pingping(蒋萍萍), Zhu Wen(朱雯) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2004, 33(2): 179
- [72] Liu Q M, Yasunami T, Kuruda K *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2012, 22(9): 2198
- [73] Yokoyama S, Motomiya K, Takahashi H *et al. Journal of Materials Chemistry C*[J], 2016, 4(31): 7494
- [74] Zhang Meng(张萌), Huo Di(霍地), Sun Xudong(孙旭东) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2017, 27(4): 747
- [75] Meng Qingfang(孟庆芳). *Journal of Chongqing University of Science and Technology*(重庆科技学院学报)[J], 2006, 8(1): 30
- [76] Zhou G W, Luo L L, Li L *et al. Physical Review Letters*[J], 2013, 109(23): 235502
- [77] Zhang X P, Han J, Plombon J J *et al. Science*[J], 2017, 357(6349): 397
- [78] Jerkiewicz G, Borodzinski J J. *Langmuir*[J], 1993, 9(8): 2202
- [79] Tan Ning(谭宁), Guo Zhongcheng(郭忠诚), Chen Buming(陈步明) *et al. Materials Protection*(材料保护)[J], 2009, 42(11): 33
- [80] Yan Jun(闫军), Cui Haiping(崔海萍), Du Shiguo(杜仕国) *et al. Elastomers*(弹性体)[J], 2003, 13(4): 18
- [81] Inhyuk K, Youngwoo K, Kyoohee W *et al. RSC Advances*[J], 2013, 3(35): 15169
- [82] Li Liping(李丽萍), Zhang Haiyan(张海燕), Lin Jin(林锦) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2010, 20(9): 1766
- [83] Zong Ping(宗平), Li Shiwei(李世伟), Chen Hong(陈红) *et al. Chinese Journal of Materials Research*(材料研究学报)[J], 2022, 36(11): 829
- [84] Wang Zhenjie(王振杰), Geng Jiarui(耿家锐), Nie Dengpan(聂登攀) *et al. Plating & Finishing*(电镀与精饰)[J], 2016, 38(4): 14
- [85] Ji H J, Zhou J B, Liang M *et al. Ultrasonics Sonochemistry*[J], 2017, 41: 375
- [86] Peng J, Chen B L, Wang Z C *et al. Nature*[J], 2020, 586 (7829): 390
- [87] Kim S, Kim Y, Lamichhane B *et al. Nature*[J], 2022, 603 (7901): 434
- [88] Hong Jieren(洪杰仁). *Powder Metallurgy Technology*(粉末冶金技术)[J], 1982, 1(1): 22
- [89] Cao Peng(曹鹏). *New Technology & New Process*(新技术新工艺)[J], 1997(1): 33
- [90] Wen Chuangeng(温传庚), Wang Kaiming(王开明), Li Xiaoqi(李晓奇) *et al. Journal of University of Science and Technology Liaoning*(辽宁科技大学学报)[J], 2003(3): 176
- [91] Liu Zhijie(刘志杰), Zhao Bin(赵斌), Zhang Zongtao(张宗涛) *et al. Chinese Journal of Inorganic Chemistry*(无机化学学报)[J], 1996(2): 193
- [92] Dai Yun(代云). *Yunnan Metallurgy*(云南冶金)[J], 2008, 210(3): 37
- [93] Song Shuang(宋爽), Huang Hui(黄惠), Fei Yang(费洋) *et al. Materials Protection*(材料保护)[J], 2017, 50(6): 52
- [94] Siergiej R, Clarke R, Sriram S *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 1991, B61-62: 9
- [95] Liu J D, Chen H T, Ji H J *et al. ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2016, 8(48): 33289
- [96] Sun Liang(孙亮). *Study on the Performance of Printed Circuit Based on Nanometallic Conductive Ink Sintered at Low Temperature*(低温烧结型纳米金属导电墨水及其打印线路性能研究)[D]. Nanjing: Southeast University, 2019
- [97] Zhang T Y, Wang X L, Li T J *et al. Journal of Materials Chemistry C*[J], 2014, 2(2): 286
- [98] Jin Xuechang(靳学昌), Gao Jun(高珺), Li Yan(李岩) *et al. Materials Reports*(材料导报)[J], 2021, 35(S2): 294
- [99] Chen Yiheng(陈一恒). *Modification Study of Ultrafine Nickel Powder for MLCC Inner Electrode and Ultrafine Copper Powder for End Electrode*(MLCC内电极用超细镍粉内电极用超细铜粉的改性研究)[D]. Changsha: Central South University, 2007
- [100] Shi W W, Chen X Q, Xu S Y *et al. Nano Research*[J], 2016, 9(10): 2912
- [101] Sengupta D, Saha J, De G *et al. Journal of Materials Chemistry A*[J], 2014, 2(11): 3986
- [102] Sedighi M, Mohammadi M. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*[J], 2020, 35: 236
- [103] Sunramanian T, Pitchumani K. *Catalysis Science & Technology*[J],

- 2012, 2(2): 296
- [104] Maity P, Yamazoe S, Tsukuda T. *ACS Catalysis*[J], 2013, 3(2): 182
- [105] Baruah D, Saikia U P, Pahari P *et al. Tetrahedron Letters*[J], 2015, 56(20): 2543
- [106] Zhang C L, Chen Y D, Wang H *et al. Nano Research*[J], 2018, 11(4): 139
- [107] Ikuno T, Zheng J, Vjunov A *et al. Ceramics International*[J], 2013, 39(6): 7107
- [108] Khalid N R, Ahmed E, Hong Z L *et al. Ceramics International*[J], 2013, 39(6): 7107
- [109] Pawar R C, Choi D H, Lee J S *et al. Materials Chemical and Physics*[J], 2015, 151: 167
- [110] Le S K, Jiang T S, Zhao Q *et al. RSC Advances*[J], 2016, 6(45): 38811
- [111] Chen Dan(陈丹), Xu Xiaoling(徐晓玲), Duan Xing(段 惺) *et al. Journal of Functional Materials*(功能材料)[J], 2012, 43(6): 803
- [112] Wei Y H, Chen S, Huda S *et al. Journal of Physics and Chemistry*[J], 2010, 114(37): 15612
- [113] Zhang Wenfeng(张文凤), Yan Xiqing(阎玺庆), Wang Zhihua(王治华) *et al. Journal of Functional Materials*(功能材料)[J], 2013, 44(15): 2156
- [114] Gao F, Pang H, Xu S P *et al. Chemistry Communications*[J], 2009(24): 3571
- [115] Yu Helong(于鹤龙). *Preparation of Surface-modified Copper Nanoparticles and Their Tribological Properties as Lubricant Additives*(表面改性铜纳米粒子的制备及其作为润滑剂的摩擦性能)[D]. Beijing: Academy of Armored Forces Engineering 2006
- [116] Guo Yanbao(郭延宝), Xu Yi(许 一), Xu Binshi(徐滨士) *et al. China Surface Engineering*(中国表面工程)[J], 2004, 17(2): 15
- [117] Wang Jian(汪 剑), Jiang Li(江 利), Qi Qinhuo(戚琴花) *et al. Lubrication Engineering*(润滑与密封)[J], 2009, 34(3): 66

## Research Progress in the Preparation and Application of Micro and Nano Copper Powders by Liquid Phase Reduction Method

Ke Xin<sup>1,3</sup>, Xie Bingqing<sup>1,3</sup>, Wang Zhong<sup>1,4</sup>, Zhang Jingguo<sup>1,2,4</sup>, Wang Jianwei<sup>1,5</sup>, Li Zhanrong<sup>1,2,4</sup>, Hu Qiang<sup>1,4</sup>,  
He Huijun<sup>1,4</sup>, Wang Limin<sup>1,4</sup>

(1. Metal Powder Materials Industrial Technology Research Institute of China GRINM Group Corporation Co., Ltd, Beijing 101407, China)

(2. Gricy Advanced Materials Co., Ltd, Chongqing 401431, China)

(3. General Research Institute for Nonferrous Metals, Beijing 100088, China)

(4. GRIPM Advanced Materials Co., Ltd, Beijing 101407, China)

(5. GRINM NEXUSX Advanced Materials (Beijing) Co., Ltd, Beijing 101407, China)

**Abstract:** Micro and nano copper powders, mainly on nano and sub-micron scales, are critical functional materials in the modern military, shipbuilding, aerospace, and cutting-edge science and technology fields due to their high electrical and thermal conductivity, low electrochemical mobility behavior, strong solderability, low price and easy availability of raw materials. For different applications, there are different requirements for the morphology, particle size, and surface properties of copper nanopowders, while smaller particle size distribution and higher activity, as well as easy oxidation, result in higher requirements for the preparation and storage. Based on the mechanism of redox reaction, liquid-phase reduction method is used to control the particle size and morphology of copper nanopowders by regulating the process conditions. On this basis, surface modification treatment can be carried out to improve the antioxidant ability to achieve better application characteristics. In this paper, the effects of different regulating factors (reducing agent, copper source, protective agent, solvent, reaction temperature, and pH) on the morphology, particle size, and dispersion of copper nanopowders in the liquid phase reduction process were reviewed, and the three treatments on copper nanopowders for antioxidant resistance (surface capping, surface crystal reconstruction, and surface transformation treatment) were further summarized, as well as the current status of the application of copper nanopowders in the fields of chemical catalysis, medical antimicrobial, lubrication friction and electronic pastes. The current status of the application of copper nanopowders in chemical catalysis, medical antimicrobials, lubricating friction, and electronic pastes was briefly described. The application dilemma and development direction of copper nanopowders were summarized. The development prospect is outlooked, to provide a reference for the development of copper nanopowders prepared by liquid phase reduction method.

**Key words:** micro and nano copper powder; liquid phase reduction; morphological granularity; surface antioxidant; application characteristics

Corresponding author: Wang Zhong, Ph. D., Professor, GRIPM Advanced Materials Co., Ltd, Beijing 101407, P. R. China, E-mail: wangzhong@gripm.com