



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114346254 A

(43) 申请公布日 2022.04.15

(21) 申请号 202210069698.7

(22) 申请日 2022.01.21

(71) 申请人 重庆科技学院

地址 401331 重庆市沙坪坝区大学城东路  
20号

(72) 发明人 杨文强 夏文堂 吴娜 尹建国  
袁晓丽 周雪娇 安娟

(74) 专利代理机构 重庆敏创专利代理事务所  
(普通合伙) 50253

代理人 陈千

(51) Int. Cl.

B22F 9/24 (2006.01)

B22F 1/054 (2022.01)

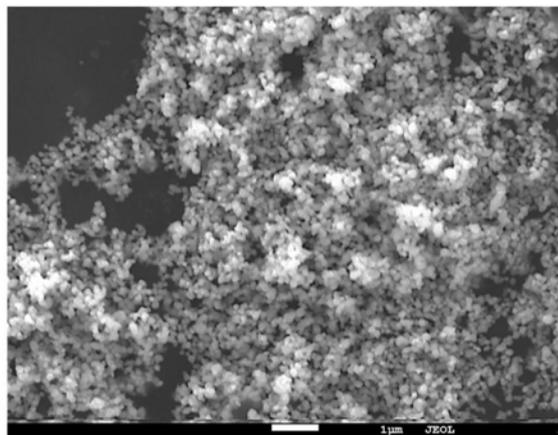
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54) 发明名称

一种在低共熔离子液体中制备纳米铜粉的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种在低共熔离子液体中制备纳米铜粉的方法,涉及纳米材料制备技术领域。所述方法包括如下步骤:S1、将次磷酸或次磷酸盐与氢氧化物的组合作为还原剂加入低共熔离子液体中并完全溶解后,继续加入铜盐并使铜盐完全溶解;其中,所述次磷酸或次磷酸盐、氢氧化物以及铜盐的摩尔比为(1~4):(1~2):1;S2、将S1得到的液体置于80~110℃容器中,搅拌反应6~12h后,将产物铜粉与低共熔离子液体分离,用无水乙醇冲洗2~3次,再用去离子水冲洗3~4次后真空干燥,即获得纳米铜粉。本发明制备的纳米铜粉纯度高、粒度均匀且不易团聚。



1. 一种在低共熔离子液体中制备纳米铜粉的方法,其特征在于,包括如下步骤:

S1、将次磷酸或次磷酸盐与氢氧化物的组合作为还原剂加入低共熔离子液体中并完全溶解后,继续加入铜盐并使铜盐完全溶解;其中,所述次磷酸或次磷酸盐、氢氧化物以及铜盐的摩尔比为(1~4):(1~2):1;

S2、将S1得到的液体置于80~110℃容器中,搅拌反应6~12h后,将产物铜粉与低共熔离子液体分离,用无水乙醇冲洗2~3次,再用去离子水冲洗3~4次后真空干燥,即获得纳米铜粉。

2. 根据权利要求1所述的在低共熔离子液体中制备纳米铜粉的方法,其特征在于,步骤S1中,所述次磷酸盐为次磷酸钠或次磷酸钾;所述氢氧化物为氢氧化钠或氢氧化钾。

3. 根据权利要求1所述的在低共熔离子液体中制备纳米铜粉的方法,其特征在于,步骤S1中,所述低共熔离子液体为季铵盐与氢键给体按摩尔比1:(1~4)混合而成。

4. 根据权利要求3所述的在低共熔离子液体中制备纳米铜粉的方法,其特征在于,步骤S1中,所述季铵盐为无水氯化胆碱、氯乙酰胆碱或四甲基氯化铵;所述氢键给体为无水乙二醇。

5. 根据权利要求1所述的在低共熔离子液体中制备纳米铜粉的方法,其特征在于,步骤S1中,所述铜盐为乙酸铜、乙酸亚铜、氯化铜、氯化亚铜、硫酸铜、硫酸亚铜、硝酸铜、硝酸亚铜、柠檬酸铜、葡萄糖酸铜、醋酸铜和硫氰酸亚铜中的一种或多种,且铜盐的浓度为0.1~1mol/L。

6. 根据权利要求1所述的在低共熔离子液体中制备纳米铜粉的方法,其特征在于,步骤S2中,搅拌的速度为0~500r/min。

## 一种在低共熔离子液体中制备纳米铜粉的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及纳米材料制备技术领域,具体涉及一种在低共熔离子液体中制备纳米铜粉的方法。

### 背景技术

[0002] 纳米铜粉具有小尺寸效应、量子尺寸效应、宏观电子隧道效应和表面效应等特殊的物理性能和化学性能,是一种应用广泛、附加值高的基础工业粉体原料,在冶金、化工、材料、电子、医药、国防和航空航天等领域具有十分广泛的用途。现阶段制备纳米铜粉的方法主要有气相法、固相法、射线辐射法、等离子体法、电解法、模板法、液相还原法等。其中,液相还原法因具有设备简单、工艺流程短、能耗低、产品形貌可调和易工业化生产等特点,是目前制备铜纳米颗粒最常用的方法。

[0003] 现有的液相还原法制备铜粉大多是在水溶液中进行。水溶液中的二价铜离子容易与形成的活性纳米铜晶粒发生歧化反应,生成不溶性氧化亚铜或难溶性铜盐(如CuCl),影响产品纯度;其次,用二价铜离子还原制备金属铜粉时,往往要经历亚铜离子中间态过程,然而亚铜离子在水中很不稳定,容易发生歧化反应生成二价铜离子,并转化为水中较为稳定的四水合铜离子;再次,水的粘度小,具有极大比表面积和较高表面能的纳米铜晶粒在水中容易凝并、团聚,因而水相还原法往往需要添加表面活性剂或分散剂,如聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、聚乙烯醇(PVA)、十二烷基硫酸钠(SDS)、阿拉伯树胶或明胶等,这些成分降低了还原剂的活性,并对纳米铜粉的表面清洁度造成影响;最后,水溶液中氧的溶解度较大,反应过程往往需要惰性气体保护以防止氧化。以上这些因素导致在水溶液还原制备铜粉的反应过程难以控制,制备的纳米铜粉纯度不高、粒度不够均匀规整、分散性差。

[0004] 也有少数在有机相中还原制备铜粉的方法,如在有机体系中将氯化铜或醋酸铜还原得到纳米铜粉,但有机体系中包含保护剂、络合剂和分散剂,最后还需加入沉淀剂才能将铜粉析出,由于这些有机体系复杂并且该方法操作繁琐,导致制备纳米铜粉困难且成本较高。若提高反应温度,则容易导致有机相分解,不易获得产品。

[0005] 因此,如何通过简单的方法制备纯度高、颗粒均匀的纳米铜粉,是亟待解决的问题。

### 发明内容

[0006] 针对现有技术存在的上述不足,本发明的目的在于解决现有技术中在水溶液中还原制备铜粉纯度不高、粒度不均、分散性差,而在有机相中制备纳米铜粉操作繁琐,制备困难且成本较高的问题,提供一种在低共熔离子液体中制备纳米铜粉的方法,该方法操作简单,制备的纳米铜粉纯度高、粒度均匀且不易团聚。

[0007] 为了解决上述技术问题,本发明采用如下技术方案:

[0008] 一种在低共熔离子液体中制备纳米铜粉的方法,包括如下步骤:

[0009] S1、将次磷酸或次磷酸盐与氢氧化物的组合作为还原剂加入低共熔离子液体中并

完全溶解后,继续加入铜盐并使铜盐完全溶解;其中,所述次磷酸或次磷酸盐、氢氧化物以及铜盐的摩尔比为(1~4):(1~2):1;

[0010] S2、将S1得到的液体置于80~110℃容器中,搅拌反应6~12h后,将产物铜粉与低共熔离子液体分离,用无水乙醇冲洗2~3次,再用去离子水冲洗3~4次后真空干燥,即获得纳米铜粉。

[0011] 其中,步骤S1中,所述次磷酸盐为次磷酸钠或次磷酸钾;所述氢氧化物为氢氧化钠或氢氧化钾。

[0012] 所述低共熔离子液体为季铵盐与氢键给体按摩尔比1:(1~4)混合而成。

[0013] 所述季铵盐为无水氯化胆碱、氯乙酰胆碱或四甲基氯化铵;所述氢键给体为无水乙二醇。

[0014] 所述铜盐为乙酸铜、乙酸亚铜、氯化铜、氯化亚铜、硫酸铜、硫酸亚铜、硝酸铜、硝酸亚铜、柠檬酸铜、葡萄糖酸铜、醋酸铜和硫氰酸亚铜中的一种或多种,且铜盐的浓度为0.1~1mol/L。

[0015] 进一步,步骤S2中,搅拌的速度为0~500r/min。

[0016] 与现有技术相比,本发明具有如下优点:

[0017] 1、本发明提供的制备方法中,由于采用低共熔离子液体作为有机溶剂,该有机溶剂对氧化亚铜及CuCl等中间产物具有良好的溶解性,可减少衍生夹杂物,并且低共熔离子液体对制备的纳米铜粉具有包覆作用,能够有效的防止制备的粉体氧化,加上无需添加分散剂、表面活性剂、抗氧化剂或保护剂等,使得制备的纳米铜粉的纯度高。并且,相比于水溶液的合成体系,低共熔离子液体黏度更大,有利于降低合成粒子的波浪运动速度,粒子碰撞的几率也更小,使得制备的纳米铜粉粒度分布范围窄、大小均匀。此外,低共熔离子液体在铜纳米粒子表面有相互作用,能够降低纳米粒子的表面能,有助于抑制铜纳米颗粒的进一步团聚。

[0018] 2、本发明提供的制备方法,在反应过程中无pH因素干扰,操作简单,使制备过程更加可控。并且低共熔离子液体原料价格便宜,反应条件温和,无毒无害,适合工业化生产。

[0019] 3、采用本发明制备的纳米铜粉颗粒大小均匀,粒度范围为90~110nm,且铜粉纯度高、不易团聚。

## 附图说明

[0020] 图1为本发明实施例1制备的纳米铜粉的X射线衍射图。

[0021] 图2为本发明实施例1制备的纳米铜粉的SEM图。

[0022] 图3为本发明实施例2制备的纳米铜粉的X射线衍射图。

[0023] 图4为本发明实施例2制备的纳米铜粉的SEM图。

## 具体实施方式

[0024] 本发明实施例提供了一种在低共熔离子液体中制备纳米铜粉的方法,用于制备纯度高、粒度均匀且不易团聚的纳米铜粉。包括如下步骤:

[0025] S1、将次磷酸或次磷酸盐与氢氧化物的组合作为还原剂加入低共熔离子液体中并完全溶解后,继续加入铜盐并使铜盐完全溶解;其中,所述次磷酸或次磷酸盐、氢氧化物以

及铜盐的摩尔比为(1~4):(1~2):1;

[0026] S2、将S1得到的液体置于80~110℃容器中,搅拌反应6~12h后,将产物铜粉与低共熔离子液体分离,用无水乙醇冲洗2~3次,再用去离子水冲洗3~4次后真空干燥,即获得纳米铜粉。

[0027] 实施例1

[0028] 一种在低共熔离子液体中制备纳米铜粉的方法,包括如下步骤:

[0029] S1、将15mmol KOH加入50mL由氯化胆碱与无水乙二醇按摩尔比1:2配置而成的低共熔离子液体中,溶解完全后加入15mmol次磷酸钠,溶解完全后加入7.5mmol  $\text{CuCl}_2$ ,并使 $\text{CuCl}_2$ 完全溶解。

[0030] S2、将S1得到的液体置于80℃容器中,以500r/min搅拌反应12h后,将产物铜粉与低共熔离子液体分离,用无水乙醇冲洗2次,再用去离子水冲洗3次后真空干燥,即获得纳米铜粉。将制得的纳米铜粉进行X射线衍射,其衍射图如图1所示,与Cu的标准图谱对比可知,本发明制备的纳米铜粉中无其他杂质衍射峰,说明本发明制备的纳米铜粉纯度高。该纳米铜粉的扫描电镜图如图2所示,从图中可知,纳米铜粉的颗粒大小均匀、分散不团聚。经测量,本实施例制备的纳米铜粉的 $D_{50}$ 约为91nm。

[0031] 实施例2

[0032] 一种在低共熔离子液体中制备纳米铜粉的方法,包括如下步骤:

[0033] S1、将0.2mol KOH加入100mL由氯化胆碱与乙二醇按摩尔比1:2配置而成的低共熔离子液体中,溶解完全后加入0.2mol次磷酸钾,溶解完全后加入0.1mol  $\text{CuCl}_2$ ,并使 $\text{CuCl}_2$ 完全溶解。

[0034] S2、将S1得到的液体置于100℃容器中,以400r/min搅拌反应7h后,将产物铜粉与低共熔离子液体分离,用无水乙醇冲洗3次,再用去离子水冲洗4次后真空干燥,即获得纳米铜粉。将制得的纳米铜粉进行X射线衍射,其衍射图如图3所示,参照Cu的标准衍射图谱可知,本实施例制备的纳米铜粉为纯铜粉。该纳米铜粉的SEM图如图4所示,从图中可知,制备的纳米铜粉分散不团聚且颗粒均匀,经测量,本实施例制备的纳米铜粉的 $D_{50}$ 约为105nm。

[0035] 实施例3

[0036] 一种在低共熔离子液体中制备纳米铜粉的方法,包括如下步骤:

[0037] S1、将0.03mol KOH加入50mL由氯乙酰胆碱与乙二醇按摩尔比1:3配置而成的低共熔离子液体中,溶解完全后加入0.04mol/L次磷酸钠,溶解完全后加入0.015mol柠檬酸铜,并使柠檬酸铜完全溶解。

[0038] S2、将S1得到的液体置于110℃容器中,以300r/min搅拌反应6h后,将产物铜粉与低共熔离子液体分离,用无水乙醇冲洗3次,再用去离子水冲洗4次后真空干燥,即获得纳米铜粉。经测量,本实施例制备的纳米铜粉的 $D_{50}$ 约为96nm。

[0039] 实施例4

[0040] 一种在低共熔离子液体中制备纳米铜粉的方法,包括如下步骤:

[0041] S1、将80mmol KOH加入100mL由氯化胆碱与乙二醇按摩尔比1:3配置而成的低共熔离子液体中,溶解完全后加入120mmol次磷酸钠,溶解完全后加入40mmol硫酸铜,并使硫酸铜完全溶解。

[0042] S2、将S1得到的液体置于95℃容器中,以500r/min搅拌反应12h后,将产物铜粉与

低共熔离子液体过滤分离,用无水乙醇冲洗3次,再用去离子水冲洗4次后真空干燥,即获得纳米铜粉。经测量,本实施例制备的纳米铜粉的 $D_{50}$ 约为100nm。

[0043] 可见,采用本发明提供的方法制备的纳米铜粉纯度高、分散不团聚,其粒度范围为90~110nm,颗粒大小均匀。

[0044] 显然,本领域的技术人员可以对本发明进行各种改动和变型而不脱离本发明的精神和范围。这样,倘若本发明的这些修改和变型属于本发明权利要求及其等同技术的范围之内,则本发明也意图包含这些改动和变型在内。

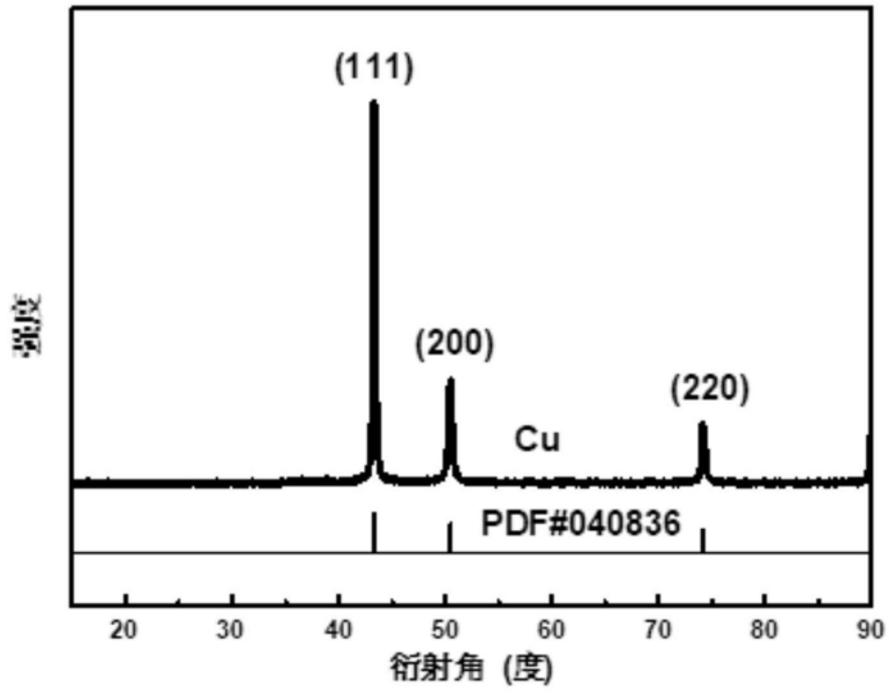


图1

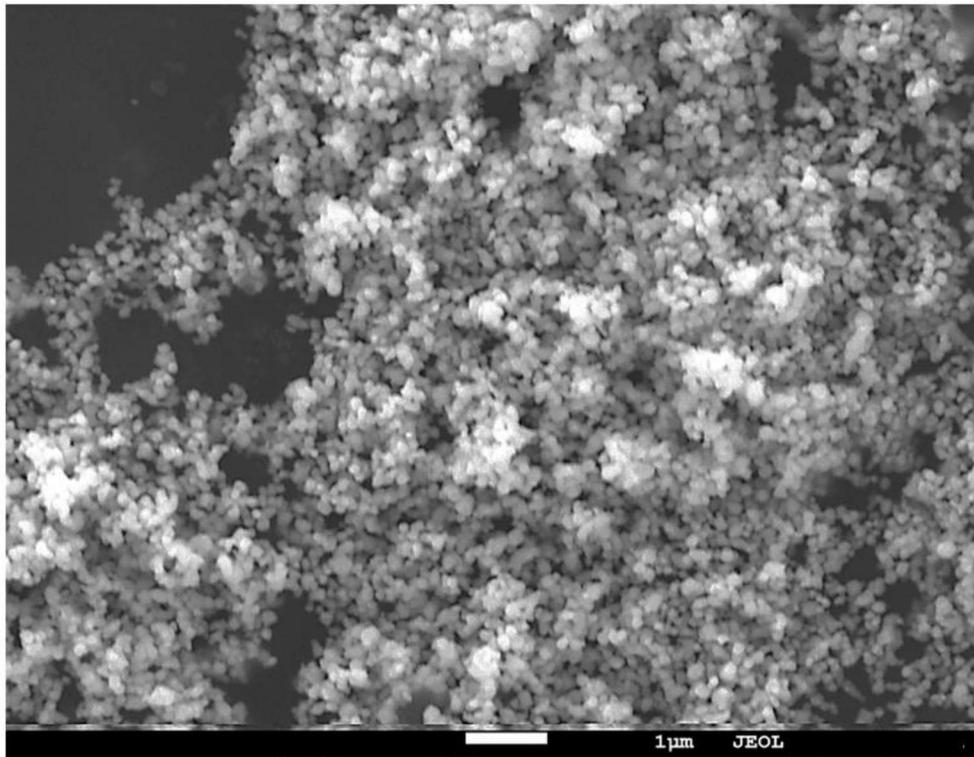


图2

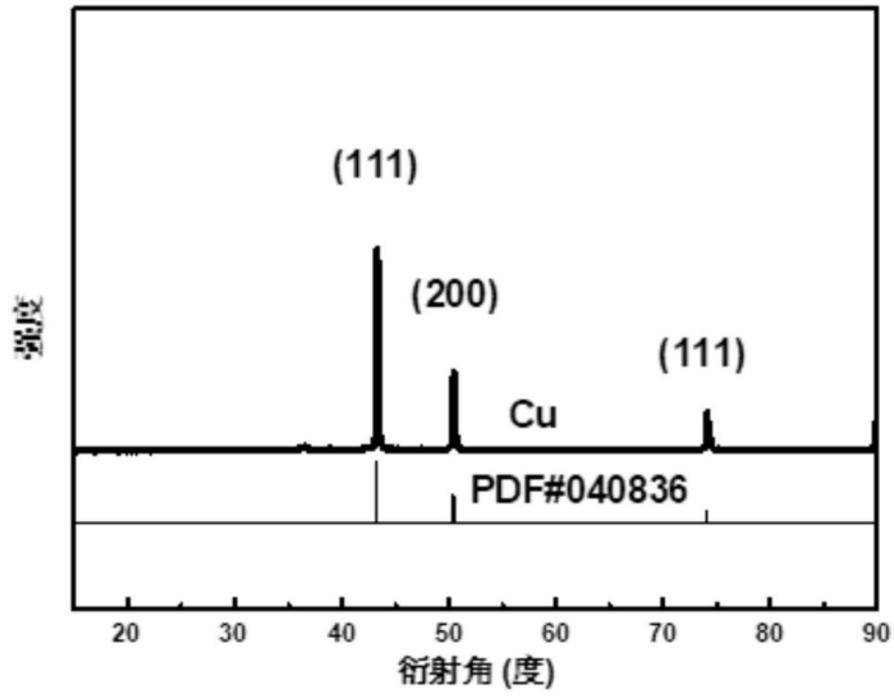


图3

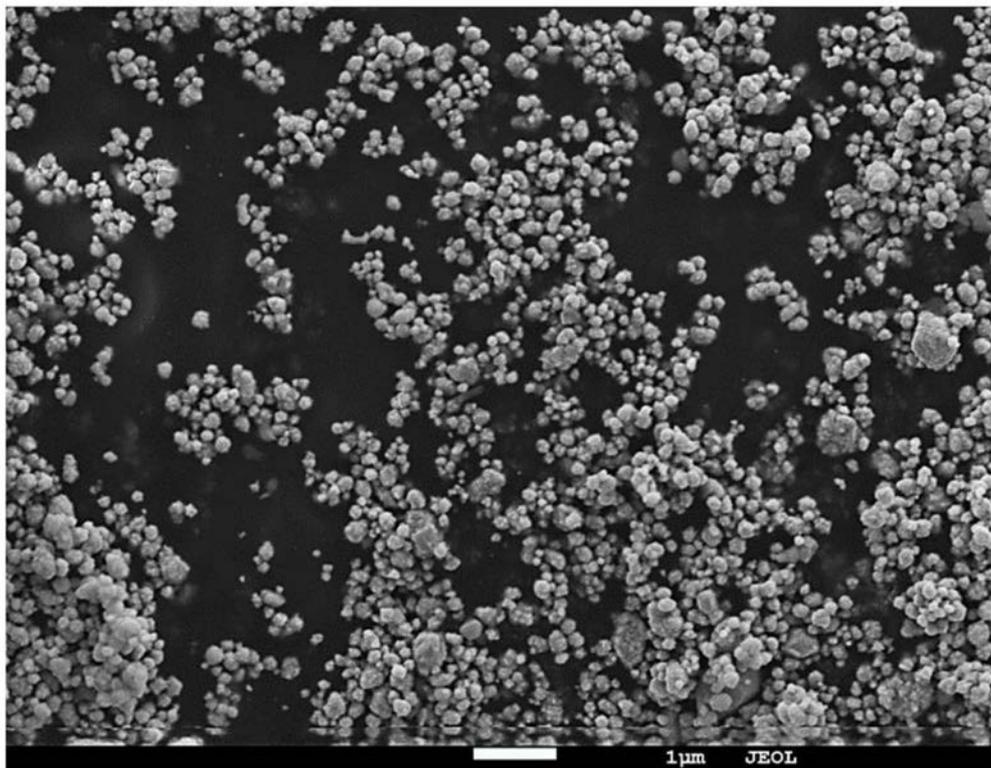


图4