

文章编号:1673-9981(2007)02-0108-05

# MLCC 电极用超细铜粉的制备及其形貌研究

王崇国, 周康根, 胡敏艺

(中南大学冶金科学与工程学院, 湖南 长沙 410083)

**摘 要:** 以  $\text{CuSO}_4$  为原料, 对用  $\text{NaOH}$  沉淀—葡萄糖预还原—水合肼还原工艺制备的超细铜粉进行了研究. 结果表明: 葡萄糖预还原和分步加水合肼均有利于超细铜粒子的均匀生长, 加入适量的 PVP 有助于超细铜粉颗粒均匀和球形度更高. 用该工艺可制得粒度均匀且可控、分散性好的 MLCC 电极用球形超细铜粉.

**关键词:** 制备; 超细铜粉; 形貌

**中图分类号:** TF123.12; TF123.72

**文献标识码:** A

传统的多层陶瓷电容器 (MLCC) 是用贵金属钯、银或两者的合金作为电极材料. 由于贵金属银和钯的价格昂贵<sup>[1]</sup>, 采用价格相对低廉的贱金属如铜、镍作为电极材料, 目前已成为电容器行业的一大亮点. 铜具有优良的导电性 (优于镍, 接近银), 用铜作电极材料引起了人们的广泛关注<sup>[2]</sup>. 目前, 国外生产 MLCC 的先进工艺多为湿法丝网印刷工艺, 而丝网印刷工艺要求: MLCC 电极所用的铜粉必须是球形或类球形、化学均匀、纯度高、无团聚、粒度均匀的超细铜粉<sup>[3]</sup>. 超细铜粉的制备方法有很多, 根据原料状态的不同, 可分为液相法、固相法和气相法<sup>[4]</sup>, 其中液相法中又分为微乳液法<sup>[5]</sup>、超声电解法<sup>[6]</sup>、 $\gamma$  射线辐照-水热结晶联合法<sup>[7]</sup> 和液相还原法<sup>[8-9]</sup>. 但这些方法所制备的铜粉都不同程度地存在粒度不均匀、易团聚、形貌不规则等缺点. 根据 MLCC 电极所用铜粉的特点, 本文提出了“两步液相还原法”制备超细铜粉的新工艺, 用此法制得的铜粉为类球形、粒度均匀可控. 本文重点讨论葡萄糖预还原、水合肼的添加方式以及第二步还原过程中添加剂聚乙烯吡咯烷酮对超细铜粉形貌的影响.

## 1 实验部分

### 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)、氯化铵和乙醇均为分析纯.

扫描电镜 (日本电子公司, JSM-6360LV); X 射线衍射仪 (日本理学 D/max); 超级恒温水浴锅 (LB801 型).

### 1.2 实验步骤

将 250 mL 1 mol/L  $\text{CuSO}_4$  溶液、450 mL 1.5 mol/L  $\text{NaOH}$  溶液和 150 mL 2 mol/L 葡萄糖溶液置于恒温水浴中加热到 30℃, 然后转入 2 L 的磨口密闭反应釜中, 并迅速升温至 70℃, 同时快速搅拌 (400 r/min), 反应 0.5 h 后可制得  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

将制得的  $\text{Cu}_2\text{O}$  转入广口瓶中静置, 两天后倾其上清液, 将  $\text{Cu}_2\text{O}$  转入 0.5 L 磨口密闭反应釜中, 并加入 70 mL 去离子水将其配成混浊液, 通入氩气, 在 300 r/min 搅拌速度下迅速升温至 40℃, 然后滴加质量分数为 10% 的水合肼 25 g, 滴完后迅速升温至 75℃, 再次滴加质量分数为 10% 的水合肼 65 g, 大约 2 h 后反应结束, 可制得超细铜粉.

收稿日期: 2006-08-21

作者简介: 王崇国 (1980-), 男, 湖南双峰人, 硕士研究生.

将制得的铜粉用去离子水离心洗涤 6 次,然后用无水乙醇离心洗涤 3 次,最后在真空干燥箱中常温干燥 4h,得到干燥的超细铜粉。

2 结果与讨论

2.1 葡萄糖预还原对超细铜粉的影响

图 1(a)是用水合肼直接还原制备的超细铜粉的 SEM 照片,图 1(b)是先用葡萄糖预还原,再用水合肼还原制备的超细铜粉的 SEM 照片。由图 1 可知,用水合肼直接还原制备的超细铜粉的颗粒形貌很不规则、粒度很不均匀(平均粒径大约 0.45 $\mu\text{m}$ ),

团聚严重;先用葡萄糖预还原制备的超细铜粉的颗粒均匀、形貌规则。

如果用强还原剂直接还原  $\text{Cu}^{2+}$  盐,在很短的时间内就可以将反应体系中生成的氢氧化铜和氧化铜微粒还原为铜超微粒子,而不会出现氧化亚铜中间体,这样铜粒子的过饱和度就会很大,使成核速度十分快,且生长过程很短,导致超细粉颗粒的均匀性差。而在强碱性介质中先用葡萄糖将  $\text{Cu}^{2+}$  还原成  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,再用水合肼将  $\text{Cu}_2\text{O}$  还原成金属铜粉,这相当于延长了水合肼直接还原法中氧化亚铜中间体的生长过程,从而有利于铜颗粒的均匀生长。

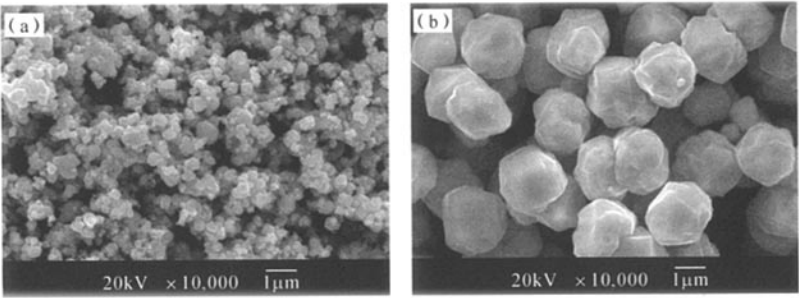


图 1 水合肼直接还原(a)和葡萄糖预还原(b)制备的超细铜粉 SEM 图

Fig. 1 The SEM of superfine copper powders prepared by hydrate hydrazine reduction (a) and glucose pre-reduction (b)

2.2 分步添加水合肼对超细铜粉的影响

为将 Cu 晶体成核与生长过程分开,以制得颗粒均匀的铜粉,进行如下试验:(1)在 75 $^{\circ}\text{C}$ 往  $\text{Cu}_2\text{O}$

的混浊液中缓慢滴加足量水合肼溶液;(2)分别在低温(40 $^{\circ}\text{C}$ )和高温(75 $^{\circ}\text{C}$ )往  $\text{Cu}_2\text{O}$  的混浊液中滴加一定量的水合肼溶液。试验结果如图 2 和图 3 所示。

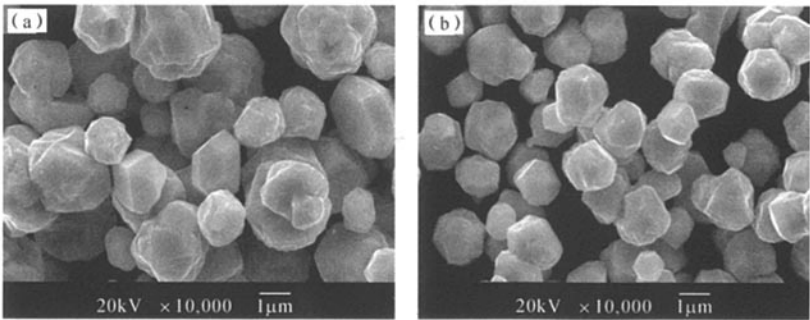


图 2 一次性加水合肼(a)和分两次加水合肼(b)制备的超细铜粉 SEM 图

Fig. 2 The SEM of superfine copper powders prepared by one-time adding hydrate hydrazine (a) and two-time adding hydrate hydrazine(b)

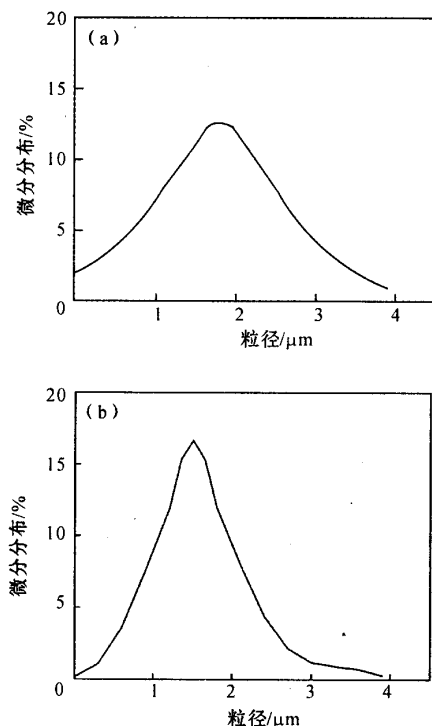


图3 一次性加水合肼(a)和分两次加水合肼(b)制备的超细铜粉粒径分布图

Fig. 3 Distribution map of particle size of superfine copper powders prepared by one-time adding hydrate hydrazine (a) and two-time adding hydrate hydrazine (b)

由图2(a)和图3(a)可知,在75℃一次性添加足量的水合肼所制备的超细铜粉的形貌不规范、颗粒不均匀且粒径分布较宽。由图2(b)和图3(b)可知,分两次添加水合肼所制备的铜粉的粒度较均匀、形

貌呈类球形。

在低于40℃时,水合肼与 $\text{Cu}_2\text{O}$ 很少反应。而当温度升至某一温度时,水合肼就会迅速与 $\text{Cu}_2\text{O}$ 反应。在较高温度(75℃)将足量的水合肼一次加入反应体系中,由于反应很快,体系的过饱和度无法控制,就会出现晶体成核与生长多次交叉重复的情况,从而导致所制得的超细铜粉颗粒很不均匀。而把水合肼分两次缓慢加入,情况明显不同。在较低温度(40℃)时第一次加入的水合肼不会与 $\text{Cu}_2\text{O}$ 反应,而当温度升至某一温度时,加入的水合肼就会在瞬间与 $\text{Cu}_2\text{O}$ 反应,并生成大量的铜超微粒子,于是有大量的铜晶核生成。当温度升至75℃时,第二次缓慢滴加水合肼,此时可通过控制水合肼的滴加速度来控制溶液中新生成的铜超微粒子的浓度,使其不超过成核临界过饱和度,这样新生成的铜超微粒子就只会在原有晶核的基础上均匀生长而不成核,最终得到均匀的超细铜粉。试验结果表明,分步滴加水合肼可有效地将铜粒子的成核和生长过程分开,有利于铜粒子的均匀生长。

### 2.3 PVP对超细铜粉的影响

在制备超细金属粉的过程中,加入高分子表面活性剂PVP可防止金属粉团聚,同时对其粒径和形貌也有一定影响。在上述试验条件下,往 $\text{Cu}_2\text{O}$ 混浊液中分别加入0, 0.5, 1, 2g PVP进行试验。图4(a)和图4(b)分别是不加PVP和加1g PVP制备的超细铜粉的SEM照片。由图4可知,不加PVP时,铜粉颗粒的表面存在斑点、不光滑,且团聚明显。加入一定量的PVP,可有效消除铜粉粒子的团聚,同时使铜粉颗粒的形貌呈类球形且外表光滑。

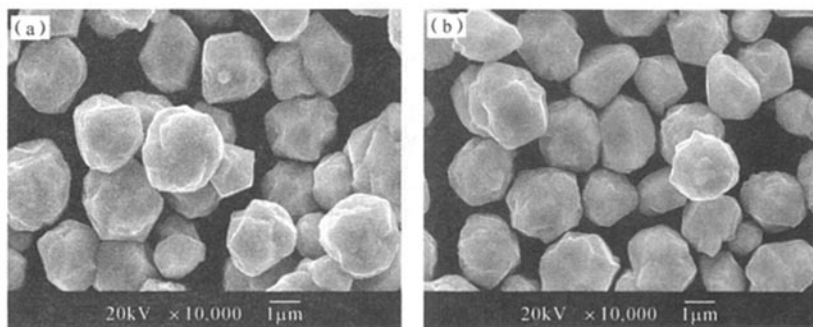


图4 不加PVP(a)和加入1g PVP(b)制备的超细铜粉SEM图

Fig. 4 The SEM of superfine copper powders prepared without addition of PVP (a) and with addition of 1g PVP (b)

图 5 为 PVP 用量对超细铜粉粒径的影响. 由图 5 可知, 当不加 PVP 或加入 0.5g PVP 时, 铜粉粒径的标准方差较大, 说明铜粉的粒径分布较宽; 当加入 1g PVP 时, 铜粉粒径的标准方差明显变小, 说明此时铜粉粒度比较均匀; 当 PVP 用量进一步增加时, 标准方差变化不大, 说明再加大 PVP 用量对铜粉粒度均匀性的影响不大. 随着 PVP 用量的增加, 超细铜粉的平均粒径与最大粒径之间的差值越来越小, 亦说明其粒度越来越均匀.

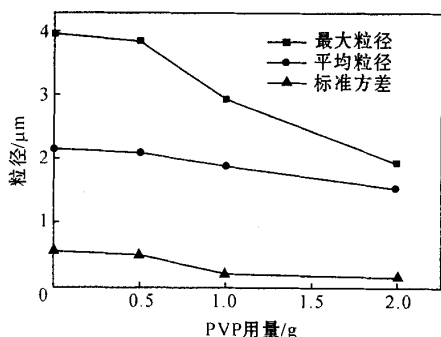


图 5 PVP 用量对超细铜粉粒径的影响

Fig. 5 The effect of PVP dosage on particle size of superfine copper powders

## 2.4 超细铜粉的分析与表征

将在最佳条件所制得的铜粉进行 XRD 分析, 衍射图谱如图 6 所示. 将图 6 与 PDF(040836) 卡对照后发现, 图 6 中的 2.085, 1.810, 1.275 衍射峰全为铜的特征峰, 表明所制得的产品为纯铜粉. 图 7 是所制得的超细铜粉的扫描电镜图. 由图 7 可知, 所制得的铜粉颗粒均匀、呈类球形、分散性好.

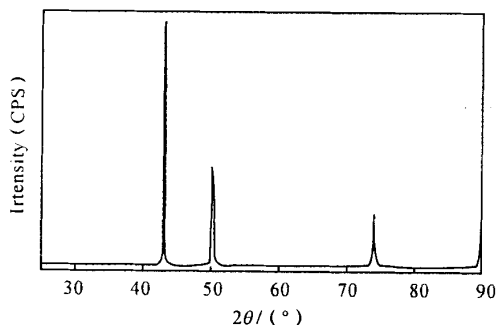


图 6 产物的 XRD 谱图

Fig. 6 The XRD of products

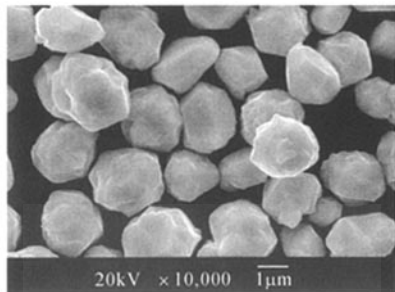


图 7 制备的铜粉形貌

Fig. 7 Appearance of copper powders prepared

## 3 结 论

(1) 用该法制得的铜粉形貌呈球形, 颗粒均匀且可控, 分散性好.

(2) 用葡萄糖预还原有利于铜粉颗粒的均匀生长; 分两步添加水合肼可将 Cu 晶体成核与生长两个过程分开, 有利于铜颗粒的均匀生长.

(3) 添加适量的 PVP, 可使超细铜粉颗粒的球形度更高、粒度均匀及表面光滑, 并能有效消除铜粉的团聚.

## 参考文献:

- [1] 陈祥冲, 黄新友. 多层陶瓷电容器研究现状和发展展望[J]. 材料导报, 2004, 18(9): 12-14.
- [2] WU Songping, QIN Haoli, LI Pu. Preparation of fine copper powders and their application in BME-MLCC[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2006, 13(3): 250-254.
- [3] 蒋渝, 陈家钊, 刘颖, 等. 多层片式陶瓷电容器 MLC 研发进展[J]. 功能材料与器件学报, 2003, 9(1): 100-102.
- [4] 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): 18-20.
- [5] MA Liguang, YANG Xiuhua, XIE Jida. Study on preparation of nano copper powder by micro emulsion and its application in lubrication oil[J]. Lubrication Engineering, 2004, 164(4): 87-90.
- [6] 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(3): 98-100.
- [7] 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): B169-172.
- [8] 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): 101-103.
- [9] 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): 347-350.

## Study on preparation and morphology of superfine copper powders for MLCC electrode

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

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

**Abstract:** The superfine copper powders are prepared by NaOH precipitation- glucose pre-reduction and hydrate hydrazine reduction process with  $\text{CuSO}_4$  as material. The superfine copper powders are spheroid, uniform and well-dispersed, which can be used for MLCC electrode. The effects of glucose pre-reduction, hydrate hydrazine reduction process and additive agents of PVP on copper powders have been studied. The result shows that glucose pre-reduction and adding hydrate hydrazine twice can make copper particles equally grow; PVP is benefit to the uniformity and sphericity of copper powder.

**Key words:** preparation; superfine copper powders; morphology