

Preparation of ultrafine copper powder by high frequency hydrogen plasma enhanced reduction

Huacheng JIN^{1,2}, Liuyang BAI¹, Junmei FAN¹, Guolin HOU¹, Fei DING¹, Fangli YUAN^{1,3*}

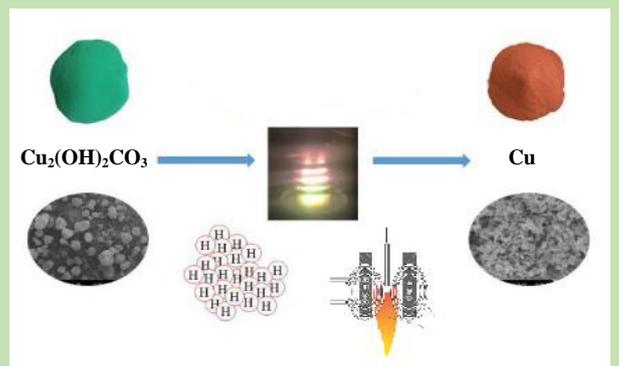
1. State Key Laboratory of Multiphase Complex Systems, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

2. School of Chemical Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

3. College of Materials Science and Opto-Electronic Technology, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: Ultrafine copper powder is widely used in the fields of electronics, lubrication, catalysts, due to its large specific surface area, excellent thermal conductivity and high surface activity. The ultrafine copper powder's application performance is determined by the control technology of spherical, uniform particle size, monodisperse and high purity. The ultrafine copper powder was prepared by high frequency hydrogen plasma enhanced reduction with characteristics of simple operation, high purity, controllable atmosphere and less environmental pollution. The free radicals produced by hydrogen plasma arc was helpful to control the morphology and the particle size of copper powder. The feeding rate, reducing hydrogen flow rate, hydrogen distribution position, reaction zone space, cooling temperature, and the optimal process conditions were determined, and more uniform and well dispersed ultrafine spherical particles were prepared with particle size mainly between 100 and 200 nm. The oxygen content was under 1%, bulk density was 0.502 g/cm³.

Key words: ultrafine copper powder; hydrogen plasma; enhanced reduction; spherical uniform particle size; monodisperse



收稿: 2019-09-03, 修回: 2019-12-26, 网络发表: 2020-01-19, Received: 2019-09-03, Revised: 2019-12-26, Published online: 2020-01-19
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(编号: 51574211; 11535003; 21878312); 多相复杂系统国家重点实验室自主部署课题(编号: MPCs-2019-A-11)
作者简介: 金化成(1988-), 男, 北京市人, 工程硕士, 工程师, 应用化学专业, E-mail: hcjin@ipe.ac.cn; 袁方利, 通讯联系人, E-mail: flyuan@ipe.ac.cn.

引用格式: 金化成, 白柳杨, 范俊梅, 等. 高频氢等离子体增强还原制备超细铜粉. 过程工程学报, 2020, 20(8): 979-988.
Jin H C, Bai L Y, Fan J M, et al. Preparation of ultrafine copper powder by high frequency hydrogen plasma enhanced reduction (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2020, 20(8): 979-988, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.219302.

高频氢等离子体增强还原制备超细铜粉

金化成^{1,2}, 白柳杨¹, 范俊梅¹, 侯果林¹, 丁飞¹, 袁方利^{1,3*}

1. 中国科学院过程工程研究所多相复杂系统国家重点实验室, 北京 100190

2. 中国科学院大学化学工程学院, 北京 100049

3. 中国科学院大学材料科学与光电技术学院, 北京 100049

摘要: 利用高频感应热氢等离子体强化还原制备超细铜粉, 考察了加料速率、还原氢气流量、氢气分布位置、反应区空间、冷却温度等因素对铜粉颗粒性能的影响, 对制备的铜粉颗粒进行氧含量、XRD 晶体结构、松装密度、粒度分布和比表面积的特征。结果表明, 优化的工艺条件为反应区内径 100 mm, 加料速率 4 g/min, 淬火气氩气气量 500 L/h, 氢气气量 500 L/h 并通入少量载气, 由氢等离子体电离产生的氢自由基可强化反应实现瞬时还原, 不仅可控制铜粉形貌, 还能有效控制铜粉颗粒大小; 利用该方法制备出粒径分布 100~200 nm、分散性好的超细球形铜粉颗粒。该方法操作简便、产品纯度高、气氛可控、对环境污染小。

关键词: 超细铜粉; 氢等离子体; 强化还原; 均匀球形颗粒; 单分散

中图分类号: TB34 文献标识码: A 文章编号: 1009-606X(2020)08-0979-10

1 前言

超细铜粉指粒径介于 1 nm~10 μm 的铜粒子, 包括 1~100 nm 的纳米颗粒和 0.1~10 μm 的微细铜颗粒^[1], 具有优良的电导率和热导率、比表面积大等特殊的物理、化学性质, 尤其是纳米颗粒, 表现出了新的物理化学特性^[2], 如表面效应、小尺寸效应、宏观量子隧道效应、量子尺寸效应(纳米颗粒独特性质)^[3], 不仅可应用于电子屏蔽材料、导电胶、导电填料、导电涂料、导电复合材料原料等, 还被用于高效催化剂、润滑油添加剂、纳米晶铜、医药等多个领域中。球形和类球形铜粉具有较低的孔隙度及相对滑动摩擦因数, 可与其他材料均匀混合^[4], 又因其具有较好的导电性和低成本优势, 可作为导电填料添加至导电胶中, 逐渐取代锡铅焊料^[5]。在催化材料领域, 如高分子聚合物的氢化反应中, 其作为反应催化剂表现出极高的选择性和较高的活性^[6]。杜芳林等^[7]利用氢电弧等离子体法制备的超细铜粉, 将粉体负载到载体表面上得到金属催化剂, 其对 CO 氧化反应的催化活性与工业常用的钯催化剂活性相当, 但具有明显的成本优势。超细铜粉还可用于润滑油领域, 研究^[8]表明, 在润滑油中添加 50~100 nm 铜粉可降低摩擦、减少磨损, 大大提高润滑油的承载能力, 更能适应高速重载和瞬时失油等特殊工况, 降低磨损性能, 延长设备使用寿命。

制备超细铜粉的方法有固相法、液相法及气相法。有研究通过固相球磨^[9], 利用水合肼^[10]、硼氢化钾^[11]、

甲醛^[12]、葡萄糖^[13]等还原剂液相还原, 通过电爆法^[14]加热纯铜丝使其汽化、蒸发并冷凝等方法制备纳米或微细颗粒。但这些方法制备周期长、易引入杂质导致产物纯度较低、粒径不均一, 在制备过程中使用有毒物质会对环境造成危害。而高频感应等离子体, 由感应线圈产生, 反应气氛可控, 同时制备过程中副产物只有水汽, 不引入新杂质, 可制备出高纯粉体。高频感应热等离子体具有温度高、能量密度大等特点^[15], 作为高温热源能制备一些难熔或超高温条件下反应的粉体材料, 可使一些反应在瞬态条件下完成, 大大缩短了产品的生产周期。

等离子体可被看作“电离的气体”, 当物质受到外加能量(如磁、电、热能)作用后, 原子中外层电子的势能急速下降, 最后脱离核场的束缚而逃逸到远处, 这就是通常所说的电离^[16]。如果物质完全被电离则成为等离子态, 具有很高的能量, 可利用该能量对反应物加热并提供分解、还原反应所需热量。等离子体的温度可达很高的数量级, 高频等离子体的电子温度 T_e 约为 10^4 K, 处于热力学平衡状态。由于热等离子体是由带电粒子组成的电导体, 可通过磁场控制其运动。

本工作以碱式碳酸铜为原料, 利用氢等离子体温度较高、冷却速率快及提供活性 H 的特点, 一步还原制备了纳米铜粉。此工艺流程简单、瞬态反应、副产物无毒无害, 对工业化生产具有较大优势。

2 实验

2.1 材料与试剂

实验所用材料和试剂有碱式碳酸铜 $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3]$, 分析纯, 上海麦克林有限公司], 80 目标准筛(180 μm , 浙江上虞市公路仪器厂), 氩气(Ar)、氢气(H_2)均为普通纯(北京环宇京城京辉气体有限公司)。

2.2 实验设备与分析仪器

实验设备主要有自制的 30 kW 射频等离子制粉设备, 加料器、等离子体源灯具、加料枪、反应器、收尘器等均为自行加工, 3.5 kW 引风机及标准检验筛(180 μm , 新乡高服机械股份有限公司)。

分析仪器主要有 ON-3000 脉冲红外热导氧氮分析仪(钢研纳克检测技术股份有限公司), 松装密度测试仪(10/20/30 mL, 东莞市大中仪器有限公司), JSM-7610F 热场发射扫描电子显微镜(SEM, 日本 JEOL), JEM-2100 六硼化镧透射电子显微镜(TEM, 日本株式会社), X'Pert PRO MPD X 射线衍射仪(XRD, 荷兰帕纳科公司), AUTOSORB-IQ-XR-C 全自动比表面积测试仪(BET, 美国康塔仪器公司)。

制备超细铜粉的反应系统主要包括以下几部分:(1) 高频机, 包含核心部件振荡管和感应线圈, 提供激励磁场完成与等离子体灯具内气体的能量耦合;(2) 等离子体源, 由两个同轴石英管组成, 两种工作气体中气、边气通入其中, 维持等离子体弧连续稳定运行;(3) 不锈钢收料装置, 经反应器冷却的产品随着引风系统气流进入收料装置, 一部分较粗的、团聚的颗粒由于重力作用沉积在收料装置底部缸内, 另一部分分散性较好的细颗粒随着引风系统气流吸附在布袋的表面; 引风系统, 将系统内的气体源源不断地抽出, 通过调节负压调节阀使反应系统内保持一定的负压, 可维持等离子体系统内各参数稳定;(4) 加料器和加料枪, 通过控制加料器的电机转速可使加料速率可控, 原料粉体通过加料器均匀、稳定地输出至加料枪并进入等离子体弧中, 调节载气的大小可改变原料在等离子体弧中的停留时间, 即反应时间; 加料枪, 深入至等离子体源内, 起到引弧作用, 同时枪头位于弧中心区, 原料出枪后立即进行反应, 其中枪头内径 3 mm、氢气和氩气混合作为载气与原料一起进入等离子弧, 载气的流量为 210 L/h, 假设原料在等离子体弧中的运行距离为 100 mm, 可计算出物料在等离子弧中停留时间约为 12.8 ms; 不锈钢反应器, 经过等离子体弧的过饱和蒸汽在反应器中完成成核、结晶、长大的过程, 再经冷却使晶粒控制在一定粒径范围内, 防止其过度生长;(5) 气体供给系统, 用于提供等离子体运行所需的稳定气体, 通过流量计控制流量;(6) 冷却水系统, 提供冷却水冷却反应器及必要的设备。图 1 为实

验设备示意图。

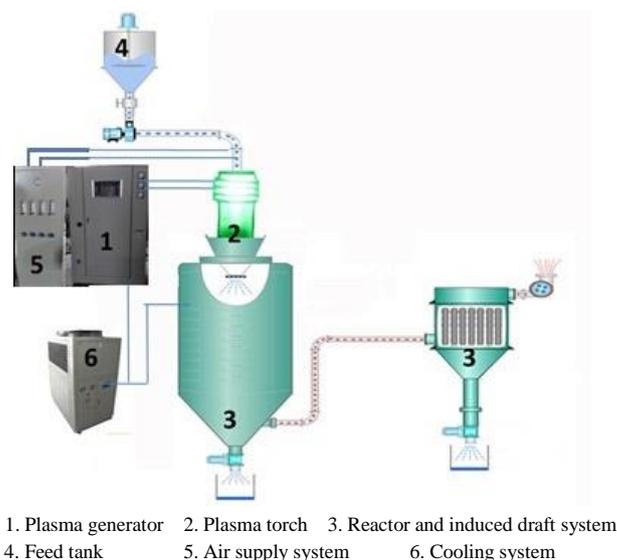


图 1 实验设备示意图

Fig.1 Schematic diagram of experimental equipment

2.3 实验方法

2.3.1 制备超细铜粉实验步骤

将原料过筛, 去除筛上大颗粒及杂质, 防止其阻塞加料管路造成进料不连续或不进料。过筛原料称重后加入加料器中, 通过调节电机转速确定加料速率。向系统内通入一定量工作气体, 调节高频机输入电压, 同时用高频电火花塞将等离子体源内的气体电离, 形成稳定的等离子体弧, 运行 5 min 使系统内残留的空气彻底排除干净。然后向系统内通入一定量氢气, 打开加料器开始进料, 加料过程中调节引风负压使整个系统维持微负压状态, 确保设备参数及等离子弧的稳定。运行一段时间后停止进料, 关闭氢气, 继续运行 3 min 后切断输入电压熄弧, 整个系统通入少量氩气作为保护气防止生成的铜粉氧化, 也可使铜粉快速冷却。待整个系统完全冷却后收集各部位的产品, 密封妥善保存、检测。等离子体运行参数: 功率 35 kW、射频 4 MHz、系统真空度 40~60 mm H_2O 柱、弧长度 100 mm、中气(氩气) 2 L/h、边气(氩气) 4 L/h、载气(氩气) 150 L/h、载气(氢气) 60 L/h。

2.3.2 超细铜粉表征

(1) 氧含量: 用脉冲红外热导氧氮分析仪对产品的氧含量进行检测。

(2) 松装密度: 利用松装密度测试仪对产品进行测试, 参考《金属粉末松装密度的测定》(GB/T 1479.1-2011), 取一定量的产品放入松装密度测试仪的漏斗, 用细铁丝将粉末捅至 20 mL 量杯中, 当粉体注满整个量杯

后,用钢板尺刮平,称量量杯的总质量,计算松装密度。

(3) 形貌:样品的形貌用扫描电镜进行观察,用牙签蘸取少量样品放在称样纸上,轻轻揉搓称样纸,然后用导电胶粘取少量样品至样品台上;用透射电子显微镜观察颗粒大小,取少量样品分散于无水乙醇中,超声分散 5 min,用滴管在镀有碳膜的铜网上滴 3 滴,晾干。

(4) 物相分析: XRD 表征物相组成。用小勺盛取少量样品装入铝样品框槽,用载玻片轻压铝制样品框使其均匀铺满整个框槽,固定压制成型后分析。

(5) 比表面积:用比表面测试分析仪进行样品的比表面积测试。粉末样品在真空中脱气处理 12 h 后,在液氮温度下以氮气为探针分子测试得其比表面积数据。

3 结果与讨论

针对过程中可能对铜粉纯度、粒径等方面产生影响的不同工艺条件,如加料速率、反应区空间大小、氢气分布位置、还原氢气流量、冷却温度等进行优化。

3.1 工艺条件对超细铜粉性能的影响

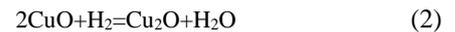
3.1.1 加料速率对超细铜粉纯度的影响

图 2(a)为不同加料速率下产物的氧含量。可以看出,随加料速率升高,产物的氧含量随之增大,铜粉的纯度逐渐降低。假设产物中的氧化物只以氧化铜形式存在,表明随加料速率增加,未被氢气还原的氧化铜数量增多。因等离子体功率一定即总热量一定,加料速率增加意味着有更多的粒子需要吸收相同的热量达到其反应温度,每个粒子平均吸收的热量减少,同时因氢气流量和设备功率一定,活性 H 自由基的总数也一定,加料

速率升高导致单个颗粒与单个自由基碰撞的概率减少,产物中氧化铜含量较高。

图 2(b)为不同加料速率下产物的 XRD 谱。可以看出,加料速率由 2 g/min 增加至 4 g/min 时, XRD 谱中在 36.4°和 61.3°处出现了两个氧化亚铜的特征峰,与卡片 05-0667 相匹配,属面心立方结构,晶胞常数 $a=4.2696$ 。表明产物中氧化物主要为氧化亚铜而不是氧化铜。继续增大加料速率至 6 g/min 时,产物成分更复杂。虽然加料速率为 2 g/min 时氧含量最低, XRD 也未检测出铜氧化物的特征峰,但当加料速率增至两倍即 4 g/min 时,氧含量并未增至两倍,而加料速率增至 3 倍即 6 g/min 时,氧含量增至 3 倍左右,考虑产量尽可能最大化,所以选择 4 g/min 作为加料速率。

氧化铜参与生成氧化亚铜的反应有三种:



由于碱式碳酸铜分解生成氧化铜而不是氧化亚铜,因此氧化亚铜是由氧化铜发生后续反应生成的,包括氧化铜与铜歧化反应[反应(1)]、氧化铜与氢气还原反应[反应(2)]和氧化铜自身分解反应[反应(3)]三种。因还原反应优于分解反应进行,歧化反应需要铜作为还原剂参与,而铜的还原能力比氢弱,即氧化铜应先与氢气发生反应,所以反应(2)为 Cu_2O 的主要来源。表明在系统内某一区域,可能氢气的浓度较低而氧化铜的浓度很高,过量的氧化铜与氢气反应生成氧化亚铜。

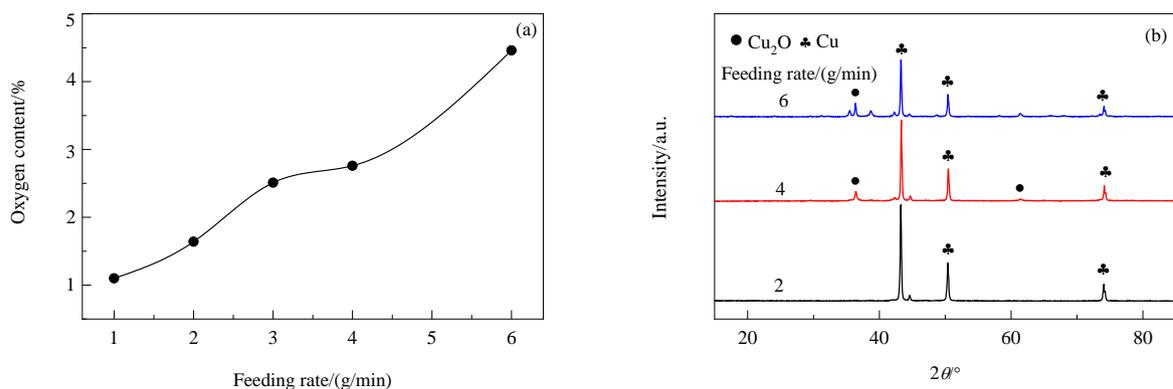


图 2 不同加料速率下超细铜粉的氧含量和 XRD 谱

Fig.2 Oxygen contents and XRD patterns of ultrafine copper powder under different feeding rates

3.1.2 反应区空间大小对超细铜粉的影响

冷却系统中温度梯度的大小直接决定了最终粉体

的颗粒大小及粒度分布。由于超细粉体在形成过程中经历一个成核、结晶、长大的过程,而这些过程主要在冷

却系统中完成, 因此, 通过改变反应区空间, 即反应器内壁直径的大小, 继而改变冷却面积, 可起到调节温度梯度的作用。表 1 为不同反应区空间产物的粒度分布、氧含量及松装密度。

图 3 为不同大小反应区空间制备的超细铜粉电镜照片。可以看出, 反应区空间为 200 mm 产物的颗粒粒径最大、粒度分布也不均匀。反应区空间过大(200 mm)时, 一部分颗粒迅速到达反应器壁冷却, 晶核立即停止生长, 但没有在一定温度下与氢气发生还原反应, 导致氧含量较高; 另一部分颗粒集中在反应区中间, 很难到达反应器壁, 晶核过度生长, 但由于该位置位于等离子弧的正下方, 氢气浓度也相对较大, 还原反应进行地彻底, 这一部分颗粒较少, 导致反应区空间大的产品氧含量、松装密度均较高。反应区空间过小(60 mm)时, 虽然颗粒通过的时间最短, 但冷却面积也最小, 除反应器内壁温度较低之外, 其他区域的温度梯度变化不明显, 且随加料时间延长, 反应器壁很快沉积一层颗粒, 传热效

果变差, 不能很好地起到快速冷却的作用, 所以松装密度反而比 100 mm 空间反应得到的产品大。

表 1 不同反应区空间产物粒度分布、氧含量、松装密度
Table 1 Product size distribution, oxygen content, bulk density in different reaction zone spaces

Reaction zone space/mm	200	100	60
The average particle size/nm	370	330	360
Percentage of particle size<400 nm/%	67.5	77	65.3
Oxygen content/%	5.130	1.740	2.540
Bulk density/(g/cm ³)	0.741	0.536	0.669

一般地, 粉体松装密度与其粒径、球形度、表面粗糙度等因素有关, 通过 SEM 照片可以看出所得产品的球形度和表面粗糙度相近, 则可近似认为当粒径减小后松装密度也降低, 反应区空间 100 mm 所得产品松装密度更低, 则平均粒度也更细。所以通过改变反应器的内径可对产品粒径进行调控。

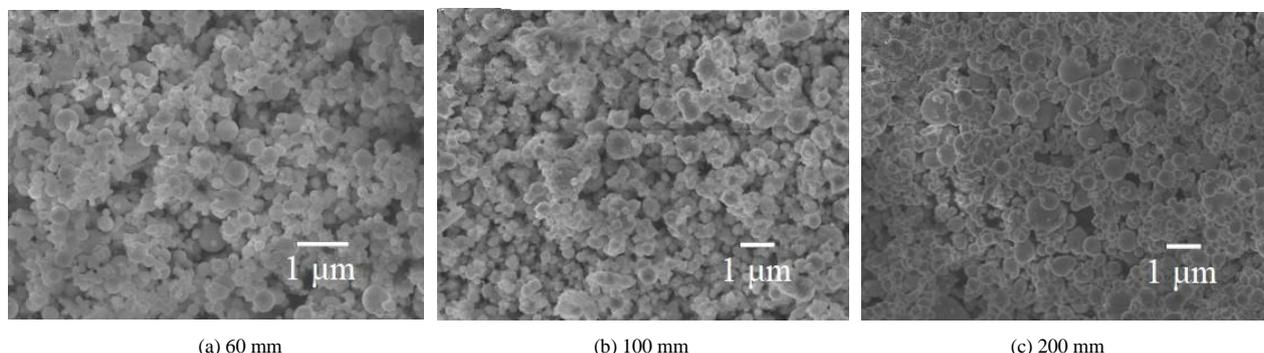


图 3 不同反应区空间产物扫描电镜照片
Fig.3 SEM images of products in different reaction zone spaces

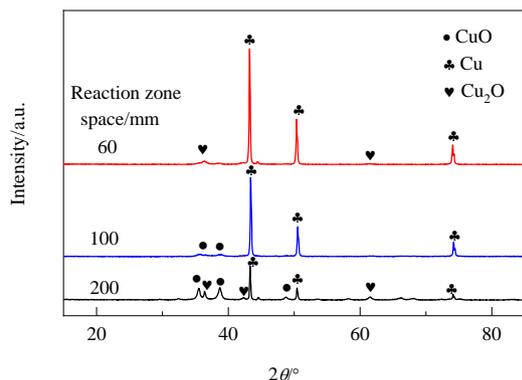


图 4 不同反应区空间超细铜粉的 XRD 谱
Fig.4 XRD patterns of ultrafine copper powders in different reaction zone spaces

图 4 为不同大小反应区空间制备的超细铜粉的

XRD 谱。可以看出, 反应区空间为 100 mm 在 35.72° 和 38.96° 处出现单斜晶氧化铜, 对应卡片编号 41-0254, 反应器空间减小至 60 mm 时, 在 36.37°, 61.43° 处有 2 个氧化亚铜峰, 对应卡片编号 05-0667, 而反应区扩大至 200 mm 后产物成分较复杂, 同时含铜、氧化铜、氧化亚铜。氧化铜中氧含量为 20%, 而氧化亚铜氧含量为 11.1%, 根据表 1 中的氧含量测试结果, 对比 100 和 60 mm 的反应区空间, 表明反应区空间减小至 60 mm 时, 氧化铜被不同程度地还原, 但未还原彻底的较多, 而反应区空间为 100 mm 时, 少部分氧化铜完全没有被还原, 其平均粒径更小、粒度分布更均匀, 因此, 选择 100 mm 的反应区空间作为反应条件。

3.1.3 氢气分布位置对超细铜粉的影响

实验中考察在反应区不同位置通入氢气时产品铜

粉的性质变化。分别从以下几个位置混入氢气：(a) 边气混入氢气，氢气和氩气混合均匀后从等离子体源切向旋转进入石英管内；(b) 从载气混入氢气，氢气与物料一起从加料枪口喷出；(c) 从淬冷气混入氢气，氢气和氩气混合均匀后从等离子弧下端进入反应区内。

图5为不同位置通入氢气后产物的XRD谱，产物主要为铜，与03-1005卡片相匹配，属面心立方结构，晶胞常数 $a=3.6150$ ，在 43.3° 、 50.4° 、 74.1° 有3个铜特征峰。其中氢气由淬冷气部位加入后的产物在 36.42° 有一个氧化亚铜峰，由载气部位加入后的产物在 36.42° 有一个氧化亚铜峰。从物相分析上看，氢气由淬冷气、载气部位加入后产物中均检测出含氧化物，其氧含量均较高，而从边气加入氢气产物未检测到氧化物，氧含量明显偏低。

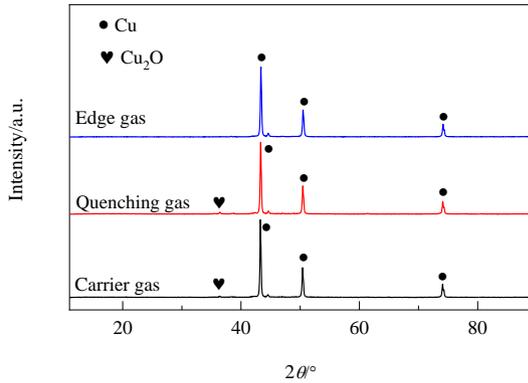


图5 不同位置通 H_2 时产物的XRD谱

Fig.5 XRD patterns of products obtained by introducing H_2 at different positions

图6为不同位置通入氢气后产物的SEM照片。可以看出，不同位置引入氢气对粒度的影响差别不大。

图7为利用Nano Measer 1.5粒度分布软件统计照片中颗粒的大小，给出了相应的粒度分布图。采用软件

对图像进行分析发现，直径在100 nm及以下范围内的颗粒所占比重有所不同，载气部位通入氢气时100 nm以下颗粒占有所有颗粒比重最高，为26.9%；而由淬冷气部位通入氢气时100 nm以下颗粒占有所有颗粒比重最低，为22.5%。

如表2所示，从边气部位通入氢气时铜粉的松装密度较其他部位高，从边气混入氢气，在与物料接触之前氢气已经被加热，且由于氢气气流方向为螺旋向下，物料运动方向为垂直向下，所以氢气和物料呈 90° 相互接触混合，接触面积、接触几率最大，可充分反应，但晶粒易过度生长。

根据颗粒比表面积可近似推算出颗粒的当量直径 $D=6/A\rho$ ，其中 D 为颗粒的当量直径(m)， A 为比表面积(m^2/g)， ρ 为密度(kg/m^3)，向淬冷气通入氢气所得产品颗粒的直径为181 nm，利用Nano Measurer 1.5软件将扫描电镜照片进行手动统计，颗粒平均直径158 nm，与之基本吻合。

综上所述，虽然从边气通入氢气产品氧含量最低，但松装密度高、颗粒平均粒径大、纳米级的颗粒所占比例少，从淬冷气和载气位置通入氢气产品氧含量稍高，可通过改变其他条件弥补，同时二者差别不是很大，实验中可以在两处位置都通入一些氢气，使与载气氢气接触后还没有完全还原的氧化铜粉继续和淬冷气的氢气再次接触进行还原反应。

3.1.4 还原氢气流量对超细铜粉的影响

经计算，每生成1 g氧化铜所需氢气气量为0.28 L，按碱式碳酸铜加料速率4 g/min估算，氧化铜生成量139 g/h，则氢气气量为39 L/h。但在实际反应中不能只满足氢气和氧化铜按1:1比例反应，氢气需过量。因此，实验中所用氢气气量为150, 300, 500 L/h。

从表3中可以看到，氢气气量增大，产物氧含量逐渐降低，氢气气量为500 L/h时氧含量仅为0.86%；氢

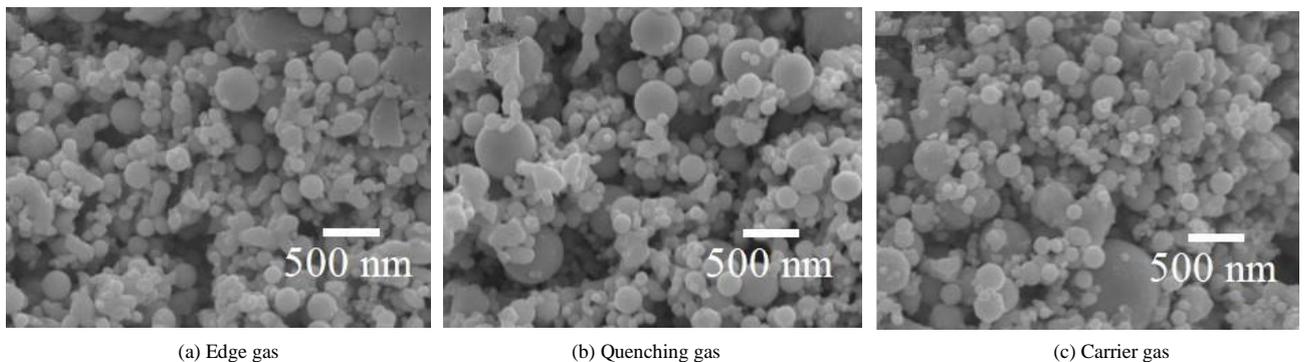
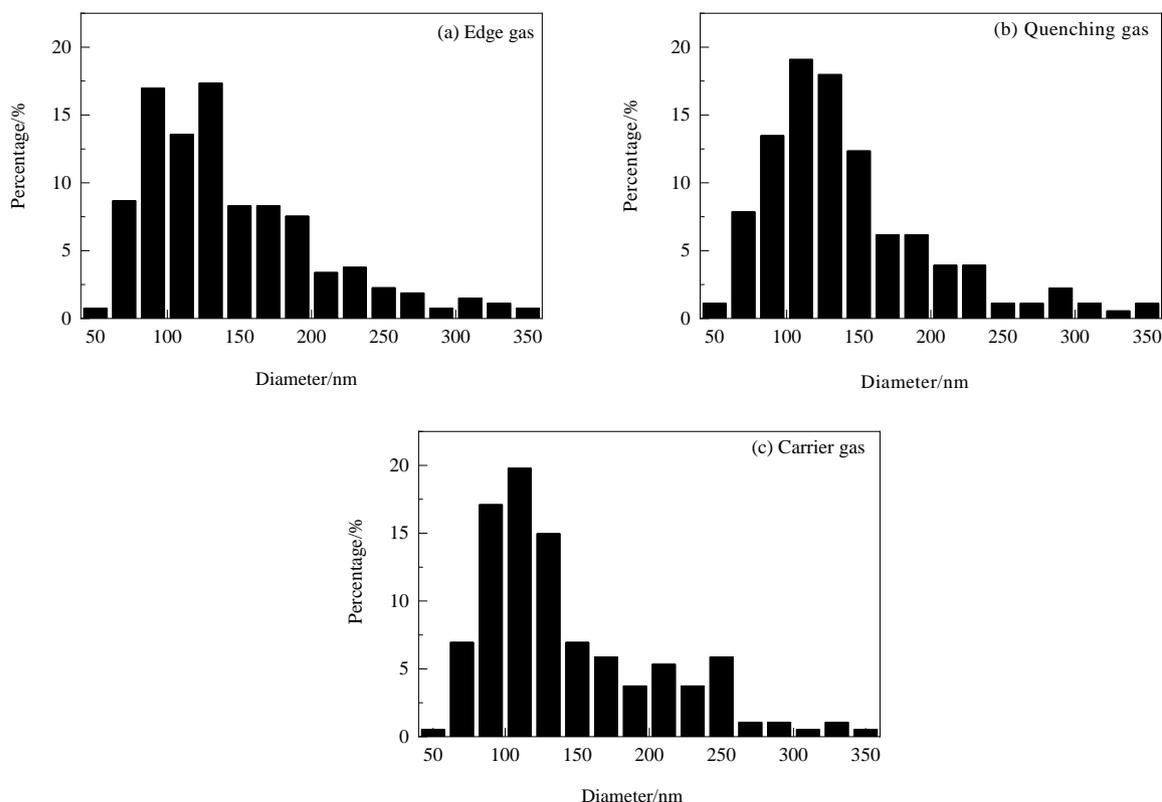


图6 不同位置通 H_2 时产物的扫描电镜照片

Fig.6 SEM images of products obtained by introducing H_2 at different positions

图 7 不同位置通 H₂ 时产物的粒度分布Fig.7 Particle size distributions of products obtained by introducing H₂ at different positions表 2 不同位置通 H₂ 时产物的松装密度及比表面积Table 2 Bulk density and specific surface areas of products obtained by introducing H₂ at different positions

Position	Bulk density/(g/cm ³)	Specific surface area/(m ² /g)
Edge gas	0.539	2.84
Quenching gas	0.474	3.70
Carrier gas	0.476	3.81

表 3 不同 H₂ 气量下产物的氧含量和松装密度Table 3 Oxygen contents and bulk densities of products under different H₂ gas flow rates

H ₂ gas flow rate/(L/h)	Oxygen content/%	Bulk density/(g/cm ³)
150	1.70	0.474
300	1.11	0.387
500	0.86	0.518

气气量为 300 L/h 时松装密度最小, 继续增大气量松装密度反而增大。氢气加入系统中不仅参与反应, 同时也能提高等离子体弧尾焰的焓值, 加快传热速率, 使小颗粒相互碰撞的几率和速率加快, 可能会生成一部分大颗粒, 导致松装密度增大。由于产品优先考虑纯度, 选择氢气气量为 500 L/h。

3.1.5 冷却温度对超细铜粉的影响

水冷反应器可以起到强制冷却的作用, 但反应器的高度、直径一定, 无法细微调节冷却效果, 从等离子体弧下通入气体(淬火气)可解决这个问题, 通入气量大, 冷却速率大。实验中淬火气位置位于等离子弧尾焰的末端。表 4 为不同淬火气气量条件下产品的氧含量和松装密度结果, 其中氢气气量固定为 500 L/h, 仅改变氩气气量。可以看到, 随氩气气量增加, 氧含量先减小后增加, 松装密度逐渐增大。原因可能与与氢气、氩气分子本身的性质有关。

表 4 不同 Ar 气量下产物的氧含量及松装密度

Table 4 Oxygen contents and bulk densities of products under different Ar gas flow rates

Ar gas flow rate/(L/h)	Oxygen content/%	Bulk density/(g/cm ³)
0	2.34	0.502
500	0.86	0.518
1000	1.74	0.577

氢气的摩尔质量为 1.008 g/mol, 氩气为 39.948 g/mol, 假设单位时间内流经管路出口截面处的所有气体分子看作一个整体, 则氩气的质量要远远大于氢气的质量。由于速度一定, 动能与质量呈正比, 氩气从管路出口流出后动能更大, 能克服一定的阻力, 速度衰减更

慢。因淬火气气体管路出口位于反应器壁处,物料更多的集中在反应器的中垂线附近,所以淬火气必须有足够的“力量”吹到这里与物料混合,而氢气因动能不足,速度衰减较快,一部分氢气还停留在反应器壁附近无法到达中央,很难与物料完全接触。由于氢气气量一定,仅改变了混入的氩气气量,混入氩气可起到“助推”氢气的作用,氩气带着氢气来到反应器中央,使该部位有更多的氢气分子与氧化铜接触发生还原反应,纯度提高氧含量降低。而继续增大冷却气量导致氧含量增高的原因可能是因为气量过大,使通过该区域的高温粉体降温幅度过快,铜氧化物没有被氢气完全还原导致。由于产品优先考虑纯度,选择氩气气量为 500 L/h。

3.2 等离子体制备超细铜粉工艺优化

图 8 为原料碱式碳酸铜的扫描电镜照片,可以看出,原料为类球形或椭球形颗粒,颗粒直径在 20~40 μm ,而类球型或椭球型颗粒是由许多短棒状或片状小粒子堆积形成,这些小粒子的长度约为 1~4 μm 。图 9(a)和 9(b)为经过高频氢等离子体一步还原制备的超细铜粉产品扫描电镜照片,图 9(c)为透射电镜照片。可以看到,产物颗粒形貌为球形或类球形,颗粒粒径不超过 500 nm,大多集中于 100~200 nm 之间,并未出现大面积团聚或很多小颗粒烧蚀在一起的情况。表明经氢等离子体一步强化还原后生成的铜粉在反应器骤冷条件下并未继续长大,可将粒径控制在小于 500 nm 范围内,同时颗粒在表面张力作用下,易生成球形,骤冷后球形颗粒停止生长。且球形颗粒间的分散性较好,表明经过等离子弧处理后可生成超细、单分散、球形度高的颗粒。

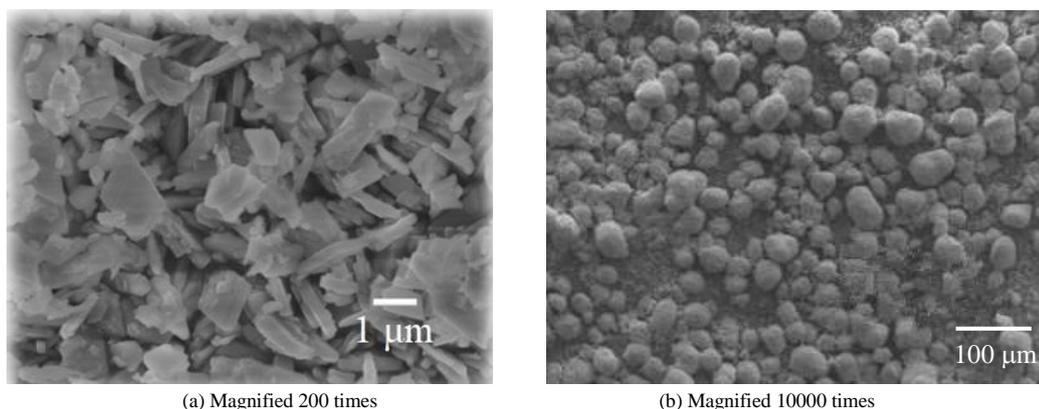


图 8 碱式碳酸铜扫描电镜照片
Fig.8 SEM images of basic copper carbonate

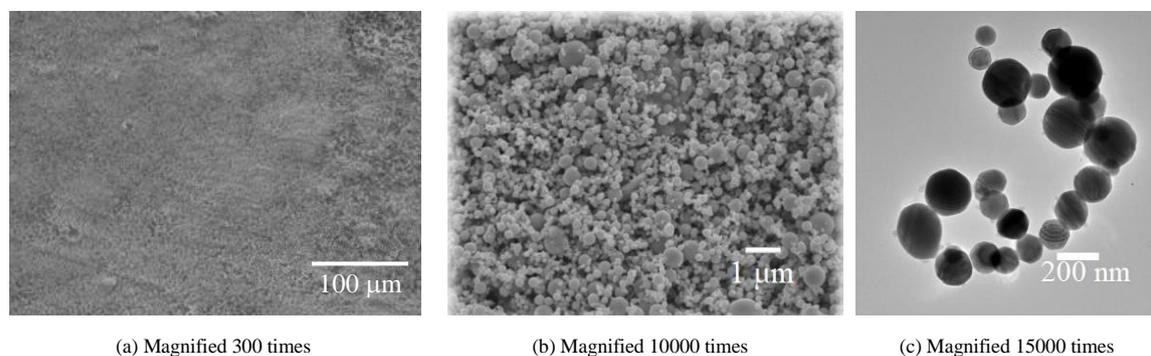


图 9 高频氢等离子体一步还原制备的超细铜粉的扫描电镜和透射电镜照片
Fig.9 SEM and TEM images of ultrafine copper powder produced by high frequency hydrogen plasma one-step reduction

图 10(a)为原料的 XRD 晶相分析结果,图 10(b)为超细铜粉产品的 XRD 晶相分析结果。可以看出,原料已经完全转化,产品中并未检测出碱式碳酸铜的衍射峰,其中产品的 XRD 谱在 43.2°, 50.4°, 74.0° 附近有 3 个特征峰,与 04-0836 卡片匹配,为立方晶体的铜,晶胞

常数 $a=b=c=3.615$, 对应晶面为(111), (200), (220), 表明原料碱式碳酸铜经氢等离子体还原后产物为铜,无其他氧化产物,分解、还原反应一步进行完全,验证了氢等离子体具有一步增强还原碱式碳酸铜的能力。

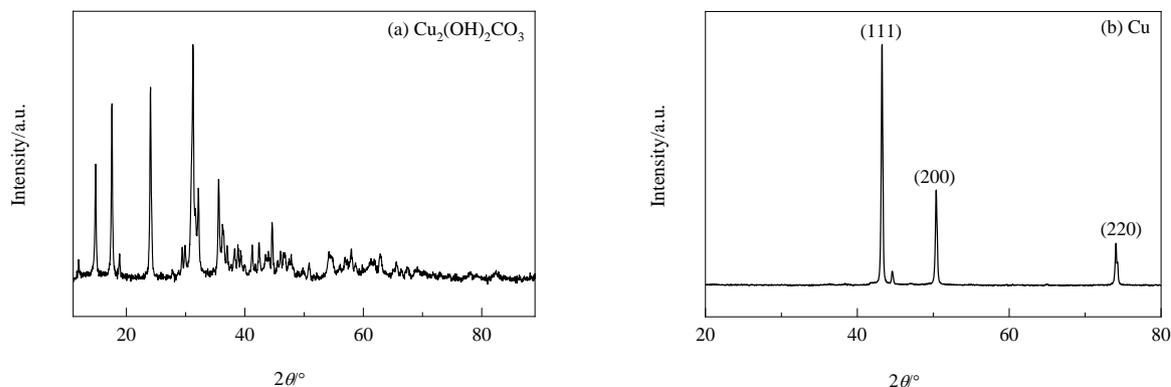


图 10 原料及产品的 XRD 晶相分析
Fig.10 XRD phase analysis of raw material and product

图 11 为超细铜粉产品的粒度分布, 利用 Nano Measer1.5 粒度分布软件统计 SEM 照片中 300 个颗粒的大小, 给出了相应的粒度分布图, 可以看到粒度主要集中在 100~150 nm 及附近, 约占总量的 70%, 100 nm 左右的颗粒约占比 45%。结合 SEM 照片, 表明经氢等离子体一步还原制备的铜粉为超细球形颗粒, 粒径范围较窄, 分散性较好。

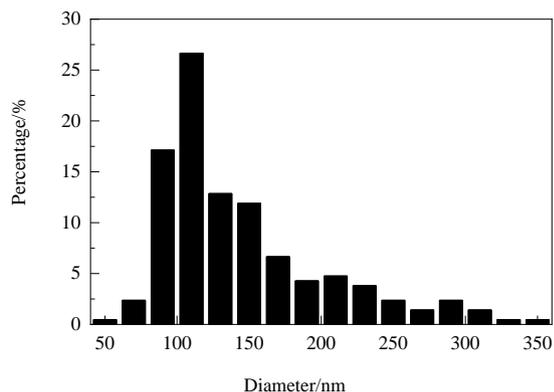


图 11 氢等离子还原制备超细铜粉粒度分布
Fig.11 Particle size distributions of ultrafine copper powder prepared by hydrogen plasma reduction

表 5 为合成的超细铜粉的氧含量、松装密度和比表面积的结果。可以看出, 氧含量为 0.86%, 由于等离子体合成的超细铜粉采用气体冷却保护, 可很好地保护超细铜粉的稳定储存和使用, 防止氧化, 所以氧的来源主要为还原未彻底的铜氧化物。通过比表面积的计算

表 5 超细铜粉产品各项检测结果

Table 5 Test results of ultrafine copper powder products

Oxygen content/%	Bulk	Specific surface
	density/(g/cm ³)	area/(m ² /g)
0.86	0.502	3.81

可知, 3.81 m²/g 的比表面积对应的球形颗粒的平均粒径基本与检测的超细铜粉粒径吻合, 松装密度为 0.502 g/cm³, 表明等离子体合成的纳米铜粉颗粒堆积较紧密。

等离子弧中通入氢气后原料碱式碳酸铜在极短的时间内还原成铜粉, 不仅因为等离子弧的高温, 还与氢气的高导热性和生成提高反应活性的“粒子”有关。

氢气导热系数为 0.1805 W/(m·K), 氩气为 0.001772 W/(m·K), 氢气的导热系数约为氩气的 100 倍, 一定程度上可提高等离子体弧区的导热效应。氢等离子体内会发生激发、解离、电离等过程, 即产生大量的活泼氢原子、氢离子和电子。张海宝^[17]利用光谱诊断的方法, 在等离子体弧中加入氢气后, 检测到了 H 自由基原子所对应的 H_α 和 H_β 谱线, 表明在氢等离子体弧中含较高浓度的 H 自由基。在毫秒级的时间内, 等离子体中的活性 H 基团就可与原料发生反应, 引起激发态的氢原子谱线 H_α 的减弱和 H_β 的消失。与常规还原反应相比, 高频氢等离子体还原在动力学上具有明显的反应速度优势, 可极大地强化常规还原反应。

从反应动力学的角度分析, 在热等离子体中产生的氢原子自由基的反应能力已远远超出了常规高温条件下的氢气分子的还原能力, 可认为氢等离子体具有增强还原的能力^[18]。而常规的氢还原反应, 反应时间长, 同时过程中可能会有中间产物氧化亚铜生成, 还需控制反应温度防止颗粒烧结团聚。物料在等离子体弧中的停留时间不超过几十毫秒, 在这个时间段内完成全部反应, 从动力学上讲, 这是常规反应无法企及的反应速度, 所以碱式碳酸铜经氢等离子弧加热后分解生成氧化铜, 再与氢气反应生成终产物铜, 反应均在瞬态条件下完成, 这个过程正是基于氢等离子体的高活性实现的。采用热等离子体氢活性粒子强化还原反应制备超细铜粉, 该方法中高温瞬态活性氢粒子的强化还原, 不仅能够有效控

制铜粉颗粒的长大,且动态还原过程还有助于提高粉体的分散性能,获得了分散性好的100~200 nm铜粉。

4 结论

本工作以碱式碳酸铜为原料,利用高频氢等离子体的增强还原作用在瞬态条件下制备出了超细铜粉,得到以下结论:

(1) 通过对工艺参数的调控,得出优化后的反应条件:反应器内径100 mm、加料速率4 g/min、淬气气量500 L/h、氢气气量500 L/h、同时载气通入少量氢气,可得到氧含量低于1%、平均粒径100~200 nm的球形超细铜粉。

(2) 利用该工艺制备出的超细铜粉,分散性好、粒度均匀、纯度高。此工艺所用原料成本低廉易获得,还原反应副产物无毒无污染,利于环保且能满足产品纯度的要求。

(3) 氢等离子体可提供超高温反应条件,产生活性H粒子,具有冷却梯度大的特点,同时设备操作简捷、可随时启动和终止,利于快速生产,相比其他制备方法优势突出。

参考文献

- [1] 王玉棉,于梦娇,王胜,等.超细铜粉的制备方法、存在问题及应用[J].材料导报,2007,21(5):126-129.
Wang Y M, Yu M J, Wang S, et al. Preparation, problems and application of ultrafine copper powder [J]. Materials Reports, 2007, 21(5): 126-129.
- [2] 孟月东,钟少锋,熊新阳.低温等离子体技术应用研究进展[J].物理,2006,35(2):140-146.
Meng Y D, Zhong S F, Xiong X Y. Advances in applied low-temperature plasma technology [J]. Physics, 2006, 35(2): 140-146.
- [3] 黄东,南海,吴鹤.纳米铜粉的制备进展[J].金属功能材料,2004,11(2):30-34.
Huang D, Nan H, Wu H. Development on preparation for nanocrystalline copper powder [J]. Metallic Functional Materials, 2004, 11(2): 30-34.
- [4] 牛雨萌,赖亦坚,赵斌元,等.微纳米铜粉的制备工艺与应用特性[J].功能材料,2018,5(49):41-48.
Niu Y M, Lai Y J, Zhao B Y, et al. Preparation and characterization of copper powder particles [J]. Journal of Functional Materials, 2018, 5(49): 41-48.
- [5] 叶南敏.纳米铜粉的新颖制备及其应用研究[D].合肥:合肥工业大学,2015:4.
Ye N M. Novel synthesis and application of nano-sized copper powders [D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2015: 4.
- [6] 陈克正,张志琨,崔作林.纳米铜粒子催化乙炔聚合产物的IR表征[J].高分子学报,2000,4(2):180-183.
Chen K Z, Zhang Z K, Cui Z L. IR characterization of products of acetylene polymerization over nano-Cu particles [J]. Acta Polymerica Sinica, 2000, 4(2): 180-183.
- [7] 杜芳林,崔作林,张志琨.负载型纳米非金属催化剂上CO的氧化[J].分子催化,1997,6(3):209-214.
Du F L, Cui Z L, Zhang Z K. Supported nanostructured non-precious metal catalysts for CO oxidation [J]. Journal of Molecular Catalysis (China), 1997, 6(3): 209-214.
- [8] 汪剑,江利,戚琴花,等.纳米铜粉作为润滑油添加剂的性能研究[J].润滑与密封,2009,34(3):66-68.
Wang J, Jiang L, Qi Q H, et al. Study on the properties of lubrication oil with copper nanoparticles as additive [J]. Lubrication Engineering, 2009, 34(3): 66-68.
- [9] 黄琳,汪万强,徐想娥.纳米铜润滑油添加剂的制备及其摩擦学性能[J].材料保护,2013,46(1):22-24.
- [10] 于梦娇,王玉棉,侯新刚.超声条件下水合肼还原制备纳米铜粉[J].粉末冶金工业,2007,17(6):19-22.
Yu M J, Wang Y M, Hou X G. Preparation of copper nanoparticles by chemical reduction with hydrazine under ultrasonic action [J]. Powder Metallurgy Industry, 2007, 17(6): 19-22.
- [11] 黄钧声,任山,蔡俊威.分散剂PVP对液相还原法制备纳米铜粉的影响[J].广东工业大学学报,2005,22(2):16-20.
Huang J S, Ren S, Cai J W. Effects of dispersing agent on the nanocrystalline copper powders prepared by reduction in aqueous solution [J]. Journal of Guangdong University of Technology, 2005, 22(2): 16-20.
- [12] 周玉新,刘朝霞,郭嘉.撞击流反应器中以甲醛为还原剂制备纳米铜粉的研究[J].河南化工,2013,30(7):27-30.
Zhou Y X, Liu Z X, Guo J. Study on preparation of nanometer copper powder with formaldehyde as reducing agent in impinging stream reactor [J]. Henan Chemical Industry, 2013, 30(7): 27-30.
- [13] Giuseppe G, Aina O, Chiharu T. Preparation of copper nanoparticles for metal-metal bonding by aqueous reduction with D-glucose and PVP [J]. Chemical Engineering Science, 2019, 14(209): 1-10.
- [14] 李光远.电爆法制备纳米铜粉的研究[J].汽车工艺与材料,2009,(11):22-24.
Li G Y. Study on Preparation of nano copper powder by electric explosion [J]. Automobile Technology & Material, 2009, (11): 22-24.
- [15] 白柳杨,张海宝,袁方利,等.高频热等离子体合成超细ZrB₂和ZrC粉末材料[J].宇航材料工艺,2012,(2):88-90.
Bai L Y, Zhang H B, Yuan F L, et al. Production of ultra-fine ZrB₂ and ZrC powders via RF plasma [J]. Aerospace Materials & Technology, 2012, (2): 88-90.
- [16] 裴晋昌.低温等离子体物理化学基础及其应用(一)[J].印染,2005,(11):39-42.
Pei J C. Physicochemical properties of plasma and its application (I) [J]. Dyeing and Finishing, 2005, (11): 39-42.
- [17] 张海波.高频热等离子体制备纳微球形钨粉的研究[D].北京:中国科学院大学,2012:6.
Zhang H B. RF thermal plasma synthesis of nano/micro spherical tungsten powders [D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2012: 6.
- [18] Sakuta T, Oguri S, Takashima T, et al. Effects of plasma diameter and operating frequency on dynamic behaviour of induction thermal plasma [J]. Plasma Sources Science & Technology, 1993, 2(1): 67-71.