

文章编号: 1008-1542(2005)02-0103-03

强超声场作用下纳米氧化铜和 氢氧化铜粉体的沉淀法制备

李 光¹, 张 阳¹, 袁英才¹, 李喜孟²

(1. 北京印刷学院机电工程系, 北京 102600; 2. 大连理工大学材料工程系, 辽宁大连 116023)

摘 要: 利用化学沉淀法结合功率超声技术制备了纳米氧化铜粉体和非晶态纳米氢氧化铜粉体, 用 X 射线和透射电镜进行了表征, 分析了各参数对制备过程和产物的影响, 并探讨了功率超声的作用机理。所得产物纳米氧化铜粉体和纳米氢氧化铜粉体呈球团状, 平均粒径分别为 24 和 46 nm。

关键词: 功率超声; 氧化铜; 氢氧化铜; 纳米粉体

中图分类号: O69 文献标识码: A

Preparation of nanopowder CuO and Cu(OH)₂ in high intensity ultrasonic field

LI Guang, ZHANG Yang¹, YU AN Ying-cai¹, LI Xi-meng²

(1. Department of Mechanical Engineering, Beijing Institute of Graphic Communication, Beijing 102600, China; 2. Department of Material Engineering, Dalian University of Technology, Dalian Liaoning 116023, China)

Abstract: Nanopowder CuO and Cu(OH)₂ were prepared by a new method which involves homogeneous precipitation in high intensity field, and the powder so obtained was examined by XRD and TEM. The effects of every parameter of treatment on process and final products, the function mechanism of high intensity ultrasonic field are also discussed in this paper.

Key words: high intensity ultrasonic field; CuO; Cu(OH)₂; nanopowder

随着超声技术以及电子技术的发展, 声化学作为一门边缘学科在近年来得到了很大的发展。功率超声为化学反应提供了一种新的能量形式, 声空化产生的高温及高压为化学反应提供了一个极特殊的物理与化学环境。它所提供的能量形式在作用时间、压力及每个分子可获取的能量方面完全不同于一些传统的能源, 如光能、热能及离子辐射等^[1,2]。

纳米材料具有表面效应、小尺寸效应、量子效应和宏观隧道效应引起的奇异力学、电学、磁学、光学和化学活性等特征, 在国防电子核技术等领域具有重要的应用价值。纳米技术被列为 21 世纪的前沿技术之一。将功率超声技术用于纳米材料的制备也是近年来新发展的高新科技之一^[3]。本文研究了利用功率超声技术结合络合沉淀法的化学原理制备非晶态氢氧化铜和纳米氧化铜粉体的工艺方法。

1 纳米氧化铜粉体

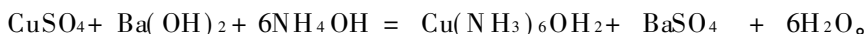
1.1 铜氨络合溶液的制备

量取 CuSO₄ · 5H₂O 晶体 65 g, 加入蒸馏水 1 000 mL, 配制成 0.25 mol/L 的 CuSO₄ 溶液。把上述溶液

收稿日期: 2004-05-05; 修回日期: 2004-11-25; 责任编辑: 陈玉堂

作者简介: 李 光(1968), 男, 满族, 河北承德人, 讲师, 硕士, 主要从事超声理论及技术应用研究。

放入大烧杯中, 缓慢搅拌下加入 8 mol/L 的氨水 300 mL, 然后将其置入超声处理室中, 分次加入 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 共 50 g, 在声功率密度为 1.2 W/cm^2 下超声处理 4 h。每次加入 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 的量不能超过 10 g, 如果加入量过多会在容器底部造成大量的沉淀, 使反应速度降低。待反应完毕后经离心沉淀, 用沙芯漏斗过滤, 得到深蓝色的 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_6\text{OH}_2$ 络合溶液。化学反应方程式^[4,5]为



1.2 纳米氧化铜粉体的制备

在超声处理室中注入水温为 65°C 的蒸馏水 2 500 mL, 施加声功率密度为 0.8 W/cm^2 的超声进行振动, 然后量取上述 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_6\text{OH}_2$ 滤液 600 mL 一次倒入水中, 黑色的纳米氧化铜颗粒即刻沉淀析出, 2~3 min 反应就可以完成。将所得的产物过滤后, 再用 $\text{pH} = 9$ 的稀氨水洗涤沉淀物 2 遍, 除去杂质离子, 再用无水乙醇洗涤沉淀物 2 遍, 抽滤后在 70°C 下干燥处理 2 h, 得到黑色纳米氧化铜粉体。化学反应式^[5]为



1.3 结果

图 1 是纳米氧化铜粉体的 X-射线衍射谱。谱线分析表明, 氧化铜的特征衍射峰较低且明显宽化, 说明制备的氧化铜粉体粒径很小。由 XRD 特征衍射峰的半高峰宽度 B , 根据 Scherrer 公式^[3] $D = k\lambda B \cos \theta$, 计算得纳米氧化铜粉体的平均粒径为 24 nm。图 2 为纳米氧化铜粉体的透射电镜照片, 可见氧化铜粉体呈球团状, 粒径分布在 20~60 nm 之间, 有团聚现象, 粒度分布均匀且分布范围较窄。这表明纳米颗粒发育正常, 制备条件合理。

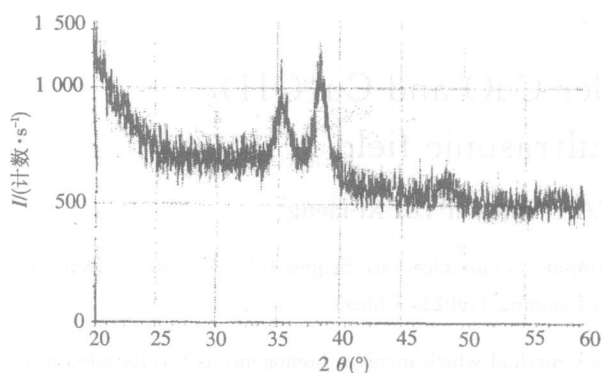


图 1 纳米氧化铜粉体的 XRD 曲线

Fig. 1 XRD patter of nanopowder CuO

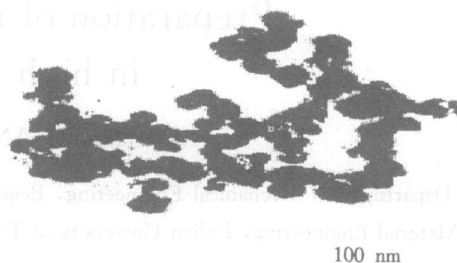


图 2 纳米氧化铜粉体的 TEM 照片

Fig. 2 TEM picture of nanopowder CuO

1.4 工艺及机理分析

1.4.1 超声功率 功率超声在纳米 CuO 粉体的制备过程中起到关键作用。

1) 在铜氨络合溶液的制备过程中, 如果采用一般机械搅拌器搅拌, CuSO_4 与 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 的反应速度很慢, 需要 6~8 h 才能反应完全^[4], 而在功率超声作用下, 只需要 3 h 即可完全反应。究其原因这是因为: 当超声波在液体中传播时, 使得液体产生强烈的空化效应^[6]。空化泡破灭时导致局部(特别在固-液两相界面)瞬间的高温、高压从而极大地提高了化学反应速度。同时, 空化效应产生的高温、高压使 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 晶体迅速溶解和破碎, 增加了反应物之间的接触面积, 进一步提高了反应速度。另一方面, 超声振动产生的声流效应在液体中导致强烈的环流^[6](本试验条件下其流速可达 1.2 m/s), 从而起到了搅拌、均质作用, 提高了反应速度。此外, 功率超声作用下液体的整体温度升高也是使反应速度加快的一个原因。功率超声作用下液体中温度升高的原因有 2 个: 一是超声换能器在声传播过程中吸收了声能而发热; 二是液体在超声场中吸收了部分声能导致温度升高^[6]。本试验条件下, 换能器所产生的热量被超声处理室中的水所吸收, 反应器中液体吸收声能而发热是温度升高的主要原因。超声功率越大, 液体吸收的声能就越多, 温度就越高。反应速度随声功率的增大而增加。本试验中考虑到处理效率以及声空化等诸多因素, 使用的功率密度为 4.5 W/cm^2 。

2) 在 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_6\text{OH}_2$ 络合物分解反应阶段, 由晶体生成理论, 晶粒粒径的大小取决于形核率和晶体长大速度^[7]。形核率低而晶体生长速率大, 那么生成的粒子颗粒尺寸就会增大, 反之, 如果形核率远大于生长速

率,则有利于在溶液中析出细小的颗粒。生成物颗粒的大小还取决于颗粒的团聚程度,在一般情况下,细小的颗粒极容易发生团聚现象,从而使颗粒的尺寸增大。氧化铜晶体颗粒形成过程中,功率超声的空化作用产生的高温、高压作用加之超声产生的环流作用极大地促进了 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_6\text{OH}_2$ 的分解速度,使氧化铜晶核迅速大量产生而来不及长大就反应完毕,从而保持其细小的粒度。另外,超声产生的空化作用和声流效应增强了液-固系统的有效扩散系数,增加了传质率^[1],使生成的纳米氧化铜颗粒迅速分散,阻止了其团聚的发生,从而维持了生成物细小的粒度,部分颗粒即使发生了团聚,在强超声的作用下,也会很快分散。反应物粒径大小与超声功率密度有密切的关系,超声功率与产物粒径之间的关系见图 3。本试验条件下最佳声功率密度为 1.2 W/cm^2 。

1.4.2 反应温度 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_6\text{OH}_2$ 络合物分解产生 CuO 的 1 个关键参数是反应温度,温度太低则反应速度小,容易使晶体长大;而温度太高,则反应产物易产生聚合现象,还会造成液体整体受热不均,致使粒度分布不均匀。试验证明,当温度超过 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,产物的粒度就会达到微米级。本实验最佳反应温度为 $65 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

本试验中,反应温度是一个重要问题。由前所述,超声在液体中传播的过程中会导致温度的升高,超声功率越大,温升就越快。在控制温度时,也同时考虑了超声对温升的影响。

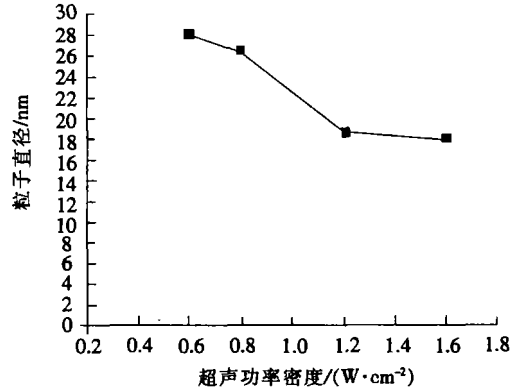


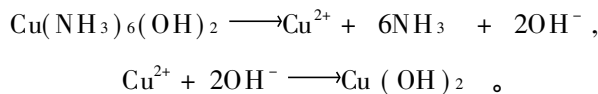
图 3 超声功率对粒径的影响

Fig 3 Effects of ultrasonic power on particle sizes of nanopowder CuO

2 非晶态纳米氢氧化铜粉体的制备与分析

2.1 样品的制备

在超声处理室中加入蒸馏水 $3\ 000 \text{ mL}$,水温控制在 $45 \text{ }^\circ\text{C}$,施加声强度为 0.60 W/cm^2 的超声振动,然后量取上述 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_6\text{OH}_2$ 滤液 650 mL 一次性倒入水中,生成蓝色氢氧化铜沉淀,2~3 min 后反应完成。抽滤后用 $\text{pH} = 9$ 的氨水洗涤沉淀物 2~3 遍,再用无水乙醇洗涤沉淀物 2 遍,过滤后在 $55 \text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥至恒重,得到蓝色氢氧化铜纳米粉体。化学反应式^[5]为



2.2 结果

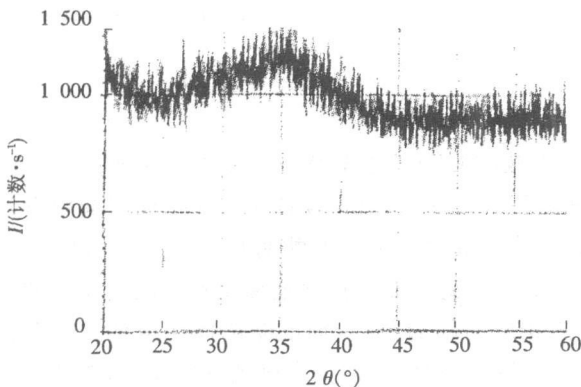


图 4 非晶态纳米氢氧化铜粉体的 XRD 曲线

Fig 4 XRD curve of BMG nanopowder $\text{Cu}(\text{OH})_2$

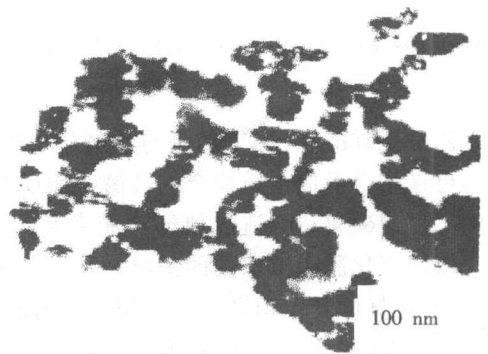


图 5 非晶态纳米氢氧化铜粉体的 TEM 照片

Fig 5 TEM picture of BMG nanopowder $\text{Cu}(\text{OH})_2$

图 4 为纳米氢氧化铜粉体的 X-射线衍射谱。可见,其 X-衍射曲线上没有晶体衍射峰出现,而是在 $2\theta = 36.5^\circ$ 处出现一个弥散的非晶衍射峰,由此可断定所得产物为完全的非晶态粉体。图 5 为氢氧化铜粉体的 TEM 照片。由图可见,粉体粒径为 $30\sim 80 \text{ nm}$,平均粒径为 46 nm ,有团聚现象。

2.3 非晶态纳米氢氧化铜粉体制备工艺参数分析

(下转第 109 页)

代入有关数据,求得 $k=0.29\text{ s}^{-1}$ 。这是一个很小的值,表明反应不可逆^[9],由此确定该反应的电子转移数 $n=2$,反应速率常数 $k=0.29\text{ s}^{-1}$ 。

3 结 论

综上,乙酰胆碱酯酶电极反应是:1)催化底物水解;2)底物中的 I^- 被氧化为 I_2 ;3)底物氯化硫代乙酰胆碱分解产生的硫代胆碱含有的 $-\text{SH}$ 基在银基汞膜电极上与汞生成硫醇汞盐。硫代胆碱在玻碳电极表面的氧化为具有吸附性的不可逆过程,反应的电子转移数 $n=2$,反应速率常数 $k=0.29\text{ s}^{-1}$ 。

参考文献:

- [1] 许翠玲,王改萍,胡胜水. 有机磷农药生物传感器的研究进展[J]. 分析科学学报,2002,18(6):502-505.
- [2] 陈 嘉,周志俊,顾祖维. 乙酰胆碱酯酶研究进展对更新有机磷毒作用的认识[J]. 劳动医学,2001,18(1):55-57.
- [3] 陈 俊,林祥钦. 乙酰胆碱/胆碱电化学生物传感器研究进展[J]. 分析科学学报,2001,17(6):515-519.
- [4] WILKINS E, CARTER M, VOSS J, et al. A quantitative determination of organophosphate pesticides in organic solvents[J]. Electrochemistry Communication, 2000, (2): 786-790.
- [5] 魏福祥,韩 菊,刘庆洲. 乙酰胆碱酯酶活性的计时电位法测定[J]. 分析测试学报,2004,23(2):9-11.
- [6] KRAMER D N, CANNON P L, GUILBAULT G G. Electrochemical determination of cholinesterase and thiocholine esters[J]. Anal Chem, 1962, 34(7): 842-845.
- [7] 魏福祥,韩 菊,刘庆洲. 胆碱酯酶生物传感器测定有机磷农药敌敌畏[J]. 河北科技大学学报,2003,24(4):92-94.
- [8] LAVIRON E. Adsorption, autoinhibition and autocatalysis in polarography and in linear potential sweep voltammetry[J]. Electroanal Chem, 1979, (101): 19-28.
- [9] 曹尔新,曾泳淮,高红艳. 洛美沙星的吸附伏安特性及其应用[J]. 北京师范大学学报(自然科学版),2001,37(2):237-241.

(上接第 105 页)

超声功率及反应温度是制备非晶态纳米氢氧化铜粉体的决定性因素,功率密度太小或反应温度低,造成反应速度慢,产物易团聚结晶。非晶态氢氧化铜是一种亚稳态结构,常态下氢氧化铜的化学性质也不稳定,在高温下发生分解反应而生成氧化铜或氧化亚铜^[5]。试验表明,反应过程中功率密度太大或反应温度超过 $50\text{ }^\circ\text{C}$,则造成产物结晶或分解生成氧化铜粉体,最佳功率密度为 0.85 W/cm^2 ,温度为 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 。

3 结 论

- 1)在功率超声波作用下制备纳米氧化铜和氢氧化铜,关键因素是超声功率和反应温度。
- 2)在制备非晶态氢氧化铜过程中,功率和温度的影响更为敏感。
- 3)超声波影响化学反应生成纳米氧化铜、非晶态纳米氢氧化铜的细节还有待进一步研究。有研究表明,功率超声能够使水溶液中的水分子裂解,产生氢自由基和羟基自由基。这是否也是使反应加速和晶粒细化的原因,还需要进一步探讨。

参考文献:

- [1] 冯 若,李化茂. 声化学及其应用[M]. 合肥:安徽科学技术出版社,1992.
- [2] 冯 若. 超声手册[M]. 南京:南京大学出版社,2001.
- [3] 张立德,牟季美. 纳米材料和纳米结构[M]. 北京:科学技术出版社,2001. 76-92.
- [4] 吴新明,易求实,吴金平. 纳米氢氧化铜的均匀沉淀法制备及低温热容[J]. 材料科学与工艺,2001,9(1):71-74.
- [5] 天津化工研究院. 无机盐工业手册(下)[M]. 第3版. 北京:化学工业出版社,1988.
- [6] 程存第. 超声技术——功率超声及其应用[M]. 西安:陕西师范大学出版社,1993. 64-71.
- [7] 潘普林 B K. 晶体生长[M]. 刘如水,沈德中译. 北京:中国建筑工业出版社,1981. 76-81.
- [8] 应崇福. 超声学[M]. 北京:科学出版社,1990. 8-86, 456-527.

开拓进取,勇于创新