

氧化铜纳米粉体的制备新方法

王积森, 杨金凯, 鲍英, 孙金全, 张树青

(山东科技大学动力与控制工程学院, 山东 济南 250031)

摘要:首次以铝箔代替恒电位/电流仪惰性电极作为基体, 采用辅助电极电沉积法成功制备了氧化铜纳米颗粒。用 X 射线衍射仪和透射电子显微镜对所制备的纳米粉体进行了表征, 结果表明: 氧化铜纳米颗粒为球形, 粒径为 50 nm 左右, 颗粒大小均匀, 形态稳定。并且与氧化还原法和研究电极电沉积法进行了比较。

关键词:恒电位/电流仪; 辅助电极; 惰性电极; 氧化铜纳米颗粒

中图分类号: TB383

文献标识码: A

文章编号: 1008-5548(2003)04-0039-03

Novel Method of Synthesis of
CuO NanoparticlesWANG Ji-sen, YANG Jin-kai, BAO Ying,
SUN Jin-quan, ZHANG Shu-qing(School of Power and Control Engineering, Shandong University
of Science and Technology, Jinan, 250031, China)

Abstract: Potentiostat/galvanostat is used to electrodeposit CuO nanoparticles with a piece of aluminum foil substitutes for Pt electrode as it used to be. XRD and TEM are used to detect the composition, size and morphology of the nano-particles. The results show that CuO nano-particles are uniform with size about 50 nm and the morphology is global. And a contrast with the ordinary reduction-oxidation reaction and working electrode electrodeposition method is made.

Key words: potentiostat/galvanostat; counter electrode; inert electrode; CuO nano-particles

纳米粉体是指粒径为纳米量级的超细粒子, 其粒径尺寸处于微观粒子和宏观物体之间的过渡区域, 具有体积效应和表面效应等。作为催化剂的纳米粉体材料由于粒径小、比表面积大而具有很高的

催化性能^[1~2]。CuO 作为一种多功能精细无机材料, 在印染、陶瓷、玻璃及医药等领域的应用已有数十年的历史, 作为催化剂的主要成分, 近年来在氧化、加氢、Cl 化学合成、NO、CO、还原及碳氢化合物燃烧、精细化工等多种催化剂反应中得到广泛应用。当 CuO 粉体的粒度达到纳米级时, 将使它的功能更加独特, 应用更为广泛。因此 CuO 纳米材料的制备方法、聚集状态、与其它组分或载体的作用状况及催化活性等成为当前功能材料发展的研究热点之一, 并取得了很大的进展, 如: 颗粒是由大量小片状微晶堆积而成的有较大间隙的松散“绒球状”颗粒组成、具有很少见的红移等现象^[2]。CuO 的制备方法主要有电化学溶解金属铜制备纳米 CuO^[3]、室温固相反应合成^[4]等。至今未有采用辅助电极电沉积直接制备纳米材料的报道。本文在研究了电极电沉积法制备纳米粉体反应的基础上, 提出了用辅助电极电沉积直接制备氧化铜纳米粉体的新方法。与文献中制备纳米粉体材料的各类方法相比, 不仅使工艺大为简化, 而且减少了由中间步骤及高温反应引起的诸如离子团聚、产物不纯、回收困难等不足, 也为室温下化学反应在材料化学中的应用提供了可行性实例。

1 实验过程

1.1 试剂

实验所用的 CuSO₄·5H₂O、硫酸、硼酸、氯化钾、ZB-85 都为分析纯。

1.2 仪器

马弗炉; pH 酸度计; PS-1 型恒电位/电流仪; X 射线衍射仪(DMAX-3CX); 透射扫描电镜(H-900); 饱和甘汞电极; 厚度为 2 mm 的高纯度(99.999%)铝片。

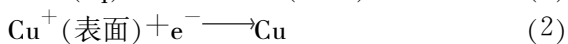
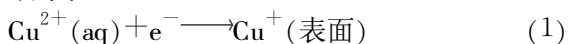
PS-1 型恒电位/电流仪的参比电极采用饱和甘汞电极, 辅助电极和研究电极都采用厚度为 2 mm 的铝片。

收稿日期: 2003-01-22 修回日期: 2003-04-30

第一作者简介: 王积森(1965-), 男, 博士后, 副教授。

1.3 反应机理

Hibbert 等^[5]研究人员研究了铜离子在酸性溶液中的沉积机理,认为铜的电沉积反应动力学服从如下顺序:



其中(1)为反应的限制环节,它决定了一价铜离子的浓度,也就进一步决定了反应的速度。

1.4 溶液配制

用天平分别称取 20 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、15 g KCl,加入到烧杯中,加蒸馏水至 400 mL。用小烧杯配制 0.1 mol/L 的硫酸和 0.1 mol/L 的硼酸混合液,用滴定管将混合酸溶液滴少量入 CuSO_4 溶液中,直到 pH 计测得溶液 pH 值介于 4.5~5.5 为止;最后往溶液中加 6 g ZB-85。

1.5 电沉积过程

反应体系 I:将恒电位/电流仪的 3 个电极都浸入到 CuSO_4 溶液中,在 133 mV 的相对电压(研究电极)下沉积 20 min,辅助电极铝箔上有红色的氧化铜颗粒产生,而且颗粒的产量很大,而研究电极上则看不到有沉积;将辅助电极铝箔放入 0.5 mol/L 的 NaOH 溶液中溶解 0.5 h、过滤,再将沉淀物用蒸馏水和无水乙醇分别洗涤 3 次后干燥,最后在 400 °C 热处理 1 h,得到氧化铜纳米粉体试样 A₁。

反应体系 II:将上面的沉积过程中辅助电极换成 Pt 电极,按与上面相同的步骤进行电沉积,沉积时间延长至 2 h,反应 2 h 后研究电极上有沉淀产生;沉积产物的后处理与上面的步骤相同。将得到的氧化铜纳米粉体试样记为 A₂。

反应体系 III:将铝片放入配制好的 CuSO_4 溶液中进行氧化还原 2 h 后,铝片上有沉淀析出,将沉淀物按上面的后处理步骤进行处理后得到氧化铜纳米粉体试样记为 A₃。

用 DMAX-3CX 型 X 射线衍射仪检测纳米粉体的相组成和晶粒大小,用 H-900 型透射扫描电镜观测纳米粉体的大小和形貌。

2 反应现象分析

反应体系 I:反应一经进行,辅助电极上很快就有红色产物铜生成,随着反应的进行,溶液中铜离子的特征蓝色逐渐变淡,最后完全消失,这就明溶液中铜离子得到了很好的还原,沉积在辅助电极基体上。经计算得知,产率达到 95.5%。研究电极却没有明显的现象发生。这说明辅助电极比研究电极更有利

于纳米铜离子沉积;但不论是在电解液还是在空气中,单质铜很容易被氧化成一价的铜,因此可以推测在实验过程中,电沉积硫酸铜溶液制备氧化铜粉体的过程是分 3 步进行的:第一步是生成单质铜;第二步是被氧化成一价的铜;第三步才被彻底的氧化成氧化铜。

反应体系 II:直至反应进行 2 h 后,才能在研究电极上看到少量的铜被还原出来,说明反应非常缓慢。

反应体系 III:反应比较快,在反应进行 2 h 后也析出了较多量的铜,计算得知,产率为 85%。

根据 Hibbert 等人研究的反应机理,电沉积过程中,二价铜离子要先被还原为一价铜离子,然后才能继续被还原为单质的铜在基体铝箔上沉积出来。在反应体系 II 中,我们可以看到,随着到阴极反应区距离的减小,二价铜离子所具有的特征蓝色由均匀逐渐变浅,这说明在阴极反应区附近形成了二价铜离子的浓度梯度;在酸性条件下,一价铜离子较少,因此可以推测,反应过程中铜离子与电子的结合将受到一定的限制。由于二价铜离子被还原的过程是相同的,所以可以推测,在反应体系 I、III 中,也形成了二价铜离子的浓度梯度,但由于反应相对来说比较快,特别是在反应体系 I 中反应速度太快,因此观察不到明显的现象。

另外,在 3 个反应体系中,都观察到一个有趣的现象:按理论分析,由于铜离子的析出电位较氢离子为负,在反应的过程中不应该产生氢气;但是在实验过程中,阴极铝箔上却产生了气泡,对电解液进行成分分析可知,该气泡为氢气。这一现象也可以用铜离子浓度梯度理论给予合理的解释:由于在阴极反应区形成了铜离子浓度梯度,对于反应体系 I、II,在外电场的作用下,回路中的电荷基本是一确定值,由于铜离子浓度的减小,回路中的电子只有与溶液中的 H^{+} 结合从而产生 H_2 ,因此,在沉积过程中具有析氢现象是合理的,这与电化学中电位的高低决定沉积顺序的理论并不违背。对于反应体系 III,铝片与溶液的接触面积为一确定值,由于铜离子浓度梯度的存在,使得铝单质不能与铜离子有效的结合,电子不能得到有效的释放而被氧化,多余的电子只能与溶液中的 H^{+} 结合从而产生 H_2 。由于溶液中硼酸是弱酸,具有缓冲作用,因此在反应过程中电解液 pH 值能够保持稳定。

在实验过程中,制备氧化铜纳米粉体的反应体系 I 所用的时间比其它两个体系明显少,并且反应

体系Ⅰ溶液中二价铜离子所具有的特征蓝色,在短时间内就明显变浅,0.5 h后变成了无色,这说明铜离子在这种体系里反应速度快,原料利用率高,对环境的污染程度轻。

3 结果与讨论

应用XRD对样品进行表征。图1显示了试样A₁的XRD衍射谱,以CuK α ($\lambda=0.154\ 18\ \text{nm}$)为发射源,在40 kV电压、100 mA的电流和4°/min的衍射速度下得到的。从中可以看出样品的结构稳定并且纯度高;参考标准的物质衍射谱可知,该晶体为单斜晶系,晶格常数为 $a_0=4.684\ \text{\AA}$ 、 $b_0=3.425\ \text{\AA}$ 、 $c_0=5.129\ \text{\AA}$;纳米氧化铜的特征衍射峰较高,说明纳米氧化铜的晶粒尺度较大,结晶较好。根据XRD特征衍射峰的半宽高,由谢乐公式计算得平均晶粒度为50 nm;在衍射峰中未看到有杂质衍射峰存在,说明制备的纳米氧化铜粉体纯度高。

运用TEM对样品进行进一步的表征。图2(a)

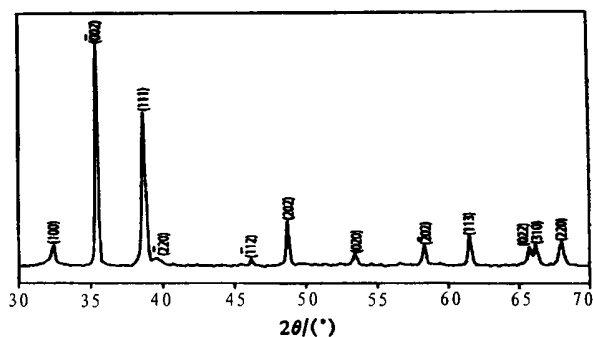


图1 纳米氧化铜的X射线衍射图

为试样A₁的TEM相片,可以看出氧化铜粉体为球形,并且形态稳定,粒径在45~55 nm之间,平均直径50 nm左右,结晶好。图2(b)为试样A₂的TEM相片,可以看出氧化铜粉体有多种形态,粒径在20~35 nm之间,平均直径30 nm左右,粉体粒子之间有一定团聚。图2(c)为试样A₃的TEM相片,可以看出氧化铜粉体粒径10~60 nm,分布范围比较大,并且团聚严重。

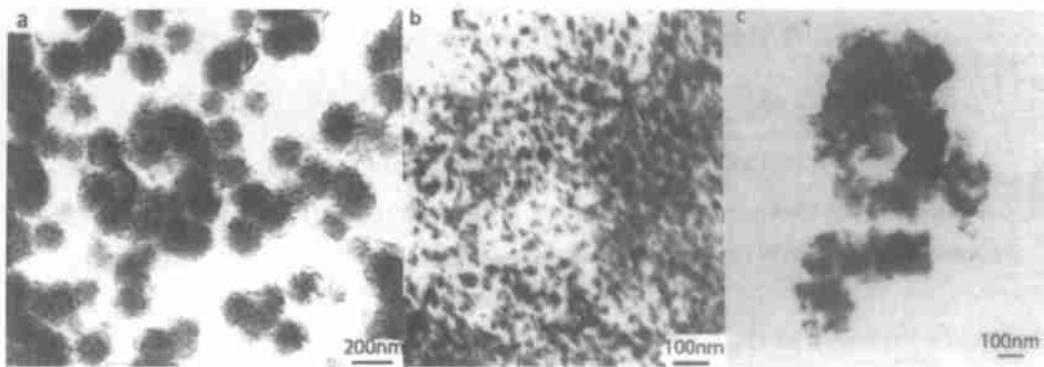


图2 纳米氧化铜的TEM照片

4 结论

采用辅助电极电沉积法成功制备了氧化铜纳米颗粒,结果表明:所制备纳米颗粒粒径均匀、形态稳定、结晶好;该方法具有合成工艺简单,产率、利用率高,对环境污染小,易于产业化等优点。

参考文献:

[1] 于向阳,程继健,杜永娟·二氧化钛光催化材料[J].化学世

界,2000,(11),567—570.

- [2] Zheng M J. Preparation and optical properties of InAs_{0.4}P_{0.6} nonacrystal alloy embedded in SiO₂ thin films[J]. Semicond Sci Technol, 2001, 16: 507—510.
- [3] 何惠,林昌健·电化学溶解金属铜制备纳米CuO[J].应用化学,2002,19(7):708—710.
- [4] 贾殿赠,俞建群,夏熙·一步室温固相化学反应合成CuO纳米粉体[J].科学通报,1998,43(2):172—174.
- [5] Hibbert D B, Melrose J R. Copper electrodeposits in paper support [J]. Phys Rev A, 1998, 38(2): 1036—1048.