

文章编号: 1000-324X(2007)06-1251-04

在酸性条件下采用高能球磨法制备 Cu_2O 纳米粉末

陈 鼎, 倪 颂, 陈振华, 陈更莉, 陈 刚

(湖南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410082)

摘 要: 采用行星球磨机在 $\text{pH}=2$ 的稀盐酸溶液中对 Cu 粉进行球磨, 球磨机筒体和磨球材质均为纯 Cu , 球料比为 20:1, 球磨机转速为 300r/min, 通过 X 射线衍射 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM)、透射电子显微镜 (TEM) 等对球磨产物进行了表征. XRD 结果表明, 球磨 3h 后, 所加入的纯 Cu 粉末基本转化为 Cu_2O 粉末. 球磨 70h 后得到纯的 Cu_2O 粉末, 粉末粒度为 50~100nm. 并对 Cu_2O 纳米粉末的生成机制及球磨工艺参数对 Cu_2O 形成的影响进行了讨论.

关 键 词: 机械力化学; 纳米 Cu_2O ; 高能球磨

中图分类号: TB383 **文献标识码:** A

Preparing Cu_2O Nanoparticles in Acid Solution Using High-energy Ball Milling

CHEN Ding, NI Song, CHEN Zhen-Hua, CHEN Geng-Li, CHEN Gang

(School of Material Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China)

Abstract: The copper powder was ball-milled in HCl solution ($\text{pH}=2$) by high-energy ball milling. Both milling balls and container were made of pure copper. The weight ratio of Cu balls with in diameter of 15mm to the weight of powder was 20:1, and all milling was carried out at a speed of 300r/min. The pure copper powder was transformed to Cu_2O fundamentally after 3h ball milling while the pure Cu_2O with the diameter of 50–100nm was obtained after 70h ball milling. The as-synthesized products were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM) and transmission electron microscope (TEM). The mechanism of the formation of Cu_2O and the effect of milling parameters on the formation of Cu_2O were discussed.

Key words: mechanochemistry; Cu_2O nanoparticle; high-energy ball milling

1 引言

纳米级的氧化亚铜 (Cu_2O) 粉末是一种在涂料工业、农业、有机和玻璃工业中用途广泛的功能氧化物粉末. 特别是近年来 Cu_2O 可作为光分解水催化剂、光电子转换材料、锂离子电池负极材料等, 所以 Cu_2O 的制备和应用愈来愈受到重视^[1-4]. 制备方法有热氧化法^[5]、电解法^[6]、电化学法^[7]、水热还原法^[8,9]、亚硫酸钠还原硫酸铜法^[10,11]等. 根据 $\text{Cu}-\text{H}_2\text{O}$ 的电位-pH 图, Cu_2O 一般都在中性和碱性环境下生成^[12,13], 但目前也有部分还原法

是在酸性条件下进行的^[14,15], Jayewardena 等人^[16]将铜片放在 $\text{pH}=3$ 的 HCl 溶液中, 在 40°C 温度下进行电磁搅拌, 在铜片上得到一层 Cu_2O 的薄膜. 朱红飞等人^[17]在微酸性条件 ($\text{pH}=4\sim 6$), 温度为 130°C 的水热体系中反应 18h 合成了粒径为 160nm 的 Cu_2O 粉末, 体系采用已二胺和十六烷基胺充当缓冲试剂. 本工作利用机械力化学原理, 通过行星球磨机在酸性条件下 ($\text{pH}=2$) 直接球磨纯铜粉制得了纳米级 Cu_2O 粉末.

2 实验装置和方法

收稿日期: 2006-12-18, 收到修改稿日期: 2007-03-19

基金项目: 国家自然科学基金 (50304008, 50574039); 教育部博士点基金 (20030532016)

作者简介: 陈 鼎 (1975-), 男, 博士, 教授. E-mail: ma97chen@hotmail.com

采用行星球磨机对放置在 pH=2 的稀 HCl 溶液中的纯铜粉末进行球磨, 行星球磨机筒体和磨球的材质均为纯铜, 加入的电解铜粉末为 5g, 颗粒尺寸为 100 目, 铜含量 99.9%, 铜质磨球重量 100g, 加入的 HCl 为 50mL, 行星球磨机的容积为 2L, 球磨机转速为 300r/min. 经不同时间段球磨所得粉末, 用蒸馏水洗涤两次后低温真空烘干, 采用丹东射线仪股份有限公司生产的 Y-500 型 X 射线衍射仪做物相分析, 采用 JSM-6700F 型场发射高分辨扫描电子显微镜和 JEM-3010 型透射电子显微镜观察其形貌和结构.

3 结果和讨论

球磨 1h 后, 粉末样品经 XRD 分析主要为 Cu_2O 和 Cu 粉, 并且有极少量 CuCl . 溶液成分为 CuCl_2 , 溶液 pH 值发生变化, 变为 3.5~4.0. 球磨 3h 后, 粉末主要是 Cu_2O , 仅有少量 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 和 CuCl , 溶液成分仍为 CuCl_2 , pH 值为 4.0~4.5. 球磨 10h 后, 粉末成分主要仍为 Cu_2O , 但 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 的量略有增加, 溶液 pH 值为 5.5. 球磨时间为 20h 时, 粉末成分为 Cu_2O 和 CuO , 溶液 pH 值为 6.0~6.5. 随着球磨时间增加, 粉末中 CuO 的含量逐渐减少, Cu_2O 含量增加. 球磨时间为 70h 后, 粉末几乎全部为 Cu_2O 粉末. 图 1 给出了各球磨时间粉末样品的 XRD 图谱, 表 1 给出了各球磨时间溶液 pH 值的变化.

对 Cu_2O 粉末采用 SEM 和 TEM 进行了形貌观察, 发现 Cu_2O 颗粒形状为立方状、六方状及其他多边形, 颗粒尺寸为 50~100nm. 图 2 和图 3 分别为 Cu_2O 的 SEM 和 TEM 照片.

对实验现象及结果进行分析后认为, 由于球磨罐和水溶液中都存在氧气, 每次球磨后, 开启罐盖

时都发现球磨筒存在负压, 表明氧气参与了体系反应. 此外, 由于铜罐和铜球都存在一定程度的剥落, 体系中铜的含量为一个动态变量, 因此体系中氧化与还原反应同时进行, 所进行的程度随球磨时间而不断变化. 要分析获得 Cu_2O 高纯度的最佳点即找到氧化与还原反应进行的最佳配合点. 经分析, 体系可能发生的所有反应如下:

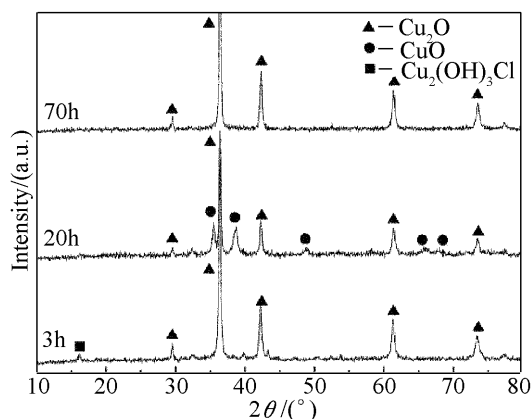
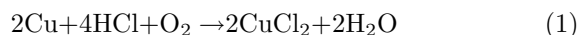


图 1 球磨 3h、20h、70h 产物的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of the powders after 3h, 20h, 70h ball milling

表 1 各球磨时间段溶液 pH 值的变化

Table 1 pH values of the solution after different ball milling time

Milling time/h	0	1	3	10	20	40	70
pH	2.0	3.5~4.0	4.0~4.5	5.5	6.0~6.5	6.5	6.5

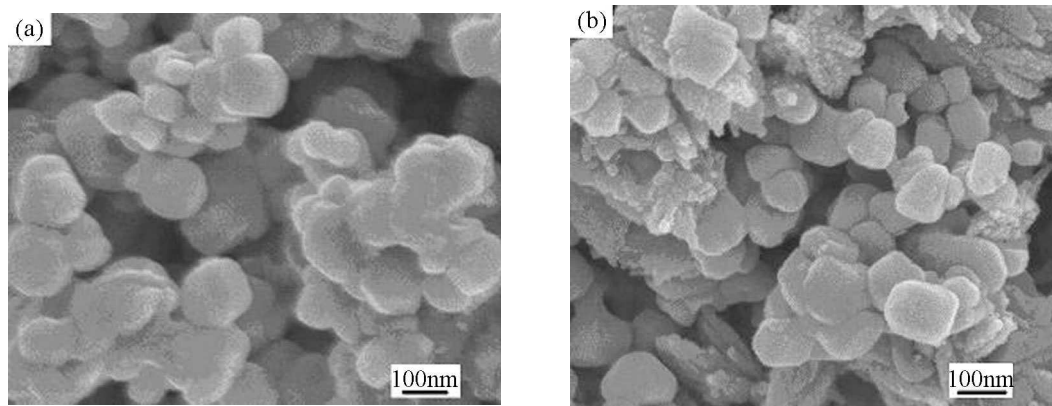


图 2 球磨产物的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of the powders

(a) After 3h ball milling; (b) After 70h ball milling

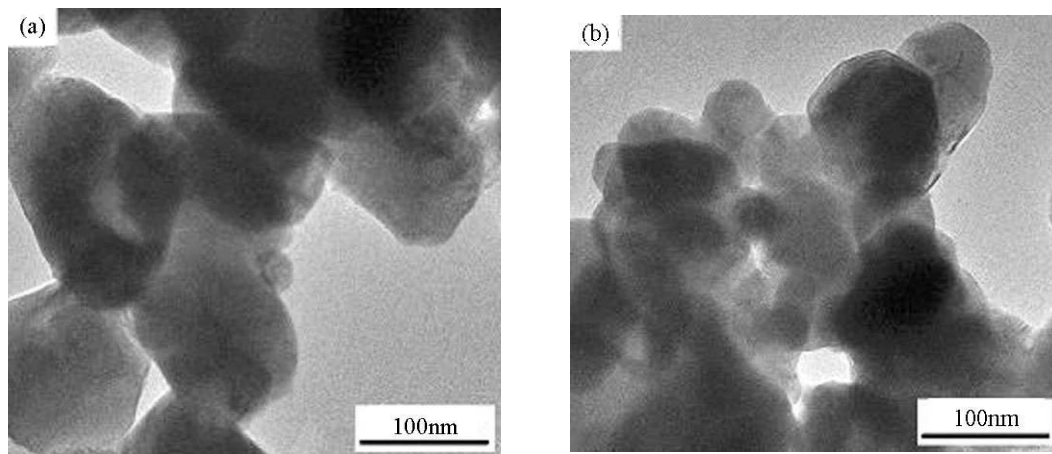


图 3 球磨产物的 TEM 照片

Fig. 3 TEM images of the powders

(a) After 3h ball milling; (b) After 70h ball milling



Cu 在有空气存在时可缓慢溶解于稀酸, 球磨体系由于不断地搅拌以及机械力的作用, 一方面使得粉末与空气接触频率增大; 一方面不断细化的粉末其活性大大增强, 使得反应 (1) 能较充分地进行. 这与粉末和溶液的 XRD 结果一致. 体系中反应 (2) CuCl_2 盐的水解与反应 (3) CuCl_2 被未反应完全的铜粉还原同时进行. 在该溶液体系中, CuCl_2 作为强酸弱碱盐的水解作用将远大于被铜还原的作用, 因为反应 (2) 水解产生的 HCl 将不断被反应 (1) 所消耗, 反应 (1)(2) 是一个相互促进的过程, 其中起作用的是盐酸. 也因此反应 (1) 产生的 CuCl_2 将优先并快速转化为 $\text{Cu}(\text{OH})_2$. 反应 (3) 速率慢与反应初期 XRD 结果中极少量 CuCl 的存在相符.

在本实验中, 铜罐与铜球的使用及其自身一定程度的剥落给体系提供了附加的还原性反应物, 因此相对于 Cu^{2+} , 以 Cu^+ 存在其可能性更大. 反应 (3)~(5) 都将在该过程中发生. 由于前面所述 CuCl_2 将快速转化为 $\text{Cu}(\text{OH})_2$, 因此反应 (3) 程度很小, 反应 (4) 为主要反应, 生成的 CuOH 继而脱水得 Cu_2O . 根据 CuOH 的溶解度与 pH 的关系, CuOH 能在 $\text{pH}=3$ 的溶液中, 由黄色到橙色并迅速转变为 Cu_2O ; 溶液 $\text{pH}<2$ 时, CuOH 被歧化为 Cu 和 Cu^+ ; 而在 $\text{pH}\geq 4$ 时, 几乎大部分都转化为 Cu_2O , 这我们的实验结果是相符的. 反应初期获得的 Cu_2O 粉末中存在少量 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 和 CuCl . $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 的存在是由于在 CuCl_2 与 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 共

存时反应 (6) 的发生造成的. 生成的 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 能与体系中的盐酸发生反应 (7) 而消耗体系的盐酸. 随着球磨的进行, $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 不断产生, 盐酸将不断消耗, 体系的 pH 值将不断上升直至微弱酸性, 同时 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 也将不断溶解直至消失. 这与球磨各时段 XRD 结果及溶液 pH 值的检测变化结果相符. 体系中铜粉的量是不断变化的, 因此必然存在某个氧化还原点为最佳氧化还原点, 在该点体系能获得较纯的 Cu_2O . 当体系的氧化作用超过还原作用的影响时, 部分 Cu^{2+} 将来不及被还原或者部分 Cu^+ 被进一步氧化为 Cu^{2+} , 发生反应 (8), 得到 CuO . 这与 20、35h XRD 结果相符. 生成的 CuO 在剥落的铜粉的作用下被进一步还原为 Cu_2O . 球磨至 70h, 体系几乎全为 Cu_2O , 此时获得的粉末中没有看到 CuCl 与 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 的杂质峰, 表明 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 已溶解完全, CuCl 也因进一步的氧化还原而最终转化为 Cu_2O .

在上述化学反应中, 最主要的反应是 $\text{CuO} + \text{Cu} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}$ (或 $\text{Cu} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow 2\text{Cu}^+$), 从而获得纯的 Cu_2O . 前苏联学者^[18]曾经采用 Cu 粉与 CuO 粉末混合密闭煅烧, 生成 Cu_2O 粉末, 但是这种方法生成 Cu_2O 含量不是很高, 粉末粒度取决于原料 Cu 粉和 CuO 粉的粗细, 并且煅烧后容易烧结. 采用高能球磨机在酸性条件下制备纳米 Cu_2O 粉末, 由于在机械力化学作用下, 微细粉末活性大, 混合均匀, 还原性强, 在室温下能够还原 CuO 、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$, 并且得到纳米级粉末.

4 结论

在酸性条件下采用高能球磨机制备了纳米级

Cu₂O 纳米粉末, 3h 球磨产物基本为 Cu₂O, 70h 后可以得到纯的 Cu₂O 粉末, 粉末粒度为 50~100nm. 该方法制得的粉末纯度较高, 残液可以循环利用, 对环境不会造成过多附加污染, 是一种较为高效的制备 Cu₂O 的方法.

参考文献

- [1] Poizot P, Laruelle S, Grugeon S, *et al.* *Nature*, 2000, **407** (6803): 496–499.
- [2] Zhou Y, Zhang G Z, Xiang W H, *et al.* *Chinese Physics Letters*, 2006, **23** (5): 1276–1277.
- [3] 蔺玉胜, 于莹, 王海亭, 等. 电子显微学报, 2006, **25** (B08): 71–72.
- [4] 刘小玲, 陈金毅, 等. 华中师范大学学报: 自然科学版, 2002, **36** (4): 475–477.
- [5] Ismail R A, Ramadhan I, Mustafa A, *et al.* *Chinese Physics Letters*, 2005, **22** (11): 2977–2979.
- [6] 陈志刚, 唐一文, 贾志杰, 等 (CHEN Zhi-Gang, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2006, **21** (2): 453–458.
- [7] 陈志刚, 唐一文, 张丽莎, 等 (CHEN Zhi-Gang, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2005, **20** (2): 367–372.
- [8] 陈之战, 施尔畏, 等. 人工晶体学报, 2001, **30** (4): 369–374.
- [9] 陈庆春. 现代化工, 2005, **25** (1): 43–44.
- [10] 曾小巍, 张玉, 骆成才, 等. 无机化学学报, 2005, **21** (10): 1515–1519.
- [11] Dong Y J, Li Y D, Wang C, *et al.* *Journal of Colloid and Interface Science*, 2001, **243**: 85–89.
- [12] Figuerola M G, Gana R E, Cooper W C, *et al.* *J. Appl. Electrochem.*, 1993, **23** (4): 308.
- [13] Ji J, Cooper W C. *J. Appl. Electrochem.*, 1990, **20** (5): 818–832.
- [14] John H. USA: Su1375565 AJ, 1986.
- [15] Castro S M. Italy: SU 856990, 1979.
- [16] Jayewardena C, Hewaparakrama K, Wijewardena D. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 1998, **56**: 29–33.
- [17] ZHU H F, CHEN Q W, NIU H L, *et al.* *Chinese Journal Inorganic Chemistry*, 2004, **20** (10): 1172.
- [18] К о р е ц К о р Г В. Ц в е т н ы е М е т а л л ы, 1981, **4**: 28.