文章编号:1008-1534(2010)04-0245-03

活性纳米氧化铜的制备

李树新[1],崔云丽[2]

(1.唐山轻工业研究所,河北唐山　063000;2.河北科技大学化学与制药工程学院,河北石家庄 050018)

摘　要:以硫酸铜为原料,通过在反应中引入合适的助剂,采用沉淀转化法制备出活性纳米氧化铜产品。研究了助剂加入量、加碱时间、反应物的质量浓度、反应温度等因素对产品质量的影响,通过实验确定了最佳反应条件。经过产品性能检测,产品粒径达到了 60 nm,满足了境外某公司对产品性能的要求。

关键词:硫酸铜;活性纳米氧化铜;制备

中图分类号:TQ132　　**文献标志码**:A

Preparation of activated nanometer-sized cupric oxide

LI Shu-xin[1],CUI Yun-li[2]

(1.Tangshan Research Institute of Light Industry, Tangshan Hebei 063000, China;2.College of Chemical and Pharmaceutical Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang Hebei 050018, China)

Abstract:The activated nanometer-sized cupric oxide was prepared by precipitation transformation method. During this reaction, cupric sulfate was the material and the quantitative assistants were dropped. The effects of reaction temperature, reaction time, assistants and material concentration on the property of the product were studied in detail. The optimum preparing conditions were determined. The property of the product was analyzed and characterized, and the particle diameter is about 60 nm, which meets the demand of some foreign company.

Key words:cupric sulfate; activated nanometer-sized cupric oxide; preparation

氧化铜(cupric oxide)是一种重要的无机化工产品,属于用途广泛的无机原料之一,活性纳米氧化铜的研究和生产又为氧化铜的应用开辟了一片新的天地。纳米氧化铜是由数目较少的原子或分子组成,其原子或分子在热力学上处于亚稳态,使得超微粒在保持原物质的化学性质的同时,在磁性、光吸收、热阻、化学活性、催化性能和熔点等各方面表现出奇异的性能。纳米氧化铜复合材料在化学反应中可用作促进复合固体推进剂中高氯酸铵分解的一种催化剂,具有良好的催化性能。此外,氧化铜粉末或它与其他化合物的混合物是用于制备超电导材料的物质中较好的物质之一[1-2]。随着电镀技术的发展,活性纳米氧化铜在电镀行业上又会有一个更加广阔的市场。

笔者开发的活性纳米氧化铜产品主要用于化学镀铜。化学镀铜是十分重要的镀种,随着电子工业的发展,特别是电子计算机、电子通讯设备以及家用电器的高速发展,使得双面和多层印刷电路板和其他非金属材料(如塑料、陶瓷等)的化学镀铜的需求量很大。化学镀铜的阴极反应为 $Cu^{2+}+2e\rightarrow Cu$,阳极反应为 $2HCHO+4OH^-\rightarrow 2HCOO^-+H_2+2H_2O+2e$。在镀铜过程中,随着电镀过程的不断进行,镀液中的铜含量及碱度会逐步降低,必须经常按分析结果或凭经验补充铜盐及 NaOH[3],由此会影响产

收稿日期:2010-03-28
责任编辑:张士莹

作者简介:李树新(1966-),男,河北丰南人,工程师,主要从事橡胶塑料产品开发与检测方面的研究。

品质量的稳定性,增加了操作难度,难于实现连续、稳定的工业化大生产。为此,一些发达国家正在推广使用先进的连续镀铜新技术[4-5],直接连续地向镀铜液中补加活性纳米氧化铜,因为活性纳米氧化铜具有高度的化学活性,可保证在加入电解液中的瞬间溶解于电解液中,从而满足连续镀铜新工艺技术的使用要求。为满足境外某公司对产品质量的要求,笔者与中国台湾某公司共同合作进行了相关实验研究。

1 实验过程

1.1 实验原料

1)硫酸铜溶液:将工业硫酸铜进行重结晶,然后用蒸馏水配制成一定质量浓度的溶液。

2)NaOH 溶液:选用化学纯 NaOH,用蒸馏水配制而成。

1.2 实验原理

在一定反应条件下,将一定质量浓度的硫酸铜溶液和一定质量浓度的 NaOH 溶液进行沉淀转化反应生成氧化铜粒子。通过在反应过程中引入一定量的控制晶体微观结构的助剂,控制氧化铜粒子的形成,从而制得活性纳米氧化铜产品。其反应式为

$$CuSO_4+2NaOH=Na_2SO_4+CuO\downarrow+H_2O。$$

1.3 制备过程

首先采用重结晶法,对工业硫酸铜原料进行精制,然后用蒸馏水配制成一定质量浓度的溶液待用。取适量的硫酸铜溶液,加入到三口烧瓶中,再加入一定量的助剂,搅拌并升至合适温度,滴加 NaOH 溶液,使铜全部沉淀转化为氧化铜,再经过滤、洗涤、干燥、过筛制得活性纳米氧化铜产品。其工艺流程简图如图 1 所示。

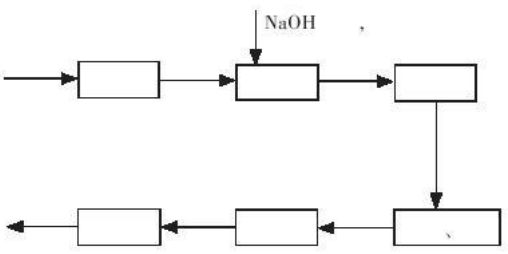

图 1 活性纳米氧化铜制备工艺流程

Fig.1 Flow chart of preparation of activated nanometersized cupric oxide

1.4 产品活性检测方法

测定活性氧化铜的方法如下:在 1 L 水中,加入 16 mL 体积分数为 98% 的硫酸,配制成稀硫酸溶液,然后将 10 g 氧化铜溶解于此稀硫酸溶液中(不加热),测定完全溶解成澄清溶液的时间。溶解时间越短,说明活性越高。外商要求溶解时间在 1 min 之内。

2 结果与讨论

2.1 反应条件的确定

在查阅大量氧化铜、纳米材料相关资料的基础上进行了探索实验,筛选出了性能较好的助剂品种,并对助剂加入量、硫酸铜的质量浓度、反应温度、加碱时间等反应因素对活性纳米氧化铜质量的影响进行了实验。

2.1.1 助剂加入量对产品微观结构的影响

活性纳米氧化铜的颗粒极小,表面积很大,活性极高,其分散体系在热力学上不稳定,相互碰撞后易凝聚,单纯优化反应条件很难得到质量很好的产品,因此在反应体系中须加入部分助剂,控制和改善晶粒大小、微观结构及凝聚情况,从而得到性能优良的产品。根据大量的探索实验,选定聚乙二醇作为添加助剂,在反应中加入 0.10% ~0.20% (质量分数,以铜为基准)时所得产品的性能理想。

2.1.2 反应物的质量浓度的影响

反应物的质量浓度大小是影响产品质量的重要因素,同时也是影响产量的重要因素。反应物的质量浓度增加,会增大粒子长大的机会,易造成产品粒度不均一,产品粒径变大,活性降低。从理论上看,反应物的质量浓度越小越好,但反应物的质量浓度太小,单位反应器的体积产量太低,不经济,缺乏使用价值。经探索实验,反应物硫酸铜的质量浓度控制在 10~20 g/L 较理想。

2.1.3 加碱时间的影响

在搅拌转速一定时,在氧化铜粒子形成过程中,加碱速度显著影响着产品形态大小及粒度分布。在一定搅拌转速下,单位能量耗散一定,当单位时间内加碱速度减小,把液滴分散至最小分子尺度所消耗的能量减小,分子扩散更均匀,改变了反应区域的局部非均匀性,即微观混合状态变好,所得产品粒度分布窄;加碱速度较大时,局部非均匀性较大,造成局部过饱和度过大,导致了二次成核,产品粒度分布相应变宽。探索实验的结果是在反应过程中加碱时间控制为 30~60 min 时所得到的加碱速度较为适宜。

2.1.4 反应温度的影响

在沉淀转化反应过程中,反应温度是影响产品质量的主要因素。当反应控制在较低温度时,会降低在反应中形成的 $Cu(OH)_2$ 转化成氧化铜的速

度,造成转化不彻底,严重影响产品的纯度等质量指标;当控制反应温度较高时,会加快反应速度,促进沉淀转化,产生较大颗粒的氧化铜,降低产品活性。根据探索实验反应,反应温度控制在 85～95 ℃时较理想。

2.1.5　最佳反应条件的确定

在探索实验基础上,最后选用聚乙二醇为助剂,以助剂加入量、反应温度、硫酸铜质量浓度、加碱时间 4 个因素为主要影响因素进行正交试验设计,各因素均选取 3 个位级,采用 $L_9(3^4)$正交表进行正交试验,各因素及位级安排见表 1。

表 1　因素及位级安排

Tab.1　Factor of influence and grade

位级	因素			
	w(助剂)/%	反应温度/℃	ρ(硫酸铜)/(g·L^{-1})	加碱时间/min
1	0.10	85	10	30
2	0.15	90	15	45
3	0.20	95	20	60

经过正交试验和极差分析可知,反应温度、加碱时间是影响氧化铜活性及粒径的主要因素,而硫酸铜质量浓度和助剂加入量对产品质量的影响居次要地位。由此确定的最佳条件如下:硫酸铜质量浓度为10 g/L,反应温度为 90 ℃,助剂加入量为 0.15%(质量分数),加碱时间为 60 min。按此最佳条件进行了多次重复实验,均得到了理想的活性纳米氧化铜产品。

2.2　产品指标

在最佳反应条件下得到的实验产品经中国台湾某公司检测,各项指标达到了相关质量要求,其化验检测结果见表 2。

2.3　产品的微观结构

将实验得到的产品放在烧杯中用水溶解,再经超声波乳化后放在透射电子显微镜下观察,测得产品的平均粒径为 60 nm。

表 2　活性纳米氧化铜质量检测结果

Tab.2　Test results of activated nanometer-sized cupric oxide

项　目	台湾某公司质量要求	实验产品指标
w(CuO)/%	≥98.5	≥98.8
w(Cl)/%	≤100×10^{-4}	≤95×10^{-4}
溶解时间/s	≤60	≤43
w(Ni)/%	≤10×10^{-4}	≤8×10^{-4}
w(Pb)/%	≤30×10^{-4}	≤10×10^{-4}
w(Zn)/%	≤0.003	≤0.002
w(Fe)/%	≤50×10^{-4}	≤45×10^{-4}
w(Sn)/%	≤10×10^{-4}	≤9×10^{-4}
w(硝酸不溶物)/%	≤50×10^{-4}	≤20×10^{-4}
w(水)/%	≤0.5	≤0.2

3　结　语

1)以硫酸铜为原料,加入一定量的助剂,采用沉淀法制备活性纳米氧化铜产品,制备方法可行,操作条件易于控制。

2)通过对反应条件的探索,得到了最佳反应条件,在此条件下制备的活性纳米氧化铜产品的化学指标满足了使用要求,且产品的平均粒度达到了 60 nm。

3)本课题是与台湾某公司共同合作开发的项目,开发的新产品目前全部返销于国外用于镀铜。该产品在国外需求量大,市场前景好,经济效益高。

参考文献:

[1] 张汝冰,刘宏英,李凤生. 复合纳米材料制备研究(Ⅱ)[J].火炸药学报,2000,23(1):59-61.

[2] 罗元香,汪　信.纳米氧化铜的制备及应用研究进展[J].上海化工,2003(11):24-27.

[3] 洪伟良,赵风起,刘剑洪,等.制备纳米氧化铜的新方法[J].火炸药学报,2000,23(3):7-8.

[4] WILEY J B.Preparation of CuO powder by double decomposition reaction[J].Mater Res Bull,1993,28:893-900.

[5] MATIJEVIC E.Collid science of ceramic powder[J]. Pure Appl Chem,1988,60:1 491-1 497.

开拓进取,不断创新,赢得发展