

研究简报

pH 值对沉淀法制备 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}-\text{CuO}$

超细粉体催化活性的影响

李东升 王文亮 杨文选 巩育军 史振民

(延安大学化学系, 化学反应工程省级重点实验室, 延安 716000)

关键词: pH 值 沉淀法 超细粉体
分类号: O614.2 O643.32

制备

氧化铜

 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$

超细粒子因其具有明显的体积效应和表面效应,在催化、功能材料等领域得到了广泛的应用^[1~3],这在一定程度上促进了其制备科学的发展。超细粒子的制备方法较多,通常分为物理法、化学法和综合法三大类。其中化学沉淀法是一种最经济、最常用的制备超细氧化物粉体的方法。目前,采用沉淀法制取 CuO 系列催化剂多以 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 为原料,而以其它二价铜盐为原料来考察制备条件对所得粉体催化活性影响的研究报道尚少^[4,5]。为此,我们以 CuCl_2 为原料,采用沉淀法制备 CuO 催化剂,结果意外地得到了一种对分解 H_2O_2 具有极高催化活性的 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}-\text{CuO}$ 超细粉体,并发现反应液 pH 值是控制该粉体物相、粒子大小及催化活性的关键。此结果为 Cu 系催化剂的研究、开发,特别是对 O_2 电极催化材料的制备提供了有价值的信息。

1 实验部分

1.1 粉体的制备

以 $\text{CuCl}_2(\text{A. R.})$ 为原料, $\text{NaOH}(\text{A. R.})$ 为沉淀剂,采用正加法加料。并控制沉淀反应液的 pH 值依次为 7、8.5、10、12、14,然后将沉淀液在蒸汽浴上保温 0.5 h,再经洗涤、超声分散、过滤、干燥及手工球磨得编号相应为 $\text{P}_1 \sim \text{P}_5$ 的五种超细粉体。

1.2 粉体的表征

粉体的物相及晶粒平均尺寸采用日本理学 D/max-3C 型 X-射线衍射仪测定;粒子形貌用日立 H-600 透射电子显微镜观察;用单位质量粉体在 20℃ 及强碱性条件下催化分解 2.5% H_2O_2 溶液的反应速率常数 k 来评价各粉体的催化活性。

收稿日期:1999-02-01。 收修改稿日期:1999-05-10。

陕西省教委科研专项基金资助课题(No. 99JK106)。

* 通讯联系人。

第一作者:李东升,男,29岁,讲师(硕士),研究方向:超微粒子的制备、表征及应用。

2 结果与讨论

2.1 pH 值对粉体物相的影响

图 1 和表 1 分别示出了各样品的 XRD 图谱和反应液 pH 值对粉体物相的影响

表 1 pH 值对粉体物相的影响

Table 1 Effect of pH Values on the Phase of the Ultrafine Powders

No.	pH	composition *	colour
P ₁	7	Cu ₂ (OH) ₃ Cl	light green
P ₂	8.5	about 80% Cu ₂ (OH) ₃ Cl + 20% CuO	light grey
P ₃	10	about 70% Cu ₂ (OH) ₃ Cl + 30% CuO	grey
P ₄	12	about 30% Cu ₂ (OH) ₃ Cl + 70% CuO	greyish black
P ₅	14	CuO	black

* Constituent content of the samples was obtained from the results of their XRD patterns by mathematical fitting with the computer

由图 1 及表 1 可以看出: pH = 7 时, 所得的粉体为单一 Cu₂(OH)₃Cl, 其 XRD 图谱与 JCPDS 标准卡 251427 (Cu₂(OH)₃Cl) 相一致, 属三方晶系; pH = 14 时, 粉体则为纯 CuO, 其 XRD 图谱与 JCPDS 标准卡 50661 (CuO) 相对应, 属单斜晶系; pH 在 7~14 范围, 随 pH 值的增加, 粉体中 Cu₂(OH)₃Cl 的含量减少, CuO 含量增加, 对应 XRD 图谱中 Cu₂(OH)₃Cl 的特征衍射峰逐渐减弱直至消失, 而 CuO 的特征峰则变锐增强, 粉体的外观颜色也由浅绿向黑色递变。这是因为在中性或弱酸性条件下, 沉淀产物为较稳定的纯 Cu₂(OH)₃Cl, 在蒸汽浴保温过

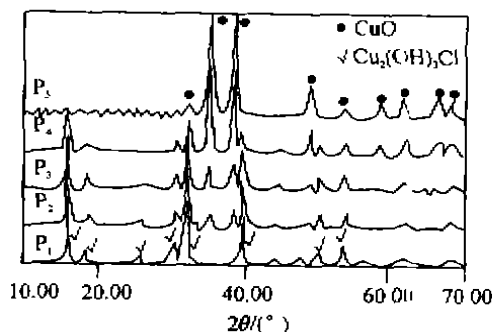


图 1 不同 pH 值下所得样品 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of the sample obtained from the solutions with different pH values

程中不发生转化。但随反应液 pH 值的增加, 碱性增强, 沉淀产物中 Cu(OH)₂ 含量增加, pH = 14 时, 初始沉淀产物全部为 Cu(OH)₂, 在蒸汽浴保温过程中完全转化为黑色的 CuO, 从而使得随反应液 pH 值的增加, 粉体物相及外观颜色呈上述规律性变化。

2.2 pH 值对粉体晶粒尺寸及颗粒形貌的影响

根据衍射峰峰宽和谢乐尔 (Scherrer) 公式^[6]计算出 P₁ 和 P₅ 样的晶粒平均尺寸为 20 nm 及 24 nm。由样品的 TEM 形貌照片 (见图 2) 可知: 在 pH ≤ 10 时, 一次颗粒较多, 团聚较轻, 近球形粒子与簇晶并存, 粒子平均尺寸在 15~20 nm 之间, 与 X-射线衍射所测结果吻合, 其中 pH = 8.5 时粉体分散性最好, 粒子最小, 约 15 nm; 当 pH > 10 时, 粉体形貌呈纤维状, 说明在强碱性条件下制备粉体时, 一次颗粒沿一维方向生长, 详细原因还需作进一步深入探讨。

2.3 pH 值对粉体催化活性的影响

根据对 O₂ 电极反应机理的研究得出: 碱性条件下 H₂O₂ 分解是 O₂ 在电极上还原反应的速率控制步骤^[7], 所以考察标题粉体在碱性条件下催化分解 H₂O₂ 的活性 (通常选用速率常数 *k* 或初始反应速率为评价指标^[7~10]), 对开发研制 H₂-O₂ 燃料电池的氧电极催化剂具有一定实际



图2 超细粉体的 TEM 照片

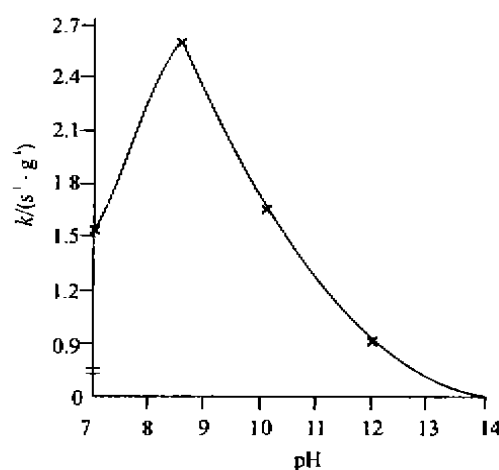
Fig. 2 TEM photographs of the ultrafine powders ($\times 50000$)

意义。已有研究表明:双氧水的分解 $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ 为一级反应,其特点是速率常数 k 的数值与浓度单位无关,因此,可用反应过程中逸出 O_2 的体积代替 H_2O_2 的浓度来求算 k 值,则一级反应的速率方程积分式可表示为:

$$\ln[(V_\infty - V_t)/\text{cm}^3] = -kt + \ln[V_\infty/\text{cm}^3]$$

式中 V_∞ 为一定量 H_2O_2 全部分解所放出 O_2 的最大体积; V_t 为反应时间 t 时所产生 O_2 的体积。作者每次取 10 mL 2.5% H_2O_2 置于 50 mL、1.0 mol·dm⁻³ 的 KOH 溶液中,加入 50 mg 粉体,温度为 20℃ 时,在自制的装置上测得 V_t 和 V_∞ ,再以 $\ln[(V_\infty - V_t)/\text{cm}^3] \sim t$ 作图,由斜率求得各样品的 k 值。最后将不同反应液 pH 值下所制备粉体的 k 值对反应液 pH 值作图,结果如图 3 所示。

图 3 表明:随制备粉体时反应液 pH 值的增加,所得超细粉体催化分解 H_2O_2 的活性呈先增加后减小趋势。pH=8.5 时粉体活性最高,其反应速率常数 k 是文献[8,9]报道粉体的数倍(文献[8,9]中数据处理有误),文献[10]合成的反尖晶石型 CoFe_2O_4 超细粉体在 10℃ 时分解 6% H_2O_2 的最大初始反应速率为 4.85 mL O_2 /s·g,而本文中合成的 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}-\text{CuO}$ 超细粉体(含 CuO 约 20%) 在 20℃ 时分解 2.5% H_2O_2 的最大初始反应速率则为 141 mL O_2 /s·g; pH=14 时粉体基本没有活性。结合表 1 和图 1 可初步推断得出:在碱性条件下,粉体催化分解 H_2O_2 的活性成分是三方晶系的 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$,不是单斜晶系的 CuO ,这与作者采用 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 热解法制得的单斜晶系 CuO 超细粉体在相同条件下对 H_2O_2 的

图3 不同 pH 值下所得粉体催化分解 H_2O_2 的活性Fig. 3 Activity of the ultrafine powder catalysts obtained from the solutions with different pH values for H_2O_2 decomposition

分解不具有催化活性的结论一致。但是,少量 CuO 的存在,却使 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 催化分解 H_2O_2 的活性大大提高。这可能是因为少量 CuO 的存在,一定程度上抑制了活性组分 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 晶粒的生长和团聚,从而使得 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 晶粒分散度提高,活性中心数目增加。

多次实验结果表明:当反应溶液 pH 等于 8.5 时,所制备的粉体(含 CuO 约 20%)对 H_2O_2 分解表现出很高活性。虽然粉体的具体制备工艺参数还需进一步优化,催化活性机理也有待于深入研究,但本工作为 Cu 系催化剂的研究、开发,特别是对 O_2 电极催化材料的制备提供了有价值的信息。

参 考 文 献

- [1] ZHANG Chi-Ming(张池明) *Huaxue Tongbao (Chinese. Chem. Bull.)*, 1993, 8, 20.
- [2] FAN Yi-Ning(范以宁), HU Zheng(胡 征), CHEN Yi(陈 懿) *Kexue Tongbao (Chinese. Sci. Bull.)*, 1995, 40 (1), 39.
- [3] WANG Yan-Ni(王彦妮), ZHANG Zhi-Kun(张志琨), CUI Zuo-Lin(崔作林) *Cuohua Xuebao (Chinese J. Catalysis)*, 1995, 16(4), 304.
- [4] XU Jie(徐 杰), WANG Wen-Xiang(王文祥) *Cuohua Xuebao (Chinese J. Catalysis)*, 1992, 13(6), 420.
- [5] LIN Pei-Yan(林培琰), CHEN Wei-Dong(陈卫东), YU Chun-Ming(俞春明) *Fenza Cuohua (Chinese J. Molecular Catalysis)*, 1995, 9, (3), 179.
- [6] ZHANG Li-De(张立德), MOU Ju-Mei(牟季美) *Science of Nano Materials(纳米材料科学)*, Shenyang: Liaoning Science and Technology Press, 1994, p30~49.
- [7] LUO Cheng-Yuan(罗澄源) *Experimental Physical Chemistry, 3rd Ed.* (物理化学实验, 第三版), Beijing: High Education Press, 1992, p130~134.
- [8] Onuchukwu A. I., Mshelia P. B. *J. Chem. Educ.*, 1985, 62(9), 809.
- [9] TAO Jing-Guang(陶景光) *Huaxue Wuli Xuebao (Chinese J. Chemical Physics)*, 1990, 3(3), 227.
- [10] ZHAO Guang-Ping(赵光平), HONG Pin-Jie(洪品杰) *Wuli Huaxue Xuebao (Acta Physico-Chimica Sinica)*, 1997, 13 (1), 60.

EFFECT OF pH VALUE ON THE CATALYTIC ACTIVITY OF $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ -CuO ULTRAFINE POWDER PREPARATION BY PRECIPITATION METHOD

LI Dong-Sheng WANG Wen-Liang YANG Wen-Xuan GONG Yu-Jun SHI Zhen-Min

(Department of Chemistry, Provincial Key Laboratory of Chemical Reaction Engineering, Yan'an University, Yan'an 716000)

The title ultrafine powders were prepared by chemical precipitation, using CuCl_2 as raw material. The effect of the pH value of reaction solution on the phase, grain size, morphology and catalytic activity of ultrafine powders for H_2O_2 decomposition were investigated by the means of XRD and TEM. The experiment results show that with the increase of pH value from 7 to 14, the phase of the powders changes from simple $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ to $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ and CuO then to pure CuO and the catalytic activity of the powders versus pH passes through a maximum at the pH=8.5, at which the grain size is about 15 nm and the powder exhibits the highest surface area and activity among the samples studies.

Keywords: pH value precipitation method copper ultrafine powder