

文章编号:1674-2869(2014)01-0005-04

纳米铜粉在撞击流反应器中以次磷酸钠为还原剂的制备

周玉新^{1,2},侯学娟^{1,2},朱 瑛^{1,2},曹礼洪^{1,2},郭 嘉^{1,2},沈 浩³

(1. 武汉工程大学化工与制药学院,湖北 武汉 430074;

2. 绿色化工过程省部共建教育部重点实验室,湖北 武汉 430074;

3. 安徽六国化工股份有限公司,安徽 铜陵 244000)

摘 要:运用具有良好微观混合性质的新型反应装置——浸没循环撞击流反应器,采用液相化学还原法,以次磷酸钠作为还原剂,硫酸铜为原料,聚乙烯吡咯烷酮为分散剂,进行了制备纳米铜粉的工艺研究. 探讨溶液浓度、反应物料摩尔比、反应温度、反应pH值对产品收率的影响,确定较佳工艺条件为:硫酸铜浓度为0.2 mol/L,次磷酸钠与铜摩尔比为3:1,反应温度为70 ℃,反应溶液pH值为1.5,反应时间30 min. 采用透射电镜和X射线衍射仪对实验制备的纳米铜粉进行了表征,铜粉呈近似球形,粒径约为10 nm,且纯度很高. 其研究结果显示:浸没循环撞击流反应器对制备纳米粉体具有极大优势.

关键词:浸没循环撞击流反应器;纳米铜粉;次磷酸钠

中图分类号:TQ131.2*1

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2014.01.002

0 引 言

纳米科学是指在0.1~100 nm的尺度范围内,研究分子、电子和原子的运动规律与特征、纳米颗粒的组合与操纵的一门新兴学科^[1-2]. 纳米铜粉有着不同于常规纯铜的新特性,这是由于它具有表面效应、小尺寸效应、量子隧道效应和量子尺寸效应,所以具有广泛的开发应用价值^[3-5]. 本研究所采用的浸没循环撞击流反应器,已在多项开发应用实验研究中显示出其优越性能. 浸没循环撞击流反应器是一种具有全混流-无混合流串联循环的特殊流动结构和撞击区的新型反应器,能产生良好的微观混合和压力波动,这些特性可以促进制备超细粉体的液相化学反应的进行;同时,在撞击区形成的强烈的微观混合可以保证高过饱和度,并使液相混合更均匀,以便制得更细、粒径分布更窄的产品^[6]. 本研究采用以次磷酸钠为还原剂,在浸没循环撞击流反应器简称(SCISR)中用液相还原法进行制备纳米铜粉的研究.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

1.1.1 实验器材 浸没循环撞击流反应器

(SCISR);真空干燥箱;电子恒速搅拌器;定性滤纸;pH计;低温冷却循环泵;循环水多用真空泵;超级恒温水浴槽;高速冷冻离心机.

1.1.2 实验原料及试剂 CuSO₄·5H₂O 质量分数≥99%,化学纯,天津市博迪化工有限公司生产;次磷酸钠质量分数≥99%,分析纯,天津市东丽区化学试剂厂生产;六氰合铁酸钾质量分数≥99.5%,分析纯,湖南湘中化学试剂生产;磷酸质量分数≥85%,分析纯,天津市东丽区化学试剂厂生产;聚乙烯吡咯烷酮(PVP),分析纯,天津市广成化学试剂厂生产;无水乙醇质量分数≥99.7%,分析纯,国药集团化学有限公司生产.

1.2 实验方法

1.2.1 浸没循环撞击流反应器结构及实验原理

浸没循环撞击流反应器,是近几年才发展起来的一种新型反应器,并已获得专利^[6]. 反应器结构示意图如图1所示.

它的工作原理^[7]是:流体在两个导流筒进口段的螺旋桨的推进作用下,沿导流筒高速流动,相向撞击于反应器轴向中心处,形成一个高速湍动的撞击区. 流体在撞击后转为径向运动,而后沿导流筒与侧壁间的环隙回流. 流体到达导流筒进口处后,再次通过导流筒被螺旋桨推送至撞击区. 在

收稿日期:2013-12-03

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21076165);铜陵市科技计划项目(2011gy12)

作者简介:周玉新(1957-),男,湖北武汉人,教授.研究方向:化学工程与工艺.

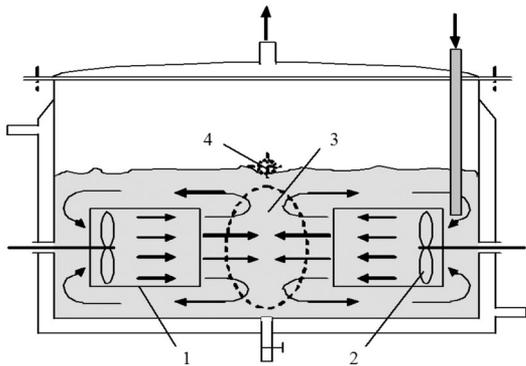


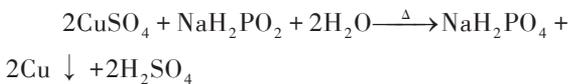
图1 浸没循环撞击流反应器结构示意图

Fig. 1 A brief view of the SCISR

注:1-导流管;2-螺旋桨;3-撞击区;4-出口。

反应器中,如此循环反复,两股高速流体浸没在反应介质中撞击.由于结合了循环流动结构,可以任意设置物料停留时间。

实验以硫酸铜为原料,次磷酸钠为还原剂,表面活性剂聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为分散剂.硫酸铜和次磷酸钠在加入反应器之前,先配制成溶液.由于次磷酸钠在“酸性”条件下有很高的还原性,所以在此实验中采用滴加磷酸的方式来调节反应的pH值.将硫酸铜溶液缓慢加入次磷酸钠溶液中,使二者发生氧化还原反应,制得产品,反应方程式如下:



1.2.2 操作步骤 将配置好的磷酸和2 000 mL次磷酸钠的混合还原液加热至一定温度后转移到SCISR中,将配置好的1 500 mL硫酸铜溶液(加入60 mL 2%PVP溶液)加热升温到设定温度后缓慢加入到反应器中,加入完毕,开始计时,反应30 min后将反应物转移至陈化槽中,静置24 h除去反应上清液后的浓密相物料用高速离心机离心分离,用蒸馏水洗涤3次,经六氰合铁酸钾检测无 Cu^{2+} 后用无水乙醇洗2次,将沉淀在50℃下真空干燥8 h,即为产品。

1.2.3 实验安排 实验采用正交表安排,考虑影响纳米铜粉收率的因子为:A为 Cu^{2+} 的浓度 C_{CuSO_4} (mol/L);B为 NaH_2PO_2 与 CuSO_4 的摩尔比 N ($n_{\text{NaH}_2\text{PO}_2} : n_{\text{CuSO}_4}$);C为反应温度 T (℃);D为反应pH值.各因子水平表见表1.实验结果见表2.

2 结果与讨论

2.1 实验结果

实验结果见表2.

表1 正交实验因子水平表

| 因子 | A | B | C | D |
|----|---------------------|-----|-----|-----|
| 水平 | C_{CuSO_4} | N | T | pH值 |
| 1 | 0.05 | 1:1 | 40 | 1 |
| 2 | 0.10 | 2:1 | 50 | 1.5 |
| 3 | 0.15 | 3:1 | 60 | 2 |
| 4 | 0.20 | 4:1 | 70 | 2.5 |

表2 正交实验结果

| 实验序号 | 因素 | A | B | C | D | 收率/% |
|-------|----|---------------------|------|------|------|-------|
| | | C_{CuSO_4} | N | T | pH值 | |
| 1 | | 1 | 1 | 1 | 1 | 56.98 |
| 2 | | 1 | 2 | 2 | 2 | 80.04 |
| 3 | | 1 | 3 | 3 | 3 | 88.14 |
| 4 | | 1 | 4 | 4 | 4 | 89.04 |
| 5 | | 2 | 1 | 3 | 4 | 72.02 |
| 6 | | 2 | 2 | 4 | 3 | 89.60 |
| 7 | | 2 | 3 | 1 | 2 | 90.37 |
| 8 | | 2 | 4 | 2 | 1 | 96.12 |
| 9 | | 3 | 1 | 4 | 2 | 87.40 |
| 10 | | 3 | 2 | 3 | 1 | 78.57 |
| 11 | | 3 | 3 | 2 | 4 | 88.75 |
| 12 | | 3 | 4 | 1 | 3 | 89.03 |
| 13 | | 4 | 1 | 2 | 3 | 78.00 |
| 14 | | 4 | 2 | 1 | 4 | 83.70 |
| 15 | | 4 | 3 | 4 | 1 | 97.33 |
| 16 | | 4 | 4 | 3 | 2 | 95.05 |
| k_1 | | 0.79 | 0.74 | 0.80 | 0.82 | |
| k_2 | | 0.87 | 0.83 | 0.86 | 0.88 | |
| k_3 | | 0.86 | 0.91 | 0.83 | 0.86 | |
| k_4 | | 0.89 | 0.92 | 0.91 | 0.83 | |
| R | | 0.10 | 0.19 | 0.11 | 0.06 | |

2.2 结果分析

直接比较这16组实验结果,就实验收率来看,第15组实验收率最高,达97.33%.由各列的极差R比较可见B因素对产物的收率占主导作用.由各因子水平对平均收率影响可见, Cu^{2+} 浓度A以 A_4 最高,同理 B_4 , C_3 , D_4 最高,所以适宜工艺条件为 $A_4B_4C_3D_4$.而 $A_4B_4C_3D_4$ 并不在16组实验中,故在此实验后进行验证实验。

2.3 验证实验结果及工艺条件的确定

a. 第17组验证实验 $A_4B_4C_3D_4$. 考虑到铜粉的工业化因素,由表2实验结果还可知,当只考虑A因素时,发现 A_3 与 A_4 因素相比所得铜粉收率相差不大,为了节省工业化原料成本,尽量减少还原剂用量,进行了第18组实验. 验证实验17、18组结果见表3.

表3 验证实验结果

Table 3 Confirmatory experiment result

| 实验序号 | 因素 | A | B | C | D | 收率/% |
|------|--------------|-----|-----|-----|-------|------|
| | C_{CuSO_4} | N | T | pH值 | | |
| 17 | 4 | 4 | 4 | 2 | 99.12 | |
| 18 | 4 | 3 | 4 | 2 | 98.85 | |

通过第17组验证实验的制备,发现最终收率可达到99%以上. 故可见计算分析结果可靠.

b. 分析第18组实验数据,所得产物收率为98%以上,接近17组实验的收率. 而其还原剂用量少. 因此,就收率而言,本实验确定条件为 $A_4B_3C_3D_4$. 即硫酸铜浓度为0.2 mol/L,次磷酸钠与铜摩尔比为3:1,反应温度为70 °C,反应溶液pH值为1.5.

c. 考虑反应时间对产品粒径的影响,在 $A_4B_3C_3D_4$ 反应条件下做第19组 ($t=20$ min), 20组 ($t=10$ min) 实验. 第18, 19, 20组反应产物经透射电镜检测所得产品粒径分别见图2~4.

由图2~4可大致可知所得铜粉呈近似球形,三组实验产品铜粉的粒径大致在10 nm左右. 而三组所得铜粉粒径大小基本相同,可见,反应时间对产物粒径影响不大,故选反应时间为10 min.

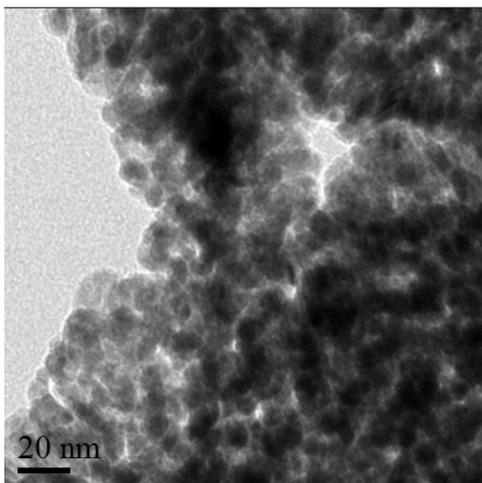


图2 第18组 TEM 照片
Fig. 2 TEM images of 18

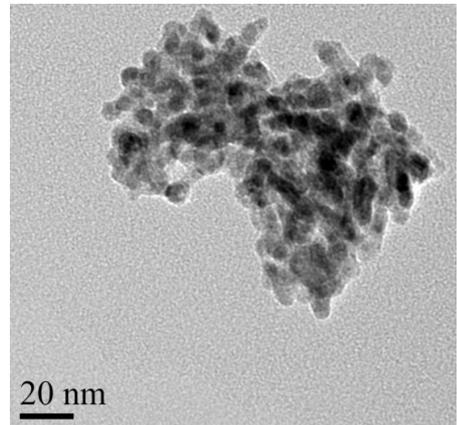


图3 第19组 TEM 照片
Fig. 3 TEM images of 19

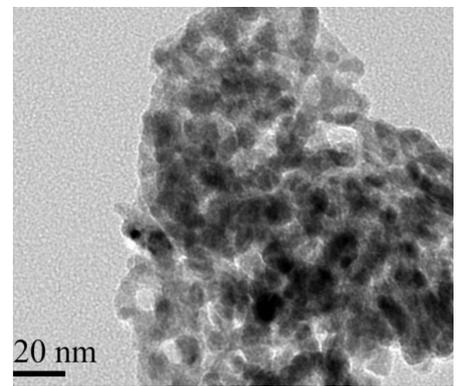


图4 第20组 TEM 照片
Fig. 4 TEM images of 20

2.4 产品的XRD表征

测定第20组产品铜粉的XRD谱图见图5. 由图5可知,仅存在单质Cu的特征谱线: ($d=2.088$, 1.808, 1.278), 而不存在其它杂质如 Cu_2O , CuO 的特征谱线,说明产物纯度较高.

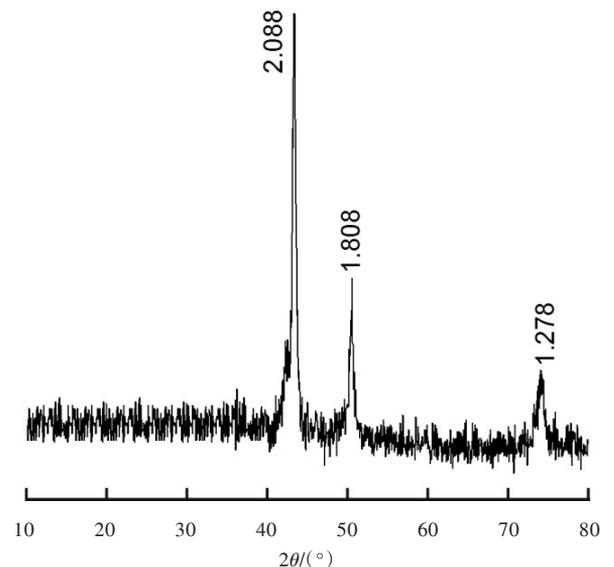


图5 第20组纳米铜粉XRD分析图
Fig. 5 XRD images of copper powder in 20

3 结 语

以次磷酸钠为还原剂,在浸没循环撞击流反应器中进行纳米铜粉的制备工艺实验研究,得出如下结语:

a. 次磷酸钠为还原剂制备纳米级铜粉的适宜工艺条件为:硫酸铜浓度为0.2 mol/L,次磷酸钠与铜摩尔比为3:1,反应温度为70 ℃,反应溶液pH值为1.5,反应时间:10 min.

b. 由产品铜粉的XRD谱图可看出仅存在单质Cu的特征谱线:($d=2.088, 1.808, 1.278$),而不存在其它杂质如 Cu_2O , CuO 的特征谱线,说明产物纯度较高.从TEM图可知所得铜粉呈球形,铜粉的粒径大致在10 nm左右.

参考文献:

- [1] 张立德, 牟季美. 纳米材料与纳米结构[M]. 北京: 科学出版社, 2001: 3.
ZHANG Li-de, MOU Ji-mei. Nano material and structure [M]. Beijing: Science press, 2001: 3. (in Chinese)
- [2] ZHONG Lin-wang. Characterization of nanophase

materials [M]. Berlin: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2000: 13-238.

- [3] Heino P, Ristolainen E. Dislocation initiation in copper—a molecular dynamics study [J]. Nanostructured Materials, 1999, 11(5): 587-5921.
- [4] Sanders P.G, Eastman J A, Weertman J R. Elastic and tensile behavior of nanocrystalline copper and palladium[J]. Acta Materialia, 1997, 45(10): 4019.
- [5] LiaffaD, Dragos T. Electrochemical production of the standard quality copper powders [J]. Revista de Chimie, 2000, 51(8): 600-606.
- [6] 伍沉. 浸没循环撞击流反应器: CN, ZL00230326.4 [P]. 2000-07-06.
WU Yuan. Submerged circular impinging stream reactor: CN, ZL00230326.4 [P]. 2000-07-06. (in Chinese)
- [7] 伍沉, 陈煜, 刘华彦. 浸没循环撞击流反应器——极具应用潜力的液相和液固相反应装置[J]. 湖北化工, 1999(6): 38-41.
WU Yuan, CHEN Yu, LIU Hua-yan. Submerged circular impinging stream reactor——full of potential applications reaction device of liquid and liquid-solid [J]. Hubei Chemical, 1999(6): 38-41. (in Chinese)

Preparation of nano copper powders using sodium hypophosphite as reducing agent in submerged circular impinging stream reactor

ZHOU Yu-xin¹, HOU Xue-juan¹, ZHU Ying¹, CAO Li-hong¹, GUO Jia¹, SHEN Hao³

(1.School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China;

2.Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China;

3.Anhui Liuguo Chemical Co., Ltd., Tongling 244000, China)

Abstract: Using cupric sulphate as raw material, sodium hypophosphite as reducing agent, and PVP as dispersing agent, nano copper powders were prepared by chemical reduction method in a submerged circular impinging stream reactor which is a new type reaction device with good micromixing properties. The effects of relevant factors such as solution, reactant mole ratio, reaction temperature and the solution pH value on the yield of the product were investigated. The optimum conditions are cupric sulphate concentration of 0.2 mol/L, the sodium hypophosphite to copper molar ratio of 3:1, reaction temperature of 70 ℃, the solution pH value of 1.5, and the reaction time of 30 min. The copper powders prepared in this study were characterized by transmission electron microscope and X-ray diffraction. It was found that the nano copper powders are of nearly spherical shape, the particle sizes are around 10 nm and the samples prepared have high purity. The results also indicate that it has a great advantage to prepare nano copper powders in the submerged circular impinging stream reactor.

Key words: SCISR; nano copper powder; sodium hypophosphite

本文编辑:张 瑞