

紫外射线辐照制备 Cu_2O 超细粉 及其宏观动力学*

陈祖耀^{1,2)} 陈 晔²⁾ 朱玉瑞²⁾ 陈文明²⁾ 钱逸泰^{1,2)} 杨 丽¹⁾

1) 中国科学院中国科学技术大学结构研究开放实验室, 合肥 230026

2) 中国科学技术大学, 合肥 230026

摘 要 采用高压和低压汞灯紫外射线辐照制备了 Cu_2O 超细粉. 经过校正的低压汞灯单色 254 nm 辐照的宏观反应动力学近似为一级反应. 与 ^{60}Co 源 γ 射线辐照和 200 MeV 直线加速器电子束韧致辐射转换而来的高能 γ 射线辐照相应溶液的宏观动力学做了比较. 结果表明, 三者有一定的相似性. 紫外射线辐照生成 Cu_2O 超细粉的过程包含有光化学效应和辐照效应, 有水合电子的作用.

关键词 紫外射线辐照, Cu_2O 超细粉, 反应动力学, γ 射线辐照

金属或金属氧化物超细粉由于在催化、光解和电子材料中的广泛应用而成为材料研究中的重要对象, 虽然它们的制备方法很多^[1-3], 但有的工艺复杂, 有的设备昂贵, 难以推广. 近十多年发展起来的 γ 射线辐照或 γ 射线辐照-水热结晶联合法, 既可直接从水溶液环境中制得 Cu, Au, Cu-Au 和其它一些金属及金属氧化物超细粉^[4-6], 也可用一步法合成金属/金属氧化物超细粉^[7,8], 因而受到重视^[9-11]. 鉴于 Co 源设备复杂, 用具有短波高能量、易获得的紫外射线来代替 γ 射线进行辐照具有 γ 射线辐照法的优点且又避免了放射性环境, 同样能使粒子在溶液中均匀孤立成核, 成核速度、团簇粒子生成及其团聚均可以通过加入分散剂、表面活性剂或其它添加剂加以控制, 同时容易研究水溶液环境中团簇粒子或超细微粒表面的修饰和保护. 本文报道采用主波长分别为 365 和 313 nm 的高压汞灯和单色 254 nm 的低压汞灯紫外射线辐照 Cu 的可溶性盐溶液制备 Cu_2O 超细粉, 比较研究了紫外射线与 ^{60}Co 源 γ 射线和由同步辐射装置 200 MeV 直线加速器电子束韧致辐射获得高能 γ 射线辐照的宏观动力学.

1 实验方法

配制 0.001—0.1 mol/L 分析纯 CuSO_4 溶液, 加入 HAc/NaAc 缓冲溶液控制 pH 值在 4.6 左右, 再加入适量异丙醇、十二烷基磺酸钠或聚乙烯醇等分散剂和表面活性剂后, 将溶液进行超声脱气并通入氮气以尽可能降低溶液中的氧含量. 紫外射线辐照采用柱状低压汞灯(254 nm 单色

* 国家自然科学基金资助项目

收到初稿日期: 1996-01-24, 收到修改稿日期: 1996-08-12

本文通讯联系人: 陈祖耀, 教授, 合肥(230026)中国科学技术大学化学系

光, 功率 30 W) 和高压汞灯(主波长为 365 和 313 nm, 功率 300 W). 进行宏观动力学研究时, 取 5 mL 辐照溶液加入有盖的壁厚为 1 mm、内径为 125 mm 的优质石英管中, 并置于汞灯中心, 在室温下辐照一定时间后, 用分光光度法以 4, 4'-双苯偶氮基重氮氨苯(BBDAB)为显色剂, 分析残留在溶液中的 Cu 量^[12]. 辐照溶液紫外区吸收谱测定采用岛津 UV-240 全波长扫描分光光度计. 当用大体积溶液辐照时, 可按常规收集产物, 若产物粒子太细, 可采用自制内衬聚四氟乙烯的高压水热容器进行水热结晶. 粒子的形貌和尺寸用日立 H-800 分析电镜进行分析. 当与 γ 射线辐照比较时, 分别用 2.59×10^{15} Bq 的 ^{60}Co 源和由 200 MeV 直线加速器提供的高能 γ 射线, 在后者进行辐照时, 将辐照溶液密封于聚乙烯管中, 记录辐照时间.

2 实验结果及讨论

2.1 紫外射线辐照制备超细粉

浓度为 5×10^{-4} mol/L 的 CuSO_4 (含有总浓度 2.5×10^{-3} mol/L HAc/NaAc 缓冲剂) 辐照溶液的紫外波段吸收曲线(图 1)表明, 加或不加异丙醇, 其吸收主峰分别为 210 和 195 nm, 绝对零吸收分别为 300 和 280 nm, 这表明在任何条件下, 对高压汞灯紫外射线的光吸收基本为零. 而不含异丙醇的溶液, 对低压汞灯 254 nm 单色紫外射线吸收仅为主吸收的 1%, 摩尔吸光系数为 37(L/(mol·cm)). 当用这两种汞灯的紫外射线辐照不同浓度的 CuSO_4 溶液时, 除了高压汞灯会使被辐照溶液温度有所升高外, 辐照过程均类似, 辐照初期即产生胶体颗粒, 进一步辐照所产生的超细粒子逐渐沉积下来, 经较长时间辐照后, 最初呈现棕红色的 Cu_2O , 逐步转变为黑色 Cu.

图 2 为 Cu_2O 的 TEM 形貌及其衍射花样, 由图 2a 可见粒子分布均匀, 呈球形, 平均尺寸小于 20 nm, 但从图 2b 不易判断 Cu_2O 是晶态还是非晶态.

2.1.1 低压汞灯紫外射线辐照反应动力学 低压汞灯 254 nm 紫外辐照的结果见图 3, 图 3a 中的虚线为反应速率 v_0 (mol/(L·min)) 和不同辐照溶液初始浓度 c_0 (mol/L) 的对数关系, 其斜率给出表观反应级数 $n=2$ 的二级反应, 但考虑到辐照溶液位于柱状光源一侧并在 254 nm 下有一定吸收, 必须对不同溶液浓度引起的不同吸收因素进行校正, 由此得到表观反应级数 $n=1$ 的实线, 即一级反应, 平均反应速率常数为 2.3×10^{-3} / min; 图 3b 系初始辐照溶液浓度

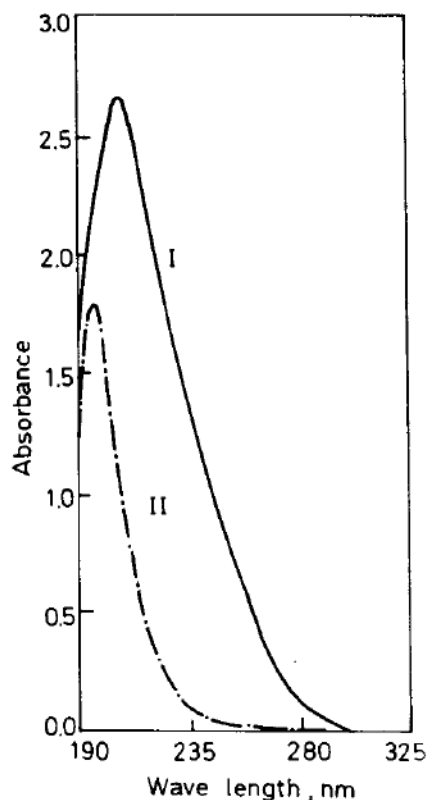


图 1 5×10^{-4} mol/L CuSO_4 溶液的紫外波段吸收曲线

Fig.1 Absorption spectra of 5×10^{-4} mol/L CuSO_4 solution with 2-propanol (curve I) and without 2-propanol (curve II) in range of ultraviolet light

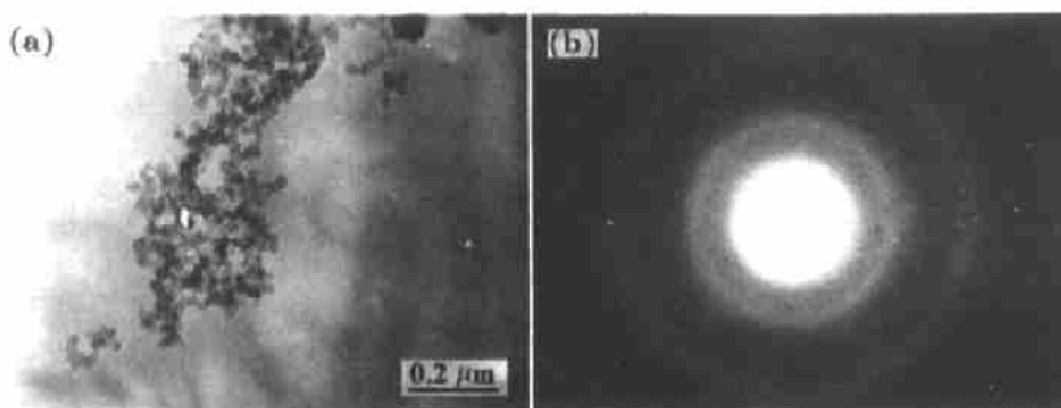


图 2 Cu_2O 超细粉的 TEM 分析

Fig.2 TEM morphology (a) and electron diffraction pattern (b) of Cu_2O ultrafine powder

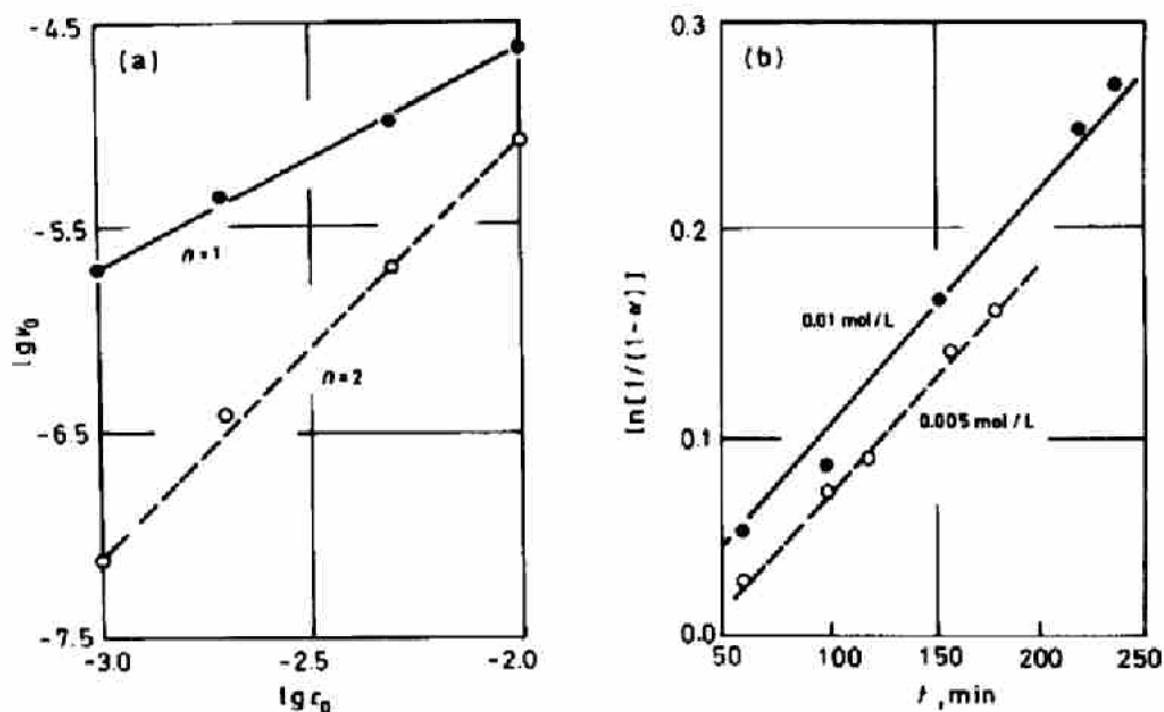


图 3 单色 254 nm 低压汞灯紫外辐照宏观动力学曲线

Fig.3 Curves of macro-dynamics of monochromatic 254 nm ultraviolet radiation from low-voltage mercury lamp

(a) order of macro-reaction (b) $\ln [1 / (1-\alpha)]$ vs t for different concentrations

c_0 分别为 0.005 和 0.01 mol/L 时, 在 254 nm 辐照下的 $\ln [1 / (1-\alpha)]$ 与辐照时间 t 的关系(其中 α 为反应百分率), 由此可分别用两条线进行拟合, 其斜率相近, 均为一级反应. 从图 3b 还可看出, 同一时间的初始反应率差别较大, 随时间增加渐趋一致, 说明随着反应的进行, 不同浓度吸收引起的差别逐步消除. 还要指出的是, 图 3b 拟合线斜率约为 $1.2 \times 10^{-3} / \text{min}$, 小于与图 3a 中 $n=1$ 的一级反应相关的平均反应速率常数, 原因在于图 3b 的拟合考虑低转化率时的初

始点, 若只对 140 min 以后的几个点进行拟合, 得出的反应速率常数为 $1.8 \times 10^{-3} / \text{min}$, 与图 3a 中一级反应的平均反应速率常数近似。

2.1.2 高压汞灯紫外射线辐照反应动力学 CuSO_4 溶液对 300 nm 以上紫外线基本无光学吸收, 但高压汞灯除产生主波长 365 和 313 nm 的紫外线以外, 仍有其它谱线分布, 鉴于高压汞灯功率较大, 这部分谱线不能忽略, 故高压汞灯紫外射线辐照表观动力学(图 4)较 254 nm 低压汞灯要复杂得多, 其中 $\lg v_0 - \lg c_0$ 系斜率为 2 的近似直线关系(图 4a), 即表观二级反应, 说明 300 nm 以下的短波射线仍起重要作用, 有些类似于 254 nm 低压汞灯紫外射线辐

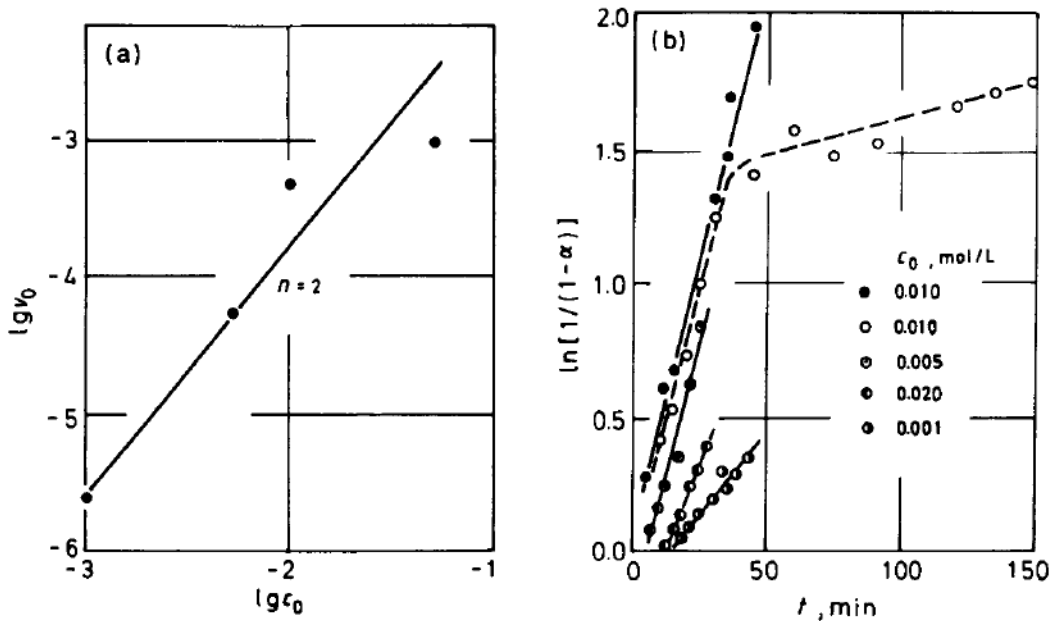


图 4 高压汞灯紫外辐照宏观动力学曲线

Fig.4 Curves of macro-dynamics of ultraviolet radiation from high-voltage mercury lamp, adding 2-propanol in all irradiated solutions except the solution signed with dash line

(a) order of macro-reaction (b) $\ln [1 / (1 - \alpha)]$ vs t

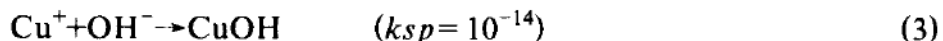
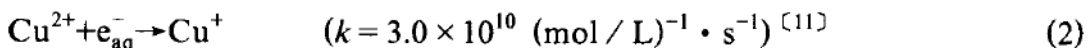
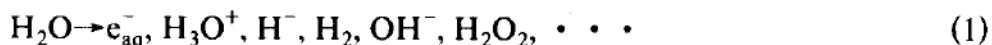
照的情况, 鉴于高压汞灯谱线分布较宽, 辐照将提高溶液的温度, 因此很难进行吸收校正, 相对实验误差也大些. 对于初始浓度 c_0 分别为 0.001, 0.005, 0.010 (有加与不加异丙醇两种情况) 和 0.020 mol/L 的不同溶液, 基于一级反应假设, 在高压汞灯辐照下 $\ln [1 / (1 - \alpha)]$ 与辐照时间 t 的关系如图 4b 所示, 由图可以看出, 除 $c_0 = 0.001$ mol/L 外所有拟合线前期近似平行, 表现出一级反应特征; $c_0 = 0.010$ mol/L 在反应率为 72% 以下时, 无论加不加异丙醇, 两者基本吻合, 都是一级反应, 速率常数也相同, 说明异丙醇存在与否不影响这段反应, 唯一差别是含异丙醇的溶液反应稍快, 这与其紫外吸收略高于不含异丙醇的溶液(图 1)有关, 然而两者在辐照 30 min 后出现明显区别, 无异丙醇的溶液反应趋缓, 反应率在 30 min 后的 2 h 内从 72% 增至 83%; 而含异丙醇的溶液却在 30 min 后的 20 min 内增至 86%, 这种差别可能是随着反应率提高使被辐照溶液浓度降低, 引起光吸收减小. 单纯光化学反应必然表现为二级反应特性, 所以无异丙醇的溶液在高转化率时偏离一级反应. 应该注意到, γ 射线辐照中异丙醇被用来消除辐照产生的 OH^- 自由基, 加快反应速率.

比较紫外线和 γ 射线两种辐照可以推测: 当反应转化率较高时, 光吸收引起反应物激发

引起的光化学反应对反应进程影响不大, 如果紫外线也引起辐照效应产生水合电子和自由基, 那么异丙醇的加入消除了自由基使得反应在水合电子作用下继续进行以达到更高的反应转化率, 此时无异丙醇存在, 自由基会干扰水合电子的还原, 反应仍以光化学机理缓慢进行, 即反应初期, 当溶液浓度较大还处在低转化率时, 光化学反应和辐照效应同时起作用, 并以前者为主, 随着反应的进行即在较高转化率的情况下, 由于光吸收较小或者光化学反应平衡, 辐照效应产生的水合电子起主导还原作用。

2.2 紫外线辐照与 ^{60}Co 源和由同步辐射加速器转换而来的 γ 射线辐照比较

图5系采用低压和高压汞灯紫外线与分别来自 ^{60}Co 源和同步辐射加速器 γ 射线辐照含有 $0.05\text{ mol/L HAc/NaAc}$, 0.01 mol/L 十二烷基磺酸钠和 2 mol/L 异丙醇而又未加脱气的 0.01 mol/L CuSO_4 溶液动力学曲线的比较(其中曲线3不含异丙醇, 产物均为 Cu_2O)。曲线1符合一级反应并具有较大的反应速率常数; 曲线3, 4均在辐照一定时间后出现转折, 虽然形式相似, 但前者反映了紫外辐照中的水合电子作用, 后者应从反应机制考虑。以下列出 γ 射线辐照的有关反应(其中 e_{aq}^- 是起强还原剂作用的水合电子)



反应初期, 反应(2)迅速进行, 由于该体系 $\text{pH} = 4.6$ (即 $[\text{OH}^-] \approx 8.3 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$), 只要 $[\text{Cu}^+]$ 超过 $1.2 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$ (即反应(2)开始后的 0.275 s 内), $[\text{Cu}^+]$ 就能达到与 OH^- 形成 CuOH 沉淀的浓度值^[11]; 继而反应(4)也迅速进行; 随着辐照时间的延长, 反应(5)~(7)既导致 Cu^0 生成又增加了 Cu^{2+} 的浓度, 即 Cu^0 的转化有可能在表观上表现出反应速率减慢, 应该

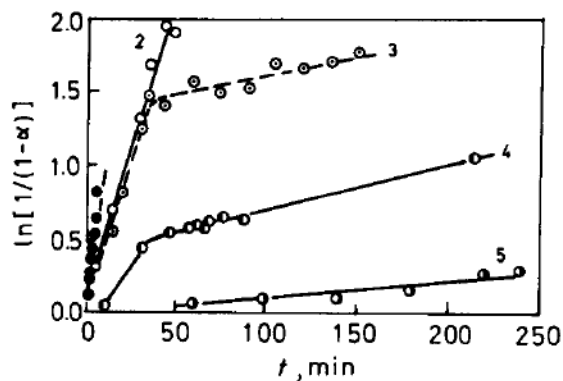


图5 紫外线与 γ 射线辐照宏观动力学比较

Fig.5 Comparison between macro-dynamics of radiation in ultraviolet radiation and in γ -Ray, adding 2-propanol in all irradiated solutions except the solution marked by 3
1— high energy γ -Ray radiation produced by 200 MeV linac of synchrotron facility
2, 3— ultraviolet radiation produced by high-voltage mercury lamp
4— γ -Ray radiation produced by ^{60}Co
5— ultraviolet radiation produced by low-voltage mercury lamp

指出, 常规下反应(7)不会发生, 但由于金属团簇或纳米级金属粒子与块材的氧化还原电位不同而有可能进行.

通过图 5 可以看出, 紫外射线辐照与 γ 射线辐照的宏观动力学有相似之处, 虽反应机理不尽相同, 但前者包含辐照效应. 若采用在溶液无吸收区的紫外射线进行辐照完全有可能模拟和简化 γ 射线辐照环境, 有利于紫外射线或 γ 射线辐照法从水溶液环境中制备金属、金属氧化物及其复相纳米材料的广泛应用.

3 结 论

采用主波长分别为 365, 313 nm 的高压汞灯和 254 nm 单色光的低压汞灯辐照, 可以在水溶液环境中制备 Cu_2O 超细粉.

在紫外射线辐照反应中并存两种效应, 即光化学吸收引起反应物激发而还原和受紫外射线辐照产生水合电子进行还原, 它们在不同反应转化率阶段起主导作用.

参 考 文 献

- 1 Clyeda R. *Prog Mater Sci*, 1991; 35: 1
- 2 Gleiter H. *Prog Mater Sci*, 1989; 33: 223
- 3 Daris S, Klabunde K J. *Chem Rev*, 1982; 82: 153
- 4 Fujita H, Izawa M, Yamaziki H. *Nature*, 1962; 196: 666
- 5 Belloni J, Delcourt M O, Leclere C. *Nouv J Chim*, 1982; 6: 507
- 6 陈祖耀, 陈 波, 钱逸泰, 张曼维. *金属学报*, 1992; 28: B169
- 7 陈祖耀, 朱英杰, 陈 旻, 钱逸泰, 张曼维. *化学通报*, 1996; (1): 44
- 8 朱英杰, 钱逸泰, 张曼维, 陈祖耀. *科学通报*, 1994; 39: 1440
- 9 Zhu Y J, Qian Y T, Zhang M W, Chen Z Y, Lu B, Wang C S. *Mater Lett*, 1993; 17: 314
- 10 Zhu Y J, Qian Y T, Zhang M W, Chen Z Y, Lu B, Zhou G E. *Mater Sci Eng*, 1994; B23: 116
- 11 Zhu Y J, Qian Y T, Zhang M W, Chen Z Y. *Mater Res Bull*, 1994; 29: 377
- 12 朱玉瑞, 陈 峻, 江万权, 金 谷. *中国科学技术大学学报*, 1993; 23: 493

PREPARATION OF Cu_2O ULTRAFINES BY ULTRAVIOLET RADIATION AND THEIR MACRO-DYNAMICS

CHEN Zuyao^{1,2)}, CHEN Min²⁾, ZHU Yurui²⁾, CHEN Wenming²⁾, QIAN Yitai^{1,2)}, YANG Li¹⁾

1) *Structure Research Laboratory, University of Science & Technology of China, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230026*

2) *University of Science & Technology of China, Hefei 230026*

(Manuscript received 1996-01-24, in revised form 1996-08-12)

ABSTRACT According to the corrected macro-dynamics data of irradiation process by using low-voltage mercury lamp with monochromatic 254 nm, the formation reaction of Cu_2O ultrafines in a liquid environment is regarded approximately as one-order reaction. Comparing macro-dynamics of ultraviolet radiation with those of γ -Ray radiation from ^{60}Co and high energy γ -Ray radiation translated from the electron beam in the 200 MeV linac of the synchrotron facility, it is well known that there are some resemblances among those processes, *i.e.* The preparing process of Cu_2O ultrafines by using ultraviolet radiation in a liquid environment contains both the photochemical effect and the reductive effect of solvated electron produced by ultraviolet radiation. The latter is similar to that of solvated electron produced by γ -Ray radiation.

KEY WORDS ultraviolet radiation, Cu_2O ultrafines, macro-dynamics, γ -Ray radiation

Correspondent: CHEN Zuyao, professor, Department of Chemistry, University of Science & Technology of China, Hefei 230026