

氧化亚铜纳米颗粒的制备及其释放速率测定^{*}

王佳兴^{1,2}, 张剑锋², 赵文杰¹, 李 渊¹, 李 赫¹, 曾志翔¹, 乌学东¹

(1. 中科院宁波材料技术与工程研究所 a. 中科院海洋新材料与应用技术重点实验室, b. 浙江省海洋材料与防护技术重点实验室, 浙江 宁波 315201; 2. 宁波大学 材料科学与化学工程学院, 浙江 宁波 315211)

摘 要: 针对涂料中氧化亚铜纳米颗粒作为防污剂在海水中存在释放速率不稳定的问题, 采用化学还原法, 通过控制溶液中葡萄糖的浓度和 pH 值制备出具有不同形状和粒径的氧化亚铜纳米颗粒, 利用扫描电子显微镜(SEM)、X 射线衍射仪(XRD)以及动态光散射粒度分析仪(DLS)表征所合成的氧化亚铜纳米颗粒的形状、粒径以及物相, 利用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP)考察多种形状和粒径的氧化亚铜纳米颗粒在人工海水中的释放速率。结果表明: 对于形状而言, 球形释放速率最快, 其次为正八面体, 立方形释放速率最慢; 在同一形状下, 粒径越小释放速率越快, 其中球形粒径在 398.5 nm 的释放速率最快, 立方形粒径在 801.5 nm 的氧化亚铜释放速率最慢。

关键词: 氧化亚铜; 形状; 粒径; 释放速率

中图分类号: TQ637 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-9289(2015)02-0138-06

Preparation of Cu₂O Nanoparticles and Their Release Rate Determination

WANG Jia-xing^{1,2}, ZHANG Jian-feng², ZHAO Wen-jie¹, LI Yuan¹, LI He¹, ZENG Zhi-xiang¹, WU Xue-dong¹
(1a. Key Laboratory of Marine Materials and Related Technologies, 1b. Zhejiang Key Laboratory of Marine Materials and Protective Technologies, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, Zhejiang; 2. Faculty of Materials Science and Chemical Engineering, Ningbo University, Ningbo 315211, Zhejiang)

Abstract: To resolve the problem that the release rate of cuprous oxide is not constant in seawater when used as anti-fouling reagent, a chemical reduction method was used to prepare the cuprous oxide nanoparticles with various shapes and sizes by controlling the concentration of glucose and pH. SEM, XRD and dynamic light scattering (DLS) particle size analyzer were used to characterize the shape, size and composition of the synthesized cuprous oxide nanoparticles. The release rate of cuprous oxide nanoparticles in the artificial seawater was monitored by inductively coupled plasma-atomic (ICP) emission spectrometer. The results show that the release rate of spherical shape is the greatest, followed by octahedral shape, and then cubic shape; for the same shape, the smaller the particle size is, the greater the release rate is. The spherical cuprous oxide with a size of 398.5 nm releases copper ions the fastest, and cubic shape with a size of 801.5 nm releases copper ions the slowest.

Keywords: cuprous oxide(Cu₂O); shape; particle size; release rate

收稿日期: 2014-10-15; **修回日期:** 2015-01-26; **基金项目:** * 国家重点基础研究发展计划(973 计划)(2014CB643305); 国家自然科学基金(51202263, 51335010); 浙江省“海洋防护材料与工程技术”科技创新团队(2011R50006); 宁波市自然科学基金(2014A610132)

通讯作者: 赵文杰(1981-), 男(汉), 副研究员, 博士; **研究方向:** 海洋功能防护材料; **Tel:** (0574) 8668 5036; **E-mail:** zhaowj@nimte.ac.cn

网络出版日期: 2015-02-14 11:13; **网络出版地址:** <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20150311.1009.010.html>

引文格式: 王佳兴, 张剑锋, 赵文杰, 等. 氧化亚铜纳米颗粒的制备及其释放速率测定 [J]. 中国表面工程, 2015, 28(2): 138-143.
Wang J X, Zhang J F, Zhao W J, et al. Preparation of Cu₂O nanoparticles and their release rate determination [J]. China Surface Engineering, 2015, 28(2): 138-143.

0 引言

进入 21 世纪,海洋再度成为世界关注的焦点,向海洋要食品、要资源、要财富的蓝色革命已经开始。然而,人类在向海洋获取丰富自然资源的同时,海洋生物污损给人类开发海洋资源的活动造成了障碍,并给人类造成巨大的经济损失^[1]。防止海洋生物污损的方法很多,如涂装涂层防污^[2]、仿生防污^[3-4]、超声波防污^[5]和电解防污^[6]等。迄今为止,防止海洋生物污损最有效方法是涂刷防污涂料。氧化亚铜作为防污剂的防污涂料,具有使用安全、防污效果好、价格低廉和环境友好等优点,从而得到广泛使用^[7]。

然而,传统的以氧化亚铜为防污剂的防污涂料,存在一定的不足,如氧化亚铜纳米颗粒在海水中铜离子的释放速率不稳定^[8],对防污涂料的防污效果产生了不利的影 响。如果铜离子释放速率过快,则防污涂层的防污时效较短,且易造成环境污染等问题;如果铜离子释放速率过慢,将达不到良好的防污效果,所以氧化亚铜纳米颗粒在海水中的铜离子释放速率成为影响防污涂料防污效果关键因素。防污涂料在海水中铜离子的释放速率取决于涂膜树脂和防污剂结构等多个因素^[9-11]。因此,控制氧化亚铜纳米颗粒的形状和粒径对提高其防污效果有重要的意义。

目前,国内外文献中对控制氧化亚铜颗粒的形状和粒径的合成方法有很多报道。黄万晨等^[12]以 CuCl_2 、 NaOH 和 $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 为原料,以十二烷基硫酸钠为表面活性剂(SDS),通过调节 NaOH 和十二烷基硫酸钠的用量,合成出正立方体、正八面体、十二面体等不同形貌的氧化亚铜晶体;梁旭东等^[13]在同一反应体系中,分别以油酸和十二苯磺酸钠(SDBS)为表面活性剂,通过改变表面活性剂用量,成功实现了氧化亚铜晶体形貌立方体、正八面体、斜棱八面体、十二面体连续调控;新加坡国立大学曾华淳等^[14]发现前一步得到的氧化亚铜晶体可作为后续晶体生长的模板,并利用此方法成功的合成出了 20 多种具有代表性的氧化亚铜晶体,包括中心几何结构和偏心几何结构;徐浩岚^[15]在 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶液中,利用十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为表面活性剂,L-抗坏血酸(VC)为还原剂,首次合成了具有不同壳层形貌的氧化亚铜晶体。这些制备方法中,大多需要添加一定的表面活性剂或修饰

剂,才能达到一定程度的形状和粒径可控,制备条件较为复杂,并且还需进一步纯化处理以去除表面的化学残留,生产成本较高。

采用化学还原法通过调控氢氧化钠和葡萄糖的添加比例,在不添加任何添加剂的情况下,合成了多种形状和粒径可控的氧化亚铜纳米颗粒。该方法操作简便,合成的氧化亚铜纳米颗粒形状和粒径可控、粒子分布均匀。采用电耦合等离子体发射光谱仪测定了形状和粒径对氧化亚铜纳米颗粒在人工海水中的释放速率的影响规律,建立了氧化亚铜纳米颗粒的形状、粒径与其在人工海水中的释放速率之间的构效关系。文中将为氧化亚铜纳米颗粒作为环保型防污剂在海洋环境中的应用提供支持。

1 材料与方法

1.1 氧化亚铜纳米颗粒的制备

所用试剂包括:五水硫酸铜($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$),氢氧化钠(NaOH),无水葡萄糖($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$),所有药品均为分析纯,使用前未经进一步纯化。

分别配制一定浓度的 3 种溶液各 100 mL。室温下将 CuSO_4 溶液加到 500 mL 单口烧瓶中,磁力搅拌 10 min,滴加 NaOH 溶液,控制滴加速度,60 min 完成滴加。继续搅拌 15 min,加热至 50 °C,搅拌 10 min 后,快速加入已加热至 50 °C 的 100 mL 葡萄糖溶液,恒温搅拌 15 min 后停止,静置 5 h。所得的 Cu_2O 浆料经过滤,去离子水清洗 4 次,乙醇清洗 4 次后,在 80 °C 真空烘干。合成的多种形状和粒径氧化亚铜纳米颗粒的原料配比见表 1。

表 1 用于合成多种形状和粒径的氧化亚铜纳米颗粒的原料配比

Table 1 Raw material ratio of the Cu_2O nanoparticles with various shapes and sizes (mol/L)

No.	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	NaOH	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$
1	0.2	0.8	0.8
2	0.2	1.2	0.8
3	0.2	0.8	0.4
4	0.2	1.2	0.4
5	0.2	1.6	0.4

1.2 样品表征

用 S-4800 型扫描电子显微镜观察所合成的氧化亚铜纳米颗粒形状、粒度和分散性;用 X 射线衍射仪 (D8 Advance) 进行物相分析 (Cu K α 靶, $\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$, 管电压为 40 kV, 加速电流为 40 mA, 扫描速率为 $10^\circ/\text{min}$ 扫描范围 $20^\circ\sim 80^\circ$)。动态光散射粒度分析仪 (Zetasizer nano ZS) 进行粒度分析。利用电耦合等离子体发射光谱仪 (PE optima 2100DV) 测定氧化亚铜纳米颗粒在人工海水中的释放速率。

2 结果与讨论

采用化学还原法合成了多种形状和粒径可控的氧化亚铜纳米颗粒,图 1 为所制备样品 (1~5 号) 和标准 Cu_2O 的 X 射线衍射图谱。由图可见,样品 1~5 号具有相同的衍射峰位置, 2θ 出现在 $29.9^\circ, 36.76^\circ, 42.72^\circ, 61.8^\circ, 74.04^\circ, 77.8^\circ$ 分别对应于 Cu_2O 晶面 (110) (111) (200) (220) (311) (322), 其特征峰与 Cu_2O 晶体的 X 射线衍射图完全一致, 无特征峰以外的其它峰, 表明采用该法所制备的氧化亚铜纳米颗粒纯度很高。

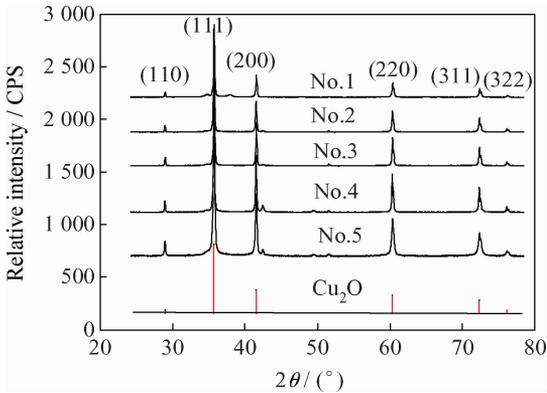


图 1 氧化亚铜纳米颗粒 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of the Cu_2O nanoparticles

图 2 是在不同原料配比条件下, 所合成氧化亚铜纳米颗粒的 SEM 形貌和动态光散射分析仪粒径分析。文中合成了 3 种不同形状的氧化亚铜纳米颗粒, 粒径大小分布均匀, 如图 2(a) 所示, 样品 1 为立方形, 粒径为 398.5 nm; 图 2(b) 中样品 2 为球形, 粒径为 480 nm; 图 2(c) 中样品 3 为立方形, 粒径为 801.5 nm; 图 2(d) 中样品 4 为球形, 粒径为 740 nm; 图 2(e) 中样品 5 为正八面体形, 粒径为 681.9 nm。

以上结果表明, 氢氧化钠溶液的加入量决定氧化亚铜纳米颗粒的形状, 而葡萄糖的加入量决定其粒径大小。氧化亚铜晶体在生长过程中选择性吸收溶液中的分子或离子能够改变沿晶轴各个方面的生长速度, 从而决定颗粒的形状^[16]。在氧化亚铜晶体生长过程中, 由于晶体表面 OH^- 浓度不同, 影响了不同晶面的生长速度。随着 OH^- 浓度的增加, 氧化亚铜的形状从立方晶型、球形、到正八面体型。随着葡萄糖溶液浓度的增加, 晶体在成核过程中, 核的数量就会增加, 因此所形成的氧化亚铜颗粒粒径就越小^[17-19]。

3 多种形状和粒径氧化亚铜纳米颗粒在人工海水中释放速率的测定

3.1 人工海水的配制

人工海水的配制参照 ASTM D1141, 具体组分和含量如表 2 所示。

表 2 人工海水的组成^[20]

Table 2 Composition of the artificial seawater^[20]

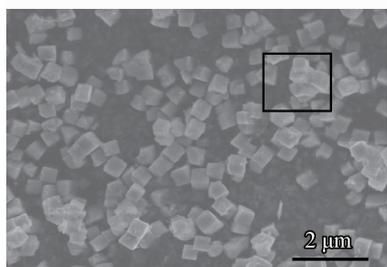
Compound	NaCl	MgCl ₂	Na ₂ SO ₄	CaCl ₂	KCl
Composition	24.53	5.200	4.090	1.160	0.695
Compound	NaHCO ₃	KBr	H ₃ BO ₃	SrCl ₂	NaF
Composition	0.201	0.100	0.027	0.025	0.003

3.2 氧化亚铜纳米颗粒释放速率的测定

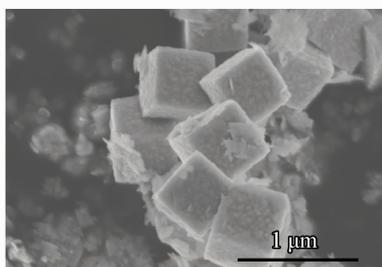
分别精确称量 0.050 0 g 1~5 号样品, 放入 100 mL 容量瓶中, 加入已配好的人工海水, 配成 100 mL 溶液。利用电耦合等离子体发射光谱仪测定 1~5 号样品溶液中 Cu^{2+} 浓度, 每隔 24 h 测量一次, 测量时间为 14 d, 得到氧化亚铜纳米颗粒的释放速率, 结果如图 3 所示。由图可看到, 样品 2 (球形, 粒径 480 nm) 释放速度最快, 样品 3 (立方形, 粒径 801.5 nm) 释放速率最慢且均匀。根据释放速率曲线数据可以得出, 释放速率快慢与其形状和粒径有重要的联系。在相同质量的情况下, 释放速率的快慢与其比表面积大小有直接的关系, 比表面积越大, 与人工海水接触面积越大, 释放速率越快。球形比表面积大, 能与人工海水有更大接触面积发生反应, 球形形状更有利于铜离子的释放, 但释放速率过快, 前期产生

“暴释”现象;立方晶型的氧化亚铜颗粒铜离子的释放速率平缓且均匀;正八面体形释放速率介于

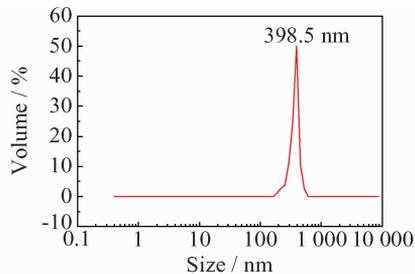
球形和立方晶型之间,在相同形状的条件下,粒径越小,比表面积越大,铜离子的释放速率越快。



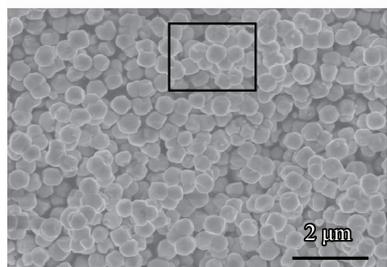
(a₁) SEM morphology of No.1



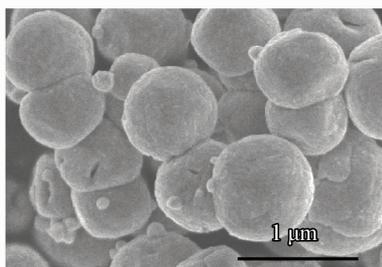
(a₂) Magnification of marked area in (a₁)



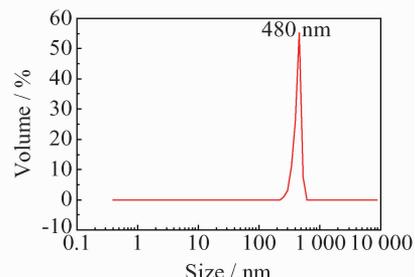
(a₃) Particle size of No.1



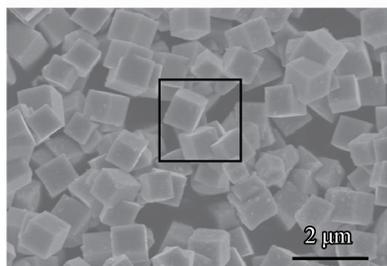
(b₁) SEM morphology of No.2



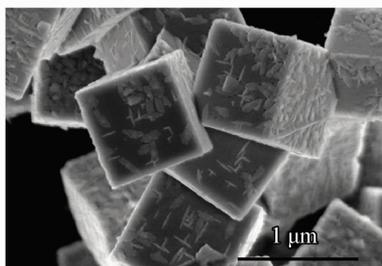
(b₂) Magnification of marked area in (b₁)



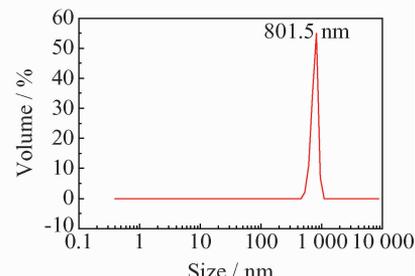
(b₃) Particle size of No.2



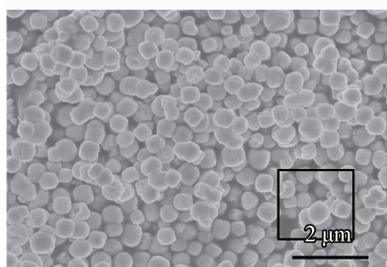
(c₁) SEM morphology of No.3



(c₂) Magnification of marked area in (c₁)



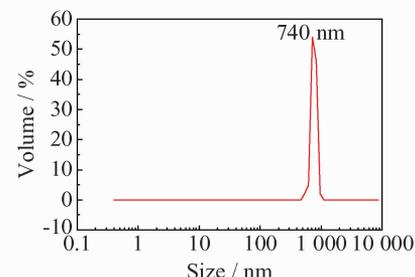
(c₃) Particle size of No.3



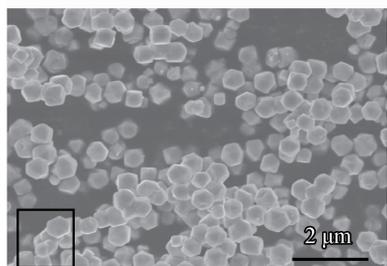
(d₁) SEM morphology of No.4



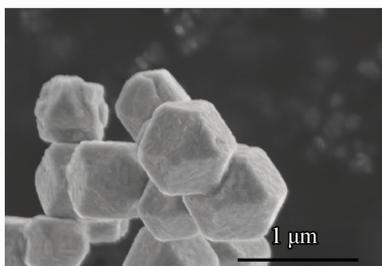
(d₂) Magnification of marked area in (d₁)



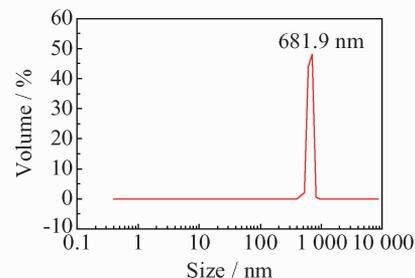
(d₃) Particle size of No.4



(e₁) SEM morphology of No.5



(e₂) Magnification of marked area in (e₁)



(e₃) Particle size of No.5

图 2 多种形状和粒径的氧化亚铜纳米颗粒 SEM 形貌及动态光散射粒度分析

Fig. 2 SEM morphologies and DLS analysis of the Cu₂O with various shapes and sizes

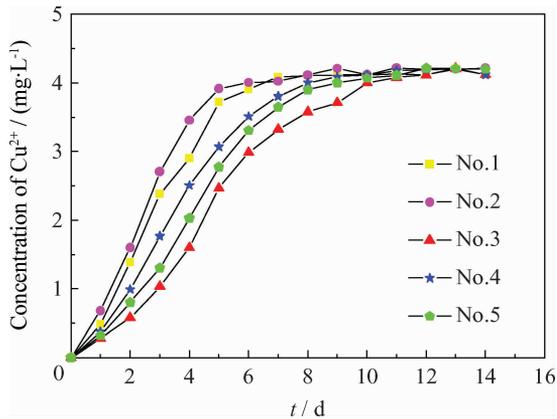


图3 多种形状和粒径的氧化亚铜纳米颗粒在人工海水中铜离子释放速率曲线

Fig. 3 Copper-ion release rate of the Cu_2O nanoparticles with various shapes and sizes in artificial seawater

4 结论

近期来看,由于防污技术以及防污成本等原因的限制,人类还是把氧化亚铜纳米颗粒作为做最有效和最方便的防污剂,文中多种形状和粒径可控的氧化亚铜纳米颗粒的合成方法及测定的氧化亚铜释放速率曲线,可以为制备含氧化亚铜防污剂的环保型防污涂料提供一定的理论和技术指导。

(1) 利用溶液还原法,通过改变氢氧化钠和葡萄糖添加量实现了多种形状和粒径可控的氧化亚铜纳米颗粒合成,包括立方形、球形和正八面体形。

(2) 在氧化亚铜纳米颗粒的生长过程中,氢氧化钠的加入量对其形状起决定作用,葡萄糖的加入量影响其粒径的大小。

(3) 球形的氧化亚铜纳米颗粒更利于在海水中的释放,但易出现“暴释”现象,立方晶型的纳米氧化亚铜颗粒在海水中的释放平缓且均匀。这对制备高效且环保的含氧化亚铜纳米颗粒的防污涂层有一定的借鉴意义。

参考文献

[1] 叶章基,王晶晶,蔺存国,等. 舰船高性能防腐蚀防污涂料研究进展[J]. 中国材料进展, 2014, 33(7): 418-425.
Ye Z J, Wang J J, Lin C G, et al. Research progress of high performance anticorrosive and antifouling warship coatings [J]. Materials China, 2014, 33(7): 418-425 (in Chinese).

[2] Marwan A F, Sergey D, Myo T Z M, et al. Antifouling properties of zinc oxide nanorod coatings [J]. Biofouling, 2014, 30(7): 871-882.

[3] Vucko M J, Poole A J, Sexton B A, et al. Using textured PDMS to prevent settlement and enhance release of marine fouling organisms [J]. Biofouling, 2014, 30(1): 1-16.

[4] 陈子飞,许季海,赵文杰,等. 仿甲鱼壳结构化有机硅改性丙烯酸酯涂层的制备及其防污行为[J]. 中国表面工程, 2013, 26(6): 80-85.
Chen Z F, Xu J H, Zhao W J, et al. Preparation and antifouling performance of organic silicone coatings with turtle bionic texture [J]. Chinese Surface Engineering, 2013, 26(6): 80-85 (in Chinese).

[5] 杨波,王忠波,郑晓涛,等. 超声波防治海生物的技术分析与应用[J]. 油气田环境保护, 2012, 22(2): 11-13.
Yang B, Wang Z B, Zheng X T, et al. Analyses and application of marine organism prevention and control technology by ultrasonic waves [J]. Environmental Protection of Oil and Gas Fields, 2012, 22(2): 11-13 (in Chinese).

[6] 田俊杰,刘刚,曲政. 电解防污技术在海洋石油平台上的应用[J]. 全国腐蚀控制, 2003, 17(5): 15-17.
Tian J J, Liu G, Qu Z. Electrolyte anti-fouling technology in offshore oil platforms [J]. Total Corrosion Control, 2003, 17(5): 15-17 (in Chinese).

[7] 高秋红,于良民,赵静,等. 纳米氧化亚铜的制备及其在防污涂料中的应用[J]. 上海涂料, 2008, 46(12): 30-32.
Gao Q H, Yu L M, Zhao J, et al. Preparation methods of nano cuprous oxide and its application in antifouling coatings [J]. Shanghai Coatings, 2008, 46(12): 30-32 (in Chinese).

[8] 柏芳,王泽华,王国伟,等. 防海生物污损材料研究现状[J]. 腐蚀与防护, 2014, 35(5): 420-424.
Bai F, Wang Z H, Wang G W, et al. A survey on development of anti-fouling materials [J]. Corrosion Protection, 2014, 35(5): 420-424 (in Chinese).

[9] 丁锐,李相波,王佳,等. 冷喷涂 $\text{Cu-Cu}_2\text{O}$ 涂层防污性能研究[J]. 涂料工业, 2013, 43(9): 1-7.
Ding R, Li X B, Wang J, et al. Study on antifouling effect of cold spray $\text{Cu-Cu}_2\text{O}$ coating [J]. Paint Coatings Industry, 2013, 43(9): 1-7 (in Chinese).

[10] 于雪艳,王科,陈正涛,等. 防污涂料中氧化亚铜的渗出速率及降解行为研究[J]. 涂料工业, 2012, 42(7): 45-48.
Yu X Y, Wang K, Chen Z T, et al. Research on leaching rate degradation behavior of Cu_2O contained in antifouling paints [J]. Paint Coatings Industry, 2012, 42(7): 45-48 (in Chinese).

[11] 孙洁,曹京宜,左禹,等. 含氧化亚铜的防污涂层中铜离子的释放及其在涂层体系中的分布[J]. 涂料工业, 2014, 44(8): 19-23.
Sun J, Cao J Y, Zuo Y, et al. Study on copper release and distribution in aluminium alloy/anticorrosive primer/intermediate coating/antifouling coating system [J]. Paint Coatings Industry, 2014, 44(8): 19-23 (in Chinese).

- [12] Huang W C, Lyu L M, Huang M H, et al. Synthesis of Cu_2O nanocrystals from cubic to rhombic dodecahedral structures and their comparative photocatalytic activity [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134 (2): 1261-7.
- [13] Liang X D, Gao L, Yang S, et al. Facile synthesis and shape evolution of single-crystal cuprous oxide [J]. *Advanced Materials*, 2009, 21(20): 2068-71.
- [14] Yec C C, Zeng H C. Synthetic architecture of multiple core-shell and yolk-shell structures of $(\text{Cu}_2\text{O}@)_n\text{Cu}_2\text{O}$ ($n=1-4$) with centrality and eccentricity [J]. *Chemistry of Materials*, 2012, 24(10): 1917-29.
- [15] Xu H L, Wang W Z. Template synthesis of multishelled Cu_2O hollow spheres with a single-crystalline shell wall [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2007, 46 (9): 1489-92.
- [16] Ng C H B, Fan W Y. Shape evolution of Cu_2O nanostructures vis kinetic and thermodynamic controlled growth [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110(42): 20801-7.
- [17] Kazunobu Takahashi, Eiichi Yoshikawa, Misaki Akinyama, et al. Determination of release rate of pyridine-Triphenylborane (PTPB) from copper-free antifouling paints [J]. *Japanese Society Colour Materials*, 2005, 78(2): 50-57.
- [18] Zhang H, Cui Z L. Solution-phase synthesis of smaller cuprous oxide nanocubes [J]. *Materials Research Bulletin*, 2008, 43: 1583-9.
- [19] Zhu W J, Wang Y, Wang X, et al. A convenient method for preparing shape-controlled nanocrystalline Cu_2O in a polyol or water/polyol system [J]. *Powder Technology*, 2008, 181: 249-254.
- [20] Luo Y S, Li S Q, Ren F, et al. Facile synthesis of flower-like Cu_2O nanoarchitectures by a solution phase route [J]. *Crystal Growth and Design*, 2007, 7(1): 87-92.

(责任编辑:常青)

• 学术动态 •

《代硬铬镀层材料及工艺》正式出版

由中科院兰州化学物理研究所王立平研究员等编著的《代硬铬镀层材料及工艺》一书于 2015 年 3 月由科学出版社正式出版发行。该书获得“十二五”国家重点图书出版规划项目资助,是材料科学技术著作丛书之一,薛群基院士特为此书作序。

硬铬镀层(也称为六价铬镀层)由于具有较高的硬度、较好的结合力以及低的摩擦系数被广泛应用于机械零部件表面处理和改性,以此来提高其耐磨、耐蚀等综合性能。在传统的硬铬电镀的过程中,废水和废气中大量的六价铬对环境造成很大的污染并严重危害人体健康。发展新型镀层及工艺代替或部分取代严重污染环境和危害人体健康的硬铬电镀技术势在必行。国内外关于替代硬铬镀层工艺的内容大多零散分布在各类电镀与表面工程书籍中,较系统和全面论述功能性代铬镀层及工艺的书籍极少,非常不利于代铬领域的工程技术人员及时合理地选择代铬镀层体系和工艺技术。此书在描述替代硬铬镀层必要性的背景下,以机械摩擦学性能优异的功能性代硬铬涂层及其技术发展为主线,系统论述了当前国际替代六价铬电镀工艺研究及其应用中的新型的、环境友好型的高性能镀层及其相应工艺,详细介绍了三价铬镀层、合金代铬镀层、功能梯度合金镀层、陶瓷颗粒复合镀层、PVD/CVD 硬质涂层以及等离子喷涂代铬涂层的进展及其工艺描述。

(王立平 供稿)