

水热还原制备铜纳米棒和纳米线

陈庆春

(东华理工学院材料科学与工程系,江西抚州 344000)

摘要: 在水热 180℃ 条件下,利用 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 NaOH 作原料,保持 $c(\text{Cu}^{2+}):c(\text{OH}^-) = 1:4$,加入与 Cu^{2+} 等物质的量的山梨(糖)醇作还原剂,反应 20 h 后得到产物。经 X 射线衍射分析确定该产物为金属铜,扫描电镜照片显示产物大部分为球形颗粒组成的正六角体,此外产物中还有少量纳米棒和纳米线。纳米棒的直径在 100 ~ 500 nm 不等,长径比在 50 以上,而纳米线比纳米棒更细,扫描电镜照片显示其蜿蜒曲折,柔韧性较好。

关键词: 铜;纳米棒;纳米线;水热还原;山梨(糖)醇

中图分类号: TQ131.21

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2005)01-0043-02

Preparation of copper nanorods and nanowires by hydrothermal reduction

CHEN Qing-chun

(Department of Materials Science and Engineering, East China Institute of Technology, Fuzhou 344000, China)

Abstract: When $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and NaOH as the main sources react under hydrothermal conditions of 180℃ for 20 h, with 1:4 of $c(\text{Cu}^{2+}):c(\text{OH}^-)$, and 1:1 of Cu^{2+} and sorbitol's mol ratio, a nano-form material of copper can be prepared, which is confirmed by X ray diffraction. Scan electron microscope (SEM) images show that there are mostly right hex bars made of spheric particles besides some nanorods and nanowires in the product. The nanorods are about 100 - 500 nm in diameter and the aspect ratio is more than 50, meanwhile, the nanowires are smaller than nanorods in diameter and seem very soft through the SEM images.

Key words: copper; nanorod; nanowire; hydrothermal reduction; sorbitol

人们对利用化学和物理的方法制备了各种纳米材料^[1-4]。最近几年铜纳米棒成为一个研究热点, Wang 等^[5]利用电子束的照射通过不同的生长机理得到了单晶铜纳米棒。水热法合成作为一种湿化学合成,可以用来制备金属氧化物和金属等的粉体,而这样得到的粉体具有良好的结晶性和分散性^[6]。Sun 等^[7]发现溶液中的银、铜离子可以在一些纳米线基体表面被还原, Choi 等^[8]也发现金属离子在碳纳米管的管壁上被还原, Li 等^[9]利用锌纳米线在含铜离子的溶液中合成了金属铜的纳米结构, Chen 等^[10]在水热条件下合成了六方柱状的 Cu_2O 晶须。笔者则利用 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 NaOH 作主要原料,保持 $c(\text{Cu}^{2+}):c(\text{OH}^-) = 1:4$,加入与 Cu^{2+} 等物质的量的山梨(糖)醇(D-Sorbitol)作还原剂,在水热 180℃ 条件下反应 20 h 后得到产物。本方法可以为新型金属材料 and 金属氧化物材料的制备提供新思路。

1 实验部分

称取一定量的 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 纯度大于 98%) 溶于 40 mL 去离子水中,按实验要求加入一定

量的 NaOH (纯度大于 97%) 和山梨(糖)醇(Aldrich, 97%),磁力搅拌一定时间后,将所得溶液移入 50 mL 的聚四氟乙烯反应釜中,密封后置于 180℃ 的马弗炉中 20 h。冷却至室温后过滤洗涤得到固体产物, 80℃ 烘箱干燥后进行扫描电镜(JEOL 5900 型)观察和 X 射线衍射(Philips 3710 型衍射仪)分析。

2 结果与讨论

2.1 产品晶体形态确定

将烘干的产品进行粉末 X 射线衍射表征,得到如图 1 所示的衍射图谱,可以看出所得到的曲线是金属铜的 X 射线衍射图谱,而且不含其他杂质。

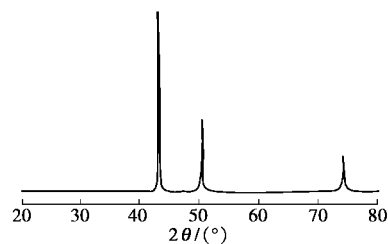


图 1 产物的 X 射线衍射图

2.2 产物的扫描电镜图片

对所得粉体样品进行扫描电镜观察,得到低倍和高倍下如图 2 和图 3 所示的照片。从图 2 中可以看出,产物大部分为球形颗粒组成的聚集体,聚集体具有一定的外形。除了球形颗粒组成的聚集体外,产物中还有少量的纳米级的铜棒和铜线,其中纳米棒的直径在 100 ~ 500 nm 不等,长径比在 50 以上,而纳米线比纳米棒更细,扫描电镜照片显示其蜿蜒曲折,柔韧性较好。

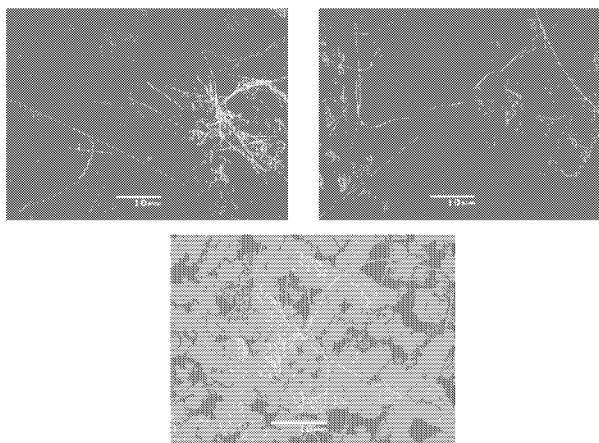


图 2 产物的低倍扫描电镜图

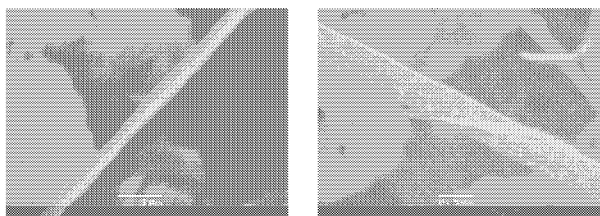


图 3 产物的高倍扫描电镜图

2.3 讨论

实验中所得的金属铜具有几种不同的形貌,大部分是由颗粒组成的聚集体,少部分是纳米棒和纳

米线。笔者认为在本实验中,所加糖醇还原二价铜首先生成氧化亚铜,在还原能力足够的情况下,再由氧化亚铜形成金属铜,所以大量聚集体的形貌是由较早生成的氧化亚铜的形貌决定的。因为根据有关文献及笔者前期实验,在合适的水热条件下可以还原得到不同形貌的氧化亚铜,比如六方柱形^[10]、立方形^[11-12]等,这就决定了继续还原得到的金属铜的形貌。而对于所生成的铜纳米棒和纳米线,则不大可能是由纳米级的氧化亚铜棒或线继续还原得到,因为这样不可能得到如图 3 所示那样连续而且表面光滑的金属铜,而是由颗粒组成排列成一直线。但笔者所观察到的却是连续光滑的铜棒,其中是否有不同的晶体生长机理,还有待进一步研究。

参考文献

- [1] Li Q, Wang C. [J]. Chem Phys Lett, 2003, 375: 525 - 531.
- [2] Han Y, Kim J, Stucky G. [J]. Chem Mater, 2000, 12: 2068 - 2069.
- [3] Che G, Lakshmi B B, Martin C R, et al. [J]. Chem Mater, 1998, 10: 260 - 267.
- [4] Shin K, Leach K A, Goldbach J T, et al. [J]. Nano Lett, 2002, 2: 933 - 936.
- [5] Wang P, Zhao Y, Wang G, et al. [J]. Nanotechnology, 2004, 15: 218 - 222.
- [6] Byrappa K, Masahiro Yoshimura. Handbook of Hydrothermal Technology-technology for Crystal Growth and Materials Processing[M]. Toronto: William Andrew Publishing, 2001.
- [7] Sun X H, Sammynaiken R, Naftel S J, et al. [J]. Chem Mater, 2002, 14: 2519 - 2526.
- [8] Choi H C, Shim M, Bangsaruntip S, et al. [J]. J Am Chem Soc, 2002, 124: 9058 - 9059.
- [9] Li Q, Wang C. [J]. Chem Phys Lett, 2003, 375: 525 - 531.
- [10] Chen Z, Shi F, Zheng Y, et al. [J]. J Crystal Growth, 2003, 249: 294 - 300.
- [11] Gou L, Murphy C J. [J]. J Mater Chem, 2004, 14: 735 - 738.
- [12] Wang D, Mo M, Yu D, et al. [J]. Crys Growth & Design, 2003, 3: 717 - 720. ■

第九届全国化学工艺年会会议通知

第九届全国化学工艺年会将于 2005 年 4 月 18—20 日在北京召开,本次会议由石油大学重质油国家重点实验室和太原理工大学煤科学与技术教育部重点实验室联合承办。本届年会将本着展示我国化学工艺界最新研究成果,探讨工艺技术理论和应用领域的前沿问题,就化学工业发展的现状和趋势展开讨论。会议将设工艺过程的化学与工程基础、催化剂与催化反应工程、过程集成与优化、过程控制与装备、能源环境与材料等 5 个专题,每个专题将邀请国内知名的中青年专家做专题报告。

会议预注册的截止日期为 2005 年 3 月 1 日,版面费 100 元(论文集,论文全文光盘),请收到论文录用通知后于 2005 年 3 月 1 日前汇出版面费。学生代表注册费 450

元,其他代表注册费 800 元,住宿自理。在 2005 年 3 月 1 日前注册并交纳注册费的代表可减免注册费 50 元。

论文版面费、会议注册费可采用邮局汇款方式。地址:北京市昌平区石油大学重质油实验室,收款人:许志明;邮编:102200。请务必写对邮编并在附言中注明单位、与会人员姓名等。

联系人:赵亮、史权

电话:010-89733993、89733738

传真:010-69724721

E-mail: meeting2005@bjpeu.edu.cn

会议网址: <http://www.heavyoil.cn>

第九届全国化学工艺年会组委会