

# 微纳结构叶状铜的水热制备条件研究

## Study on Hydrothermal Conditions of Preparation of Micro/Nano-structure Leaflike Copper

陈庆春<sup>1,2</sup>, 刘晓东<sup>1,2</sup>, 邓慧宇<sup>1,2</sup>

(1 东华理工大学 材料科学与工程系, 江西 抚州 344000;

2 东华理工大学 核资源与环境教育部重点实验室, 南昌 330013)

CHEN Qing-chun<sup>1,2</sup>, LIU Xiao-dong<sup>1,2</sup>, DENG Hui-yu<sup>1,2</sup>

(1 Department of Materials Science and Engineering, East China Institute of Technology, Fuzhou 344000, Jianxi, China; 2 Key Laboratory of Nuclear Resources and Environment, Ministry of Education, East China Institute of Technology, Nanchang 330013, China)

**摘要:** 借助 X 射线衍射(XRD)和扫描电镜(SEM)表征,利用  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  和 NaOH 为主要原料,考察了作为还原剂的多元醇种类、多元醇的量、水热反应温度、NaOH 的量等条件对产物铜的形貌的影响。结果表明:在所研究范围内,要得到具有微纳结构的叶状铜的水热制备条件是: D-山梨醇作还原剂,醇与  $\text{Cu}^{2+}$  的摩尔比不超过 1/2,水热温度为 180℃,NaOH 的量不影响叶状铜的形成。

**关键词:** 微纳结构; 叶状铜; 水热制备; 晶体生长

中图分类号: TB383 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2008)01-0058-03

**Abstract:** Via to the XRD and SEM, different morphologies of copper were fabricated under various hydrothermal conditions such as types of polyols used as reductives, amount of polyols, hydrothermal temperature, and amount of NaOH, with  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  and NaOH as main reaction sources. As a result, within the conditions studied the hydrothermal conditions to obtain micro/nano structure leaflike copper were D-sorbitol as reductive, molar ratio of polyol to  $\text{Cu}^{2+}$  equals to or less than 1/2, hydrothermal temperature 180℃, and no effect of amount of NaOH.

**Key words:** micro/nano-structure; leaflike copper; hydrothermal synthesis; crystal growth

超细铜粉可作高效催化剂、导电涂料,还可用作导电复合材料原料、电极材料、添加剂等。超细铜粉尤其是纳米铜粉的制备方法、工艺<sup>[1-5]</sup>各种各样,研究者<sup>[6-9]</sup>对比进行了归纳总结。水热合成是一种理想的晶体生长方法<sup>[10]</sup>,最近几年, Sun 等发现溶液中的银、铜离子可以在一些纳米线基体表面被还原<sup>[11]</sup>, Choi 等也发现金属离子在碳纳米管的管壁上被还原<sup>[12]</sup>, Li 等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<sup>[13]</sup>, Chen 等在水热条件下合成了六方柱状的  $\text{Cu}_2\text{O}$  晶须<sup>[14]</sup>。本工作在比较两种多元醇对水热条件下还原所得产物铜的形貌影响的研究<sup>[15]</sup>时,发现在适当条件下可以得到一种特殊形貌的具有微纳结构的叶状铜。

由于超细铜粉的多用途,特殊形貌的铜粉制备不仅有理论意义,更有实际应用价值。在本研究中,结合前期的工作<sup>[15]</sup>进行了具有微纳结构叶状铜的水热制备条件研究。

## 1 实验

### 1.1 实验方法

称取 0.625g  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich, 98%) 和一定量(分别是 0.300, 0.400, 0.500g) NaOH (Aldrich, 97%) 溶于 20mL 去离子水中,按实验要求分别加入 0.100, 0.225, 0.445, 0.680g 的 D-山梨醇 (Aldrich, 97%) 或核糖醇作还原剂,室温下磁力搅拌 20~30min 后,将所得溶液移入 50mL 的聚四氟乙烯反应釜中,密封后置于 180℃ 温度下 18h。取出冷却至室温后过滤洗涤到用  $\text{BaCl}_2$  溶液检验无白色沉淀,80℃ 烘箱干燥后进行扫描电镜(SEM)观察和 X 射线衍射(XRD)分析。

### 1.2 产物表征

所得产物进行 X 射线衍射(XRD)确定晶体形态,扫描电镜(SEM)观察形貌。晶体形态采用 Philips 3710 衍射仪进行表征,采用 Cu 靶,工作电流为 20mA,电压为 40kV,扫描速度为 5(°)/min,步长为

0.02; 形貌观察采用 JEOL 5900 扫描电镜。

2 结果与讨论

2.1 还原产物的 X 射线衍射分析

在对所得到的还原产物进行粉末 X 射线衍射分析后, 几种还原产物的 X 射线衍射图谱如图 1 所示。说明几种条件下所得产物都是铜, 而且不含杂质。

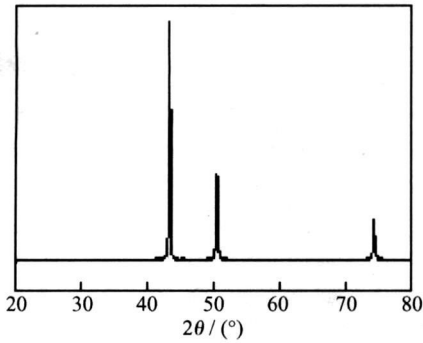


图 1 还原产物的 XRD 图

Fig. 1 XRD pattern of the reduced products

2.2 多元醇种类对产物形貌的影响

固定  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  的量为 0.625g,  $\text{NaOH}$  的量为 0.300g, 分别添加 0.100g 和 0.225g 的 D-山梨醇和核糖醇, 得到如图 2, 3 所示扫描电镜图片。可以看出, 添加 D-山梨醇的产物为叶状铜, 而添加核糖醇所得产物多为八面体或球形, 表面粗糙。

2.3 其他水热条件下产物铜的形貌

在 2.2 中, 明确了在适当条件下, 添加 D-山梨醇的产物为叶状铜。选定 D-山梨醇为还原剂, 改变  $\text{NaOH}$  的量 (0.300, 0.400, 0.500g), 增加 D-山梨醇的量 (0.445, 0.680g), 降低水热温度为 150℃, 在这些条件下都得不到具有微纳结构的叶状铜, 部分电镜照片如图 4 所示。

2.4 讨论

在所进行的研究中, 当多元醇的物质的量不超过  $\text{Cu}^{2+}$  的物质的量时, 添加 D-山梨醇的产物为叶状铜, 而添加核糖醇所得产物多为八面体或球形, 表面粗糙。当增加多元醇的量, 即使是 D-山梨醇, 也得不到叶状铜。前期工作<sup>[17]</sup>表明: 核糖醇的还原能力高于 D-山梨醇, 而增加 D-山梨醇的量, 也相当于增强了体系的还原能力, 而还原能力提高, 使得还原产物金属铜没有足够的时间进行有序生长形成具有微纳结构的叶状铜。另外, 有可能 D-山梨醇不仅作还原剂, 而且可能与  $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$  配位作导向剂决定晶体生长, 两种醇的不同表现是由它们的结构决定的。相关研究<sup>[15]</sup>曾有阐述,

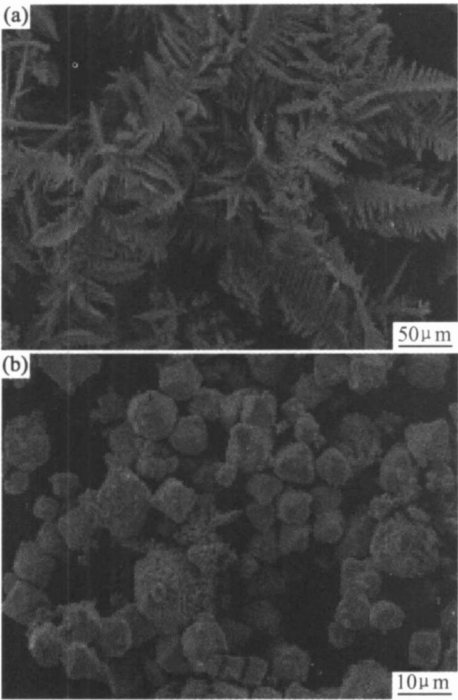


图 2 添加 0.100g 不同醇的产物的 SEM 图

(a) D-山梨醇; (b) 核糖醇

Fig. 2 SEM images of reduced products with addition of 0.100g different polyols (a) D-sorbitol; (b) adonitol

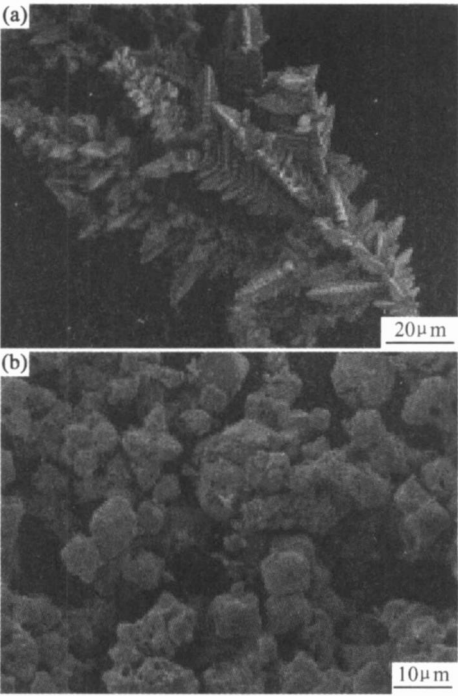


图 3 添加 0.225g 不同醇的产物的 SEM 图

(a) D-山梨醇; (b) 核糖醇

Fig. 3 SEM images of reduced products with addition of 0.225g different polyols (a) D-sorbitol; (b) adonitol

在此不在赘述。

降低水热反应温度, 体系的还原能力下降,  $\text{Cu}_2\text{O}$

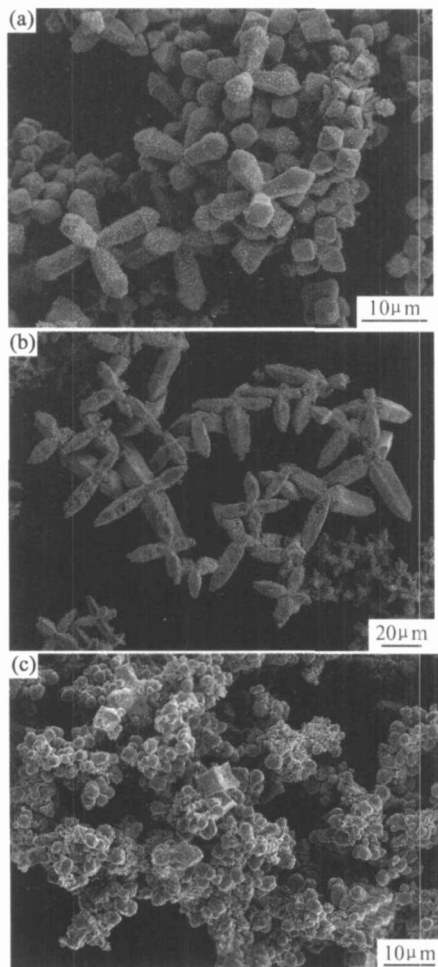


图 4 0.445g D-山梨醇不同 NaOH 所得产物铜形貌  
(a) 0.300g; (b) 0.400g; (c) 0.500g

Fig 4 SEM images of copper with different amount  
of NaOH and 0.445g D-sorbitol  
(a) 0.300g; (b) 0.400g; (c) 0.500g

八面体优先生长,即使增加多元醇,得到的是结构松散的八面体金属铜<sup>[17]</sup>。

本实验过程中尝试改变 NaOH 的量,结果表明:不管 NaOH 的量如何变化,不会改变多元醇及温度对叶状铜获得的影响。但是,NaOH 为体系提供了一个碱性环境。

### 3 结论

(1) D-山梨醇作还原剂且醇与  $\text{Cu}^{2+}$  的摩尔比不超过 1/2; 水热温度为 180 °C; NaOH 的量不影响叶状铜的形成,只是提供一个碱性环境。

(2) 微纳结构叶状铜的生长机理可能是 D-山梨醇不仅作还原剂,而且可能与  $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$  配位作导向剂决定晶体生长。

(3) 实验结果为制备特殊形貌的金属超细粉提供借鉴。

### 参考文献

- [1] 柳凤钢, 高铁男, 龚德兴, 等. 化学法制备微米铜粉的研究[J]. 天津师范大学学报(自然科学版), 2005, 25(1): 20–22.
- [2] 谈玲华, 李凤生. 纳米铜粉的制备及其对高氯酸铵热分解催化性能的研究[J]. 南京工程学院学报(自然科学版), 2005, 3(1): 6–10.
- [3] 耿新玲, 苏正涛. 液相法制备纳米铜粉的研究[J]. 应用化工, 2005, 34(10): 615–617.
- [4] 秦赢, 张鹏远, 陈建峰. 液相还原法制备纳米铜粉[J]. 北京化工大学学报, 2006, 33(6): 86–88.
- [5] 姜雄华, 李成海, 董丽辉, 等. 以次磷酸钠为还原剂制备纳米铜粉[J]. 无机盐工业, 2006, 38(5): 34–36.
- [6] 吴伟钦, 何丽芳, 李国明, 等. 超细铜粉的研究现状与发展趋势[J]. 湖南有色金属, 2006, 22(1): 34–37.
- [7] 田爱堂, 刘维平, 成钢. 超细铜粉的制备进展[J]. 上海有色金属, 2006, 27(2): 38–42.
- [8] 楚广, 唐永健, 刘伟, 等. 纳米铜粉的制备及其应用[J]. 金属功能材料, 2005, 12(3): 18–21.
- [9] 刘成雁, 李在元, 翟玉春, 等. 纳米铜粉研制的新进展[J]. 中国有色金属, 2005, (6): 21–25.
- [10] BYRAPPA K, YOSHIMURA M. Handbook of hydrothermal technology—technology for crystal growth and materials processing[M]. Toronto: William Andrew Publishing, 2001.
- [11] SUN X H, SAMMYNAIKEN R, NAFTELS J, et al. Ag nanostructures on a silicon nanowire template: preparation and X-ray absorption fine structure study at the Si K-edge and Ag L<sub>3,2</sub>-edge[J]. Chem Mater, 2002, 14: 2519–2526.
- [12] CHOI H C, SHIM M, BANGSARUNTIP S, et al. Spontaneous reduction of metal ions on the sidewalls of carbon nanotubes[J]. J Am Chem Soc, 2002, 124: 9058–9059.
- [13] LI Q, WANG C. Cu nanostructures formed via redox reaction of Zn nanowire and  $\text{Cu}^{2+}$  containing solutions[J]. Chem Phys Lett 2003, 375: 525–531.
- [14] CHEN Z, SHI E, ZHENG Y, et al. Growth of hexagonal-like  $\text{Cu}_2\text{O}$  whisker under hydrothermal conditions[J]. J Crystal Growth, 2003, 249: 294–300.
- [15] 陈庆春, 邓慧宇, 刘晓东. 两种多元醇水热条件下还原所得产物铜的形貌[J]. 过程工程学报, 2005, 5(5): 532–534.
- [16] 吴刚. 材料结构表征及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [17] 陈庆春, 刘晓东, 邓慧宇. 不同水热温度下脂肪族多元醇对还原  $\text{Cu}^{2+}$  产物的影响[J]. 过程工程学报, 2005, 5(6): 648–650.

收稿日期: 2007-06-11; 修订日期: 2007-11-14

作者简介: 陈庆春(1974 ), 男, 副教授, 硕士, 主要从事材料学和材料化学教学与科研, 联系地址: 江西省抚州市学府路 56 号东华理工大学 99 信箱(344000)。E-mail: qchchen@ccit.edu.cn