

特殊形貌微米铜粉的水热制备^{*}

陈庆春^{1),2)} * *

1)(东华理工大学材料科学与工程系,江西抚州 344000) 2)(同济大学化学系,上海 200092)

摘 要: 具有特殊形貌的微米粉末材料是现代材料研究的一个重要领域。本试验以 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 NaOH 为主要原料,通过添加适量的 D-山梨(糖)醇,利用简单的水热反应制备了结构各异的微米级铜粉。X 射线衍射(XRD)和扫描电镜(SEM)表征表明:在 180°C 下保温 18h,当 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 NaOH 的摩尔比为 1:3 且 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 D-山梨糖醇的摩尔比为 2:3 时,所得均一的微米级铜粉具有六向等同电子云形貌,有别于其他比例条件下铜粉的形貌。研究结果为制备具有特殊结构和形貌的金属粉体提供了一种新方法。

关键词: 六向等同电子云形貌;微米铜粉;水热制备;D-山梨(糖)醇

Hydrothermal synthesis of micro-copper powders with special morphology

Chen Qingchun^{1),2)}

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

2)(Department of Chemistry, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: It is one of the most important fields to study the micro/nanometer materials with special structures for modern materials research. In this article, micrometer copper powders with different structures were produced through hydrothermal synthesis while $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and NaOH as main reaction sources by adding certain D-sorbitol. The results characterized by X-ray Diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscope (SEM) show that the micrometer copper powders are uniform and of structure of six identical electron clouds (octahedral geometry) when the molar ratio of $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and NaOH is 1:3 while that of $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and D-sorbitol is 2:3 at 180°C for 18 hours, which are different from the structures of copper powders obtained in other molar ratio conditions. A new method to fabricate metal powders with special structures is provided.

Key words: morphology of six identical electron clouds (octahedral geometry); micro-copper powders; hydrothermal synthesis; D-sorbitol

结构和形貌可控的微细粉末材料有可能应用在催化、分离、传感和微/纳电子领域^[1],使得合成形态、大小及结构受到人为调控的无机材料成为现代材料科学的一个重要研究方向^[2],人们通过各种方法如模板法、化学气相沉积法、仿生合成法等制备了结构可控的金属、金属氧化物及其他微细粉末材料^[1]。具体如 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^[3],Chung 等利用共沉积的方法制备了 Ag-Cu 纳米颗粒^[4],Liu 等利用新的还原路径制备了结构可控的空心纳米/微米铜

结构^[5],Liang 等利用糖还原氯化铜制备了星状和花状的氧化亚铜晶体^[6],Wang 等借助微波辅助法制备了氧化铜的纳米片和纳米晶须^[7],Zhang 等利用简单的溶液法在铜表面制备了三维花形氧化铜^[8],Xu 等利用水热法制备了具有复杂结构的碱式磷酸铜^[9]。

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。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。本研究在前期工作基础

* 核资源与环境教育部重点实验室(东华理工大学)资助项目(060616)

* * 陈庆春(1974 -),男,副教授。E-mail: qchchen@ecit.edu.cn

收稿日期:2009-02-13

上^[10-14],利用 D-山梨(糖)醇(D-sorbitol)的还原性,采用水热合成的方法,在 180℃ 下保温 18h,通过改变 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 NaOH 的摩尔比及 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 D-山梨(糖)醇的摩尔比,制得了系列结构相同但形貌各异的微米铜粉,其中就包含一类均一的六向等同电子云形貌。

1 试验

1.1 试验方法

称取 0.625g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (98%) 和一定量 NaOH (97%) 溶于 20mL 去离子水中,按试验要求加入一定量的 D-sorbitol (97%) 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 BaCl_2 溶液检验无白色沉淀,80℃ 烘箱干燥后进行 X 射线衍射(XRD)分析和扫描电镜(SEM)观察。具体试验样品配方见表 1。

表 1 试验样品配方

Table 1 Formulation of experimental examples

样品编号	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (重量)/g	NaOH (重量)/g	D-sorbitol (重量)/g	加热温度 /℃	加热时间 /h
1 [#]	0.625	0.300	0.225	180	18
2 [#]	0.625	0.300	0.450	180	18
3 [#]	0.625	0.300	0.680	180	18
4 [#]	0.625	0.400	0.680	180	18
5 [#]	0.625	0.500	0.680	180	18

1.2 产物表征

所得产物进行 X 射线衍射确定晶体结构,扫描电镜观察形貌。晶体结构采用 Philips 3710 衍射仪进行表征,采用 Cu 靶,工作电流 20mA,电压 40kV,扫描速度 5(°)/min,步长 0.02°,形貌观察采用 JE-OL 5900 扫描电镜。

2 结果与讨论

2.1 产物的 X 射线衍射分析

在对所得到的产物样品进行粉末 X 射线衍射分析后,五种产物样品的 X 射线衍射图谱都如图 1 所示铜的谱线,说明几种条件下所得产物都是铜,而且不含杂质。

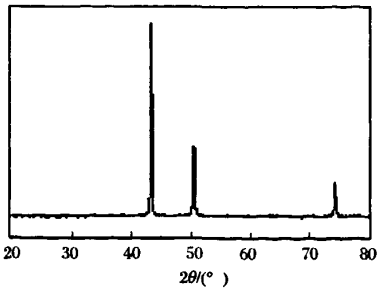


图 1 产物的 XRD 图

Fig. 1 XRD pattern of the reduced products

2.2 六向等同电子云结构微米铜粉的获得

对所有五种产物样品进行扫描电镜形貌观察,发现配方为 0.625g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、0.300g NaOH 和 0.680g D-sorbitol ($n(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})/n(\text{NaOH}) = 1/3, n(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})/n(\text{D-sorbitol}) = 2/3$) 时的 3[#] 样品为均一的六向等同电子云形貌,如图 2 所示。

从图 2 可以看出,所得铜粉颗粒为均一的六向等同电子云形貌,每个轴向的长度在 8μm 左右,每个“电子云”的最大径向直径约 4μm,“电子云”表面由许多更为细小的亚微米级颗粒连接组成。

2.3 其他样品的形貌观察

如表 1 所列,本研究中制备了 5 种配方的样品,3[#]样品的六向等同电子云形貌如图 2 所示,其他 4 个样品的扫描电镜图见图 3。

1[#]和 2[#]样品跟 3[#]样品配方相比, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 NaOH 的量相同,但 D-山梨(糖)醇(D-sorbitol)的量更少,分别为 0.225g 和 0.450g,即 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 NaOH 的摩尔比为 1/3, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 D-山梨(糖)醇的摩尔比由大减小到 2/3。从图 3 看出,1[#]样品存在多种形貌,不均一;随着 D-山梨(糖)醇(D-sorbitol)量的增加,2[#]样品的形貌趋向六向不等同的电子云形貌,各“电子云”大小、长度都有很大区别,其中存在少量立方体形貌。

而 4[#]和 5[#]样品跟 3[#]样品配方相比, $\text{CuSO}_4 \cdot$

$5\text{H}_2\text{O}$ 和 D-山梨(糖)醇(D-sorbitol)的量相同,但 NaOH 的量增多,分别为 0.400g 和 0.500g,即当 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 D-山梨(糖)醇(D-sorbitol)的摩尔比为 2/3, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 NaOH 的摩尔比从 1/3

逐渐减小。图 3 表明,4[#]样品为沿六个方向的发散生长,而 5[#]样品多为一些八面体,两种样品的颗粒形貌都不均一,且颗粒的尺寸较大。

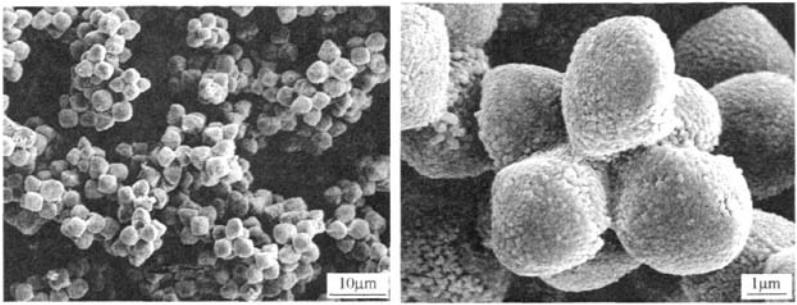
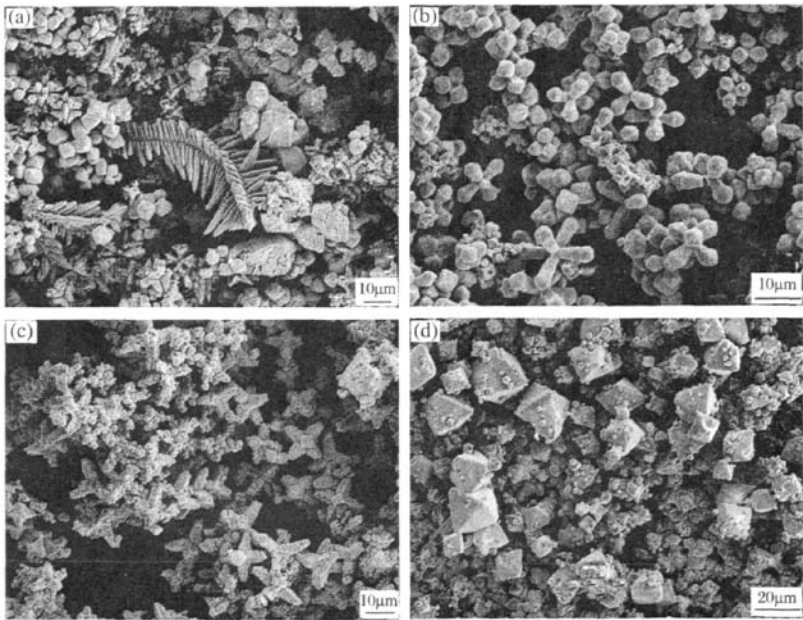


图 2 3[#]样品的扫描电镜照片
Fig. 2 SEM images of sample 3



(a)1[#]; (b)2[#]; (c)4[#]; (d)5[#]
图 3 1[#]、2[#]、4[#]和 5[#]样品的扫描电镜照片
Fig. 3 SEM images of sample 1[#]、2[#] and sample 4[#]、5[#]

2.4 讨论

超细铜粉的制备方法有很多,大体上可以分为物理法和化学法,液相还原法是化学法中的一种。本研究即利用水热碱性条件下 D-山梨(糖)醇(D-sorbitol)对铜离子的还原来制备微细铜粉。D-山梨(糖)醇是一种六碳多元(糖)醇,具有还原性;前期

研究^[10-14]表明,多元(糖)醇还原铜离子是一个递进过程,即首先还原为亚铜离子及其相关的化合物,再进一步还原得到金属铜颗粒,所以中间产物的结构有可能会决定最终产物的形貌和结构。本研究中六向等同电子云形貌微米铜粉的具体生长机理有待进一步深入研究。

3 结论

在前期系列研究工作基础上,以 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 NaOH 为主要原料,通过添加适量的 D-山梨(糖)醇,利用简单的水热反应(180°C , 18h)制备了结构和形貌各异的微米级铜粉。

1) 当 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 NaOH 的摩尔比为 $1/3$ 且 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 D-山梨(糖)醇的摩尔比为 $2/3$ 时,所得微米级铜粉为均一的六向等同电子云形貌。

2) 当 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 NaOH 的摩尔比为 $1/3$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 D-山梨(糖)醇的摩尔比由大减小到 $2/3$ 时,所得微米级铜粉趋向均一的六向等同电子云形貌。

3) 当 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 D-山梨(糖)醇的摩尔比为 $2/3$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 NaOH 的摩尔比逐渐减小时,出现八面体形貌铜颗粒。

参考文献

[1] Jan J S, Lee S, Carr C S, et al. Biomimetic synthesis of inorganic nanomaterials. *Chem Mater*, 2005, 17:4310-4317

[2] 齐利民,席凯,马季铭. 特殊形貌 SrCO_3 粒子的简易合成. *化学学报*, 2003, 61(1):126-128

[3] L Q, W C. Cu nanostructures formed via redox reaction of Zn nanowire and Cu^{2+} containing solutions. *Chem Phys Lett*, 2003, 375:525-531

[4] Chung K H, Hsiao L Y, Lin Y S, et al. Morphology and electrochemical behavior of Ag-Cu nanoparticle-doped amalgams. *Acta Biomater*, 2008, 4:717-724

[5] Liu Y, Chu Y, Zhuo Y, et al. Controlled synthesis of various hollow Cu nano/microstructures via a novel reduction route. *Adv Funct Mater*, 2007, 17:933-938

[6] Liang Z H, Zhu Y J. Synthesis of uniformly sized Cu_2O crystals with star-like and flower-like morphologies. *Mater Lett*, 2005, 59:2423-2425

[7] Wang W W, Zhu Y J, Cheng G F, et al. Microwave-assisted synthesis of cupric oxide nanosheets and nanowhiskers. *Mater Lett*, 2006, 60:609-612

[8] Zhang X, Guo Y G, Liu W M, et al. CuO three-dimensional flowerlike nanostructures: Controlled synthesis and characterization. *J of App Phys*, 2008, 103: 114304-114308

[9] Xu J S, Xue D F. Fabrication of copper hydroxyphosphate with complex architectures. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 7750-7756

[10] 陈庆春. 水热还原制备铜纳米棒和纳米线. *现代化工*, 2005, 25(1):43-44

[11] 陈庆春,邓慧字,刘晓东. 两种多元醇水热条件下还原所得产物铜的形貌. *过程工程学报*, 2005, 5(5):532-534

[12] 陈庆春,刘晓东,邓慧字. 不同水热温度下脂肪族多元醇对还原 Cu^{2+} 产物的影响. *过程工程学报*, 2005, 5(6):648-650

[13] 陈庆春, Kinrade S D. 水热碱性条件下(糖)醇对 Cu^{2+} 的还原. *材料科学与工艺*, 2007, 15(2):283-285

[14] 陈庆春,刘晓东,邓慧字. 亚微结构叶状铜的水热制备条件研究. *粉末冶金技术*, 2008, 26(5):341-344

(上接第 199 页)

[8] 谢壮德,戴杰华,沈军,等. 气体雾化高硅合金粉末形貌特征及尺寸分布. *特种铸造及有色合金*, 2003(1):10

[9] Lavernia E J, Ayers J D, Srivatsan T S. Rapid solidification

processing with specific application aluminum alloys. *Inter Mater Rev*, 1992, 37(1):1

[10] 程天一,章守华. 快速凝固技术与新型合金. 北京:宇航出版社, 1990:127

热诚欢迎各界朋友投稿,刊登广告