

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2015.02.001

易于微孔道填充的纳米 CuO 的制备*

李明会 胡艳 郭锐 沈瑞琪 叶迎华 吴立志

南京理工大学化工学院(江苏南京,210094)

[摘要] 分别采用直接沉淀法和快速沉淀法成功地制备了易于微孔道填充的纳米 CuO 粉末。直接沉淀法的铜源是无水 CuSO_4 , 沉淀剂是 Na_2CO_3 ; 快速沉淀法的铜源是 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 沉淀剂是 NaOH 。通过 XRD、SEM、TEM 和 SAED 等分析手段表征产物的晶体结构、微观形貌及晶粒尺寸。结果表明,直接沉淀法的陈化时间对制备样品形貌和结构有影响。当前躯体陈化时间为 3 h 时,直接沉淀法制备的 CuO 纳米颗粒平均粒径约为 25 nm;快速沉淀法制备的 CuO 纳米颗粒平均粒径约为 6 nm。与直接沉淀法相比,快速沉淀法制备的纳米 CuO 粒径更小、颗粒分散更均匀。

[关键词] 微孔道填充;纳米 CuO;沉淀法;制备

[分类号] TQ563; TF123.3

引言

CuO 粉体是一种具有窄能带隙(1.2 eV)的 p 型半导体材料,广泛应用于高温超导材料、热电材料、磁致电阻材料等领域,是一种重要的工业产品^[1-3]。纳米 CuO 的粒径介于 1 ~ 100 nm,具有表面效应、量子尺寸效应、体积效应以及宏观量子隧道效应,在很多领域比大尺寸 CuO 粉体显示出更优越的性能^[4-5]。因此,纳米 CuO 的制备及其应用受到了人们的普遍关注。洪伟良等^[6]的研究表明纳米 CuO 可以降低黑索今(RDX)的热分解温度,对 RDX 的分解具有催化作用;他们的研究还发现,负载纳米 CuO 的碳纳米管对双基推进剂的燃烧有催化作用^[7]。由于纳米 CuO 理论电容高、无污染特性,可作为下一代锂离子充电电池的电极材料^[8]。另外,纳米 CuO 在催化、光探测器和气体传感器等方面的应用也非常广泛^[9-10]。

前人的研究结果表明,纳米 CuO 的微观形貌包括纳米粒子、纳米管^[11]、纳米线^[12]、纳米片^[13]和纳米花^[14]等。Zhu 等^[15]采用快速沉淀法制备出分散性好、平均粒径为 6 nm 的 CuO,该方法简单,但产率较低。李冬梅等^[16]采用络合沉淀法制备出粒径在 40 ~ 60 nm 之间的纳米 CuO,这种方法制备的纳米 CuO 粒径均匀,但团聚严重。Kida 等^[17]利用醇热法制备出平均粒径为 9 nm、分散均匀的纳米 CuO,这种方法制备出的纳米 CuO 产率低、样品分离困难。

此外,纳米 CuO 的制备方法还有溶胶凝胶法^[18]、微乳液法^[19]、固相法^[20]等,这些方法也存在产率低、样品团聚的缺点。利用原料易得、操作简单且产量高的方法来制备粒径小、分布均匀的纳米 CuO 一直是人们研究的一个重点方向。

Pelletier 等^[21]将纳米 CuO 填入碳纳米管中,进而制备出填充叠氮化铜 $[\text{Cu}(\text{N}_3)_2]$ 的碳纳米管,该结构能够有效降低 $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ 的静电感度,从而提高其实用性。然而,纳米 CuO 在碳纳米管中的填充效率较低,所以碳纳米管中 $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ 的产率很低。为了进一步提高 $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ 的产率,可考虑先将纳米 CuO 填充在模板的孔道中,然后利用化学气相沉积法在模板的微孔道中制备碳纳米管。

为了制备粒径小、分散均匀且易于在微孔道中进行填充的纳米 CuO,本文分别以无水 CuSO_4 和 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 为铜源,采用直接沉淀法和快速沉淀法制备纳米 CuO。利用 X 射线衍射(XRD)分析、扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)和选区电子衍射(SAED)等分析手段对产物的晶体结构、微观形貌及晶粒尺寸进行了表征,并将两种方法制备的纳米 CuO 进行了比较。

1 试验

1.1 试剂和仪器

试剂: $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 CuSO_4 , AR, 上海新宝精细化工厂; NaOH 和 Na_2CO_3 , AR, 汕头市西

* 收稿日期:2014-04-02

基金项目:江苏省自然科学基金青年基金项目(BK20140788);预研基金项目(9140A05070114BQ02073)

作者简介:李明会(1988~),女,硕士,主要从事碳纳米管等含能材料方面的研究。E-mail:lmh20120406qing@163.com

通信作者:胡艳(1977~),女,副研究员,主要从事含能材料应用技术研究。E-mail:huyan@njut.edu.cn

院化工厂有限公司;乙醇和 CH_3COOH , AR, 国药集团化学试剂有限公司。

仪器:HH-2 数显恒温水浴锅,国华电器有限公司;WMZK-01 型温度指示控制仪,上海医用仪表厂;JJ-1 定时电动搅拌器,江苏金坛市中大仪器厂;TG16-WS 离心机,上海卢湘仪离心机仪器有限公司;DZF-小型真空干燥箱,郑州长城科工贸有限公司;箱式电阻炉,杭州中拓仪器有限公司。

1.2 纳米 CuO 的制备

1.2.1 直接沉淀法

在电动搅拌条件下将 Na_2CO_3 溶液缓慢加入到无水 CuSO_4 溶液中(CuSO_4 与 Na_2CO_3 摩尔比为 1.0 : 1.6),反应温度升至 $55\text{ }^\circ\text{C}$ 后继续反应 50 min,分别静置陈化 0、3、5 h 和 7 h 后制备前驱体,用蒸馏水和无水乙醇各洗涤 3 次后放入 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中干燥 4 h,不同陈化时间下的前驱体各收集一半,剩余的前驱体研磨后再在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下焙烧 2 h,制备出相应条件下的样品。

1.2.2 快速沉淀法

准确称取 0.72 g $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶于 180 mL 蒸馏水中,倒入三口烧瓶后再向其中加入 0.6 mL CH_3COOH ,在电动搅拌条件下加热回流至 $115\text{ }^\circ\text{C}$,然后加入 0.48 g NaOH,恒温反应 1 h 后生成棕黑色沉淀。将反应产物离心 27 min,并用蒸馏水洗涤 3 次,再用无水乙醇洗涤至中性,最后置于 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 真空烘箱中干燥 2 h。

1.3 表征

利用 D8ADVANCE 型全自动衍射仪(XRD,德国 Bruker 公司)对样品的晶型及结晶度进行表征,扫描功率为 $40\text{ kV} \times 40\text{ mA}$,扫描范围 $10^\circ \sim 80^\circ$, $\text{CuK}\alpha = 0.154\ 18\text{ nm}$ 辐射。利用 ULTRA plus 场发射扫描电镜(SEM,德国 Zeiss 公司)和 JEM-1200 型透射电镜(TEM,日本 JEOL 公司)对样品的微观形貌和粒径大小进行表征。

2 试验结果与讨论

2.1 不同陈化时间对直接沉淀法制备样品的影响

沉淀物陈化过程可使小晶粒逐渐溶解,大晶粒逐渐长大,从而获得颗粒大小较为均匀的晶体。而且陈化过程中,随着小晶粒的溶解,被吸附、包覆在沉淀内部的杂质重新进入溶液,可提高晶体的纯度。

2.1.1 前驱体的 XRD 分析

图 1 是不同陈化时间条件下前驱体的 XRD 图。由图 1 可知,前驱体陈化 0、3、5 h 时都是非晶状态。陈化 7 h 后,前驱体在 2θ 值为 14.8° 、 17.6° 、 24.1° 、 29.9° 、 31.2° 、 32.2° 、 35.6° 、 38.9° 及 42.4° 处均有明

显的特征衍射峰,其分别对应 $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 的 (020)、(120)、(220)、(040)、(20-1)、(21-1)、(240)、(150) 和 (250) 晶面,属于单斜晶系,无杂峰,说明材料的结晶度和纯度较高。可见,陈化过程有利于直接沉淀法制备的前驱体结晶度的提高。

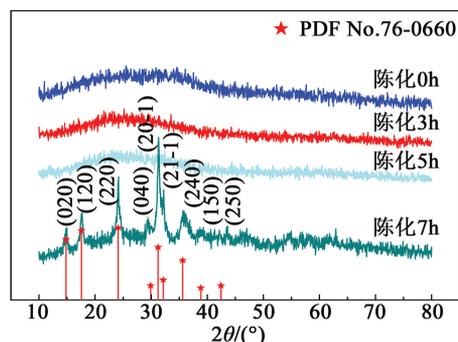
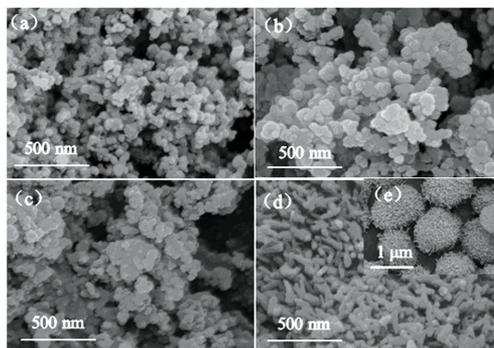


图 1 不同陈化时间下前驱体的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of the precursors aging at different time

2.1.2 前驱体的 SEM 分析

图 2 是前驱体的 SEM 图。由图 2 可知,不同陈化时间条件下制备的前驱体具有不同的微观形貌。当不陈化时,前驱体主要由 30 nm 左右的纳米粒子组成,如图 2(a)。随着陈化时间的增加,纳米粒子尺寸变大,发生团聚并进一步聚集成片状,见图 2(b)和图 2(c)。图 2(d)和图 2(e)中,当陈化 7 h 后,前驱体由直径约 $1.5\ \mu\text{m}$ 的海葵状颗粒组成,锥形的纳米棒整齐地排列在颗粒表面。



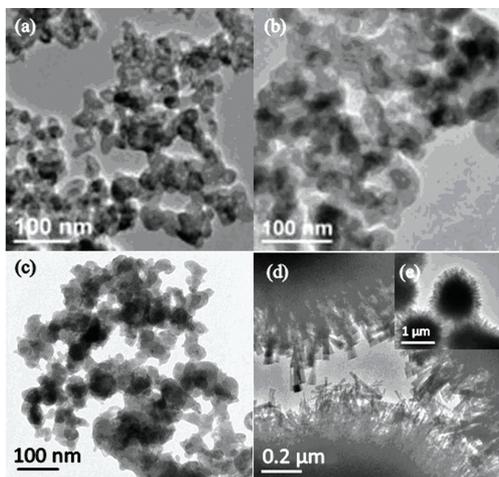
(a) 0 h; (b) 3 h; (c) 5 h; (d)、(e) 7 h

图 2 不同陈化时间下前驱体的 SEM 图

Fig. 2 SEM images of the precursors aging at different time

2.1.3 前驱体的 TEM 分析

图 3 是不同陈化时间条件下前驱体的 TEM 图。由图 2 和图 3 可以看出,TEM 与 SEM 表征结果相吻合,随着陈化时间的增加,前驱体纳米粒子尺寸变大,并发生团聚。图 3 中,当陈化 7 h 时,前驱体由直径为 $1.5\ \mu\text{m}$ 的海葵状颗粒组成,锥形的纳米棒整齐地排列在颗粒表面,纳米棒长度约为 200 nm,两端宽分别为 50 nm 和 15 nm 左右,较宽的一端朝向颗粒外侧。



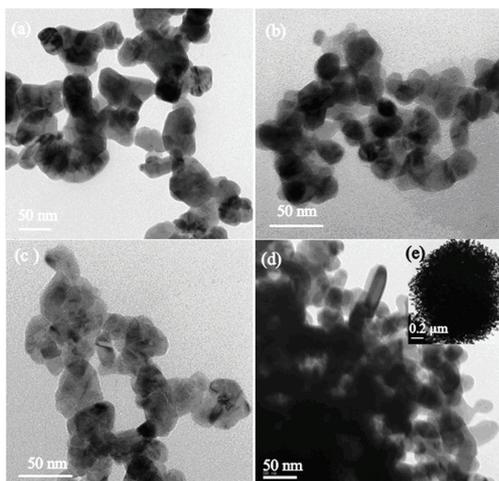
(a) 0 h; (b) 3 h; (c) 5 h; (d) 、(e) 7 h

图3 不同陈化时间下前驱体的 TEM 图

Fig. 3 TEM images of the precursors aging at different time

2.1.4 CuO 的 TEM 分析

图 4 是采用直接沉淀法在不同的陈化时间条件下制备 CuO 的 TEM 图。图 4 中,前驱体未陈化时制备的 CuO 粒径大小不均匀,形状不规则;前驱体陈化 3 h 条件下制备的 CuO 粒径较均匀,粒子形状近似球形;前驱体陈化 5 h 条件下制备的 CuO 粒子团聚较严重;前驱体陈化 7 h 条件下制备的 CuO 由微米球组成,微米球又是由纳米棒堆积而成。



(a) 0 h; (b) 3 h; (c) 5 h; (d) 、(e) 7 h

图4 不同陈化时间下采用直接沉淀法制备的 CuO 的 TEM 图

Fig. 4 TEM images of CuO aging at different time synthesized by direct precipitation method

由上述表征结果可知,采用直接沉淀法并将前驱体陈化 3 h 条件下制备的纳米 CuO 粒径较小且分散较均匀。

2.2 直接沉淀法和快速沉淀法制备 CuO 的比较

比较直接沉淀法并将前驱体陈化 3 h 条件下制备的纳米 CuO 与快速沉淀法制备的纳米 CuO。

2.2.1 XRD 分析

图 5 是采用直接沉淀法和快速沉淀法制备的粉末样品的 XRD 图。由图 5 可以看出,两种方法制备的粉末样品在 2θ 值为 32.5° 、 35.5° 、 38.7° 、 48.7° 、 53.5° 、 58.3° 、 61.6° 、 66.3° 及 68.2° 处均有明显的特征衍射峰,其分别对应于 CuO 的 (110)、(11-1)、(111)、(20-2)、(020)、(202)、(11-3)、(31-1) 和 (220) 晶面,属于单斜晶系。无杂峰表明样品的结晶度和纯度都较高。与标准卡片相对照,直接沉淀法制备的 CuO (11-1) 晶面峰明显比 (111) 晶面峰强,说明直接沉淀法制备的 CuO 在 (11-1) 晶面具有择优取向。快速沉淀法制备的 CuO (111) 晶面峰明显比 (11-1) 晶面峰强,说明该方法制备的 CuO 在 (111) 晶面具有择优取向。与快速沉淀法相比,直接沉淀法制备的 CuO 样品的 XRD 特征峰更强、更窄,表明 CuO 的结晶度更高。

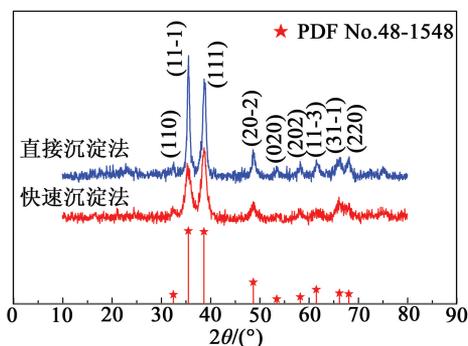


图5 CuO 粉末的 X 射线衍射图

Fig5 XRD patterns of the CuO powders

根据 Scherrer 公式可以计算纳米材料样品垂直于晶面方向的平均晶粒尺寸 D :

$$D = K\lambda / (B_{1/2} \cos\theta) \quad (1)$$

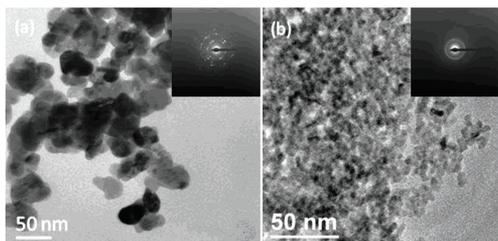
式中: K 为 Scherrer 常数, $K=0.89$; λ 为特征 X 射线波长,取 0.1524 nm ; $B_{1/2}$ 为样品主要衍射峰的半高宽度,单位为弧度; θ 为衍射峰对应的衍射角度。

由式(1)计算得到直接沉淀法制备的 CuO 的平均晶粒尺寸为 14.2 nm ,快速沉淀法制备的 CuO 的平均晶粒尺寸为 6.9 nm 。

2.2.2 TEM 表征

图 6 是采用直接沉淀法和快速沉淀法制备的纳米 CuO 的 TEM 照片,图右上角是对应的 SAED 图。从图 6(a) 看出直接沉淀法制备的纳米 CuO 为球形颗粒,平均粒径约为 25 nm ,由图 5 估算的平均晶粒尺寸可知,CuO 纳米粒子是由多个晶粒组成。根据图 6(a) 右上角的 SAED 图计算出的晶面间距 2.619 \AA 、 1.938 \AA 及 1.491 \AA 分别对应纳米 CuO 的 (11-1)、(20-2) 和 (11-3) 晶面,与 XRD 分析结果相

符。从图 6(b) 可以看出,快速沉淀法制备的 CuO 纳米颗粒也为球形,平均粒径约为 6 nm,这与图 5 估算的平均晶粒尺寸一致,表明 CuO 纳米粒子是由单一晶粒构成,而且 CuO 纳米粒子粒径较均匀、分散性好。由图 6(b) 左上角的 SAED 图计算出来的晶面间距 2.367 Å、1.710 Å、1.379 Å 分别对应 CuO 的(111)、(020)和(11-3)晶面,与 XRD 分析结果相符。



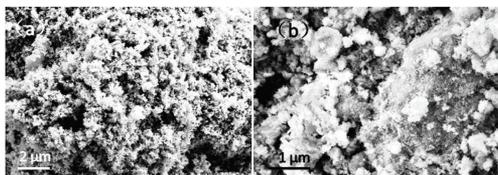
(a) 直接沉淀法; (b) 快速沉淀法

图 6 直接沉淀法和快速沉淀法制备纳米 CuO 的 TEM 和 SAED 图

Fig. 6 TEM and SAED images of the CuO nanoparticles prepared by direct and quick precipitation methods

2.2.3 SEM 分析

图 7 是分别采用两种沉淀法制备纳米 CuO 的 SEM 照片。由于纳米颗粒具有很高的表面能,两种纳米 CuO 都聚集形成类似于棉花的疏松软团体。



(a) 直接沉淀法; (b) 快速沉淀法

图 7 直接沉淀法和快速沉淀法制备纳米 CuO 的 SEM 照片

Fig. 7 SEM images of the CuO nanoparticles prepared by direct and quick precipitation methods

3 纳米 CuO 的形成机理

直接沉淀法先将前驱体陈化适当的时间制备纯度较高、粒径较小的纳米前驱体(陈化时间太短,不利于前驱体的结晶也不利于杂质的析出;陈化时间太长,前驱体会慢慢长大成微米级颗粒),然后在高温条件下煅烧前驱体,分解得到结晶度高的纳米 CuO。高温条件下,煅烧有利于制备结晶度高的纳米颗粒,但是较高的煅烧温度也会使纳米颗粒聚集、长大。

使用快速沉淀法,当温度为 115 °C 时加入沉淀剂 NaOH,这时大量的 OH⁻ 与 Cu²⁺ 在高温条件下相遇,此时反应速度快,瞬间可以产生大量的 CuO 晶核,溶液中存在的少量 CH₃COOH 既可以有效地抑

制 Cu(CH₃COO)₂ · H₂O 水解,同时也可以抑制纳米 CuO 颗粒长大团聚,所以制备的纳米 CuO 颗粒小而且分布均匀。因此,与快速沉淀法相比,直接沉淀法制备的纳米 CuO 结晶度高,但粒径相对较大。

4 结论

1) 采用直接沉淀法,将前驱体陈化不同时间制备 CuO 粉末。从表征结果可知,将前驱体陈化 3 h 制备出的纳米 CuO 粒径较小并且分布较均匀。

2) 比较直接沉淀法(前驱体陈化 3 h)和快速沉淀法制备的纳米 CuO 粉末可知,这两种制备方法原料易得、样品纯度高;直接沉淀法制备的 CuO 纳米颗粒平均粒径约为 25 nm;快速沉淀法制备的 CuO 纳米颗粒平均粒径约为 6 nm,而且分布均匀。快速沉淀法制备的纳米 CuO 由于粒径小、分布均匀,更有利于其在微孔道中的填充,从而实现基于在微孔道模板中填充纳米 CuO 的新型含能材料的开发与应用。

参考文献

- [1] Singh D P, Ali N. Synthesis of TiO₂ and CuO nanotubes and nanowires [J]. *Science of Advanced Materials*, 2010, 2(3): 295-335.
- [2] Anandana S, Yang S. Emergent methods to synthesize and characterize semiconductor CuO nanoparticles with various morphologies-an overview [J]. *Journal of Experimental Nanoscience*, 2007, 2(1-2): 23-56.
- [3] MacDonald A H. Superconductivity: copper oxides get charged up [J]. *Nature*, 2001, 414(22): 409-410.
- [4] 李光, 冯伟骏, 李喜孟, 等. 功率超声作用下纳米氧化铜粉体的制备 [J]. *材料导报*, 2003(17): 44-45, 49.
Li Guang, Feng Weijun, Li Ximeng, et al. Preparation of nanopowder CuO using high intensity ultrasonic field [J]. *Materials Review*, 2003(17): 44-45, 49.
- [5] Cao Guozhong. Nanostructures and nanomaterials: synthesis, properties, and applications [M]. London: Imperial College Press, 2004.
- [6] 洪伟良, 刘剑洪, 陈沛, 等. 纳米 CuO 的制备及其对 RDX 热分解特性的影响 [J]. *推进技术*, 2001, 22(3): 254-257.
Hong Weiliang, Liu Jianhong, Chen Pei, et al. Synthesis of nanometer-CuO powder and its effect on thermal decomposition characteristics of RDX [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2001, 22(3): 254-257.
- [7] 洪伟良, 朱秀英, 赵凤起, 等. CuO/CNTs 的制备及其对双基推进剂燃烧的催化作用 [J]. *火炸药学报*, 2010, 33(6): 83-86.
Hong Weiliang, Zhu Xiuying, Zhao Fengqi, et al. Preparation of CuO/CNTs and its combustion catalytic activity on double-base propellant [J]. *Chinese Journal of Explosive*

- sives & Propellants, 2010,33(6):83-86.
- [8] Song M, Park S, Alamgir F M, et al. Nanostructured electrodes for lithium-ion and lithium-air batteries: the latest developments, challenges, and perspectives [J]. Materials Science and Engineering:R:Reports, 2011,72(11):203-252.
- [9] Xu Linping, Sithambaram S, Zhang Yashan, et al. Novel urchin-like CuO synthesized by a facile reflux method with efficient olefin epoxidation catalytic performance[J]. Chemical of Materials, 2009,21(7):1253-1259.
- [10] Zhou Kebin, Wang Ruiyu, Xu Boqing, et al. Synthesis, characterization and catalytic properties of CuO nanocrystals with various shapes [J]. Nanotechnology, 2006,17(15):3939-3943.
- [11] Zhang Qiaobao, Zhang Kaili, Xu Daguo, et al. CuO nanostructures: synthesis, characterization, growth mechanisms, fundamental properties and applications [J]. Progress in Materials Science, 2014,60:208-337.
- [12] Jiang Xuchuan, Herricks T, Xia Younan. CuO nanowires can be synthesized by heating copper substrates in air [J]. Nano Letters, 2002,2(12):1333-1338.
- [13] Zhao Yan, Zhao Jingzhe, Li Yunling, et al. Room temperature synthesis of 2D CuO nanoleaves in aqueous solution [J]. Nanotechnology, 2011,22(11):115604-115612.
- [14] Volanti D P, Keyson D, Cavalcante L S, et al. Synthesis and characterization of CuO flower-nanostructure processing by a domestic hydrothermal microwave [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2008,459(1-2):537-542.
- [15] Zhu Junwu, Li Dan, Chen Haiqun, et al. Highly dispersed CuO nanoparticles prepared by a novel quick-precipitation method [J]. Materials Letters, 2004,58(26):3324-3327.
- [16] 李冬梅, 夏熙. 络合沉淀法合成纳米氧化铜粉体及其性能表征[J]. 无机材料学报, 2001,16(6):1207-1210.
- Li Dongmei, Xia Xi. Preparation of nanophase CuO composite powder and its electrochemical behavior [J]. Journal of Inorganic Materials, 2001,16(6):1207-1210.
- [17] Kida T, Oka T, Nagano M, et al. Synthesis and application of stable copper oxide nanoparticle suspensions for nanoparticulate film fabrication [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2007,90(1):107-110.
- [18] 龚良玉, 朱风华, 曹艳霞, 等. 浸渍-煅烧法合成纳米氧化铜的研究 [J]. 化学研究与应用, 2010,22(3):328-330.
- Gong Liangyu, Zhu Fenghua, Cao Yanxia, et al. Synthesis of nano-sized CuO spheres by immersing-annealing technique [J]. Chemical Research and Application, 2010,22(3):328-330.
- [19] 崔若梅, 庞海龙, 张文礼, 等. 微乳液中制备 ZnO、CuO 超微粒子 [J]. 西北师范大学学报:自然科学版, 2000,36(4):46-49.
- Cui Ruomei, Pang Hailong, Zhang Wenli, et al. Preparation of ultrafine particles of ZnO and CuO in micro-emulsion [J]. Journal of Northwest Normal University: Natural Science, 2000,36(4):46-49.
- [20] 李东升, 王文亮, 王尧宇, 等. 室温固相合成前体法制备纳米 CuO 粉体 [J]. 功能材料, 2003,34(6):723-724,727.
- Li Dongsheng, Wang Wenliang, Wang Yaoyu, et al. Study on the nano-CuO powder made from the precursor synthesized by solid state reaction at room temperature [J]. Journal of Functional Materials, 2003,34(6):723-724,727.
- [21] Pelletier V, Bhattacharyya S, Knoke I, et al. Copper azide confined inside templated carbon nanotubes [J]. Advanced Functional Materials, 2010,20(18):3168-3174.

Synthesis of CuO Nanoparticles Used to Fill Microchannels Easily

LI Minghui, HU Yan, GUO Rui, SHENG Ruiqi, YE Yinghua, WU Lizhi

School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology (Jiangsu Nanjing, 210094)

[ABSTRACT] CuO nanoparticles easily filled in microchannels were successfully prepared by means of direct precipitation with copper sulfate as the starting material and sodium carbonate as the precipitant, and quick precipitation with copper acetate as the starting material and sodium hydroxide as the precipitant, respectively. The crystal structure, micro morphology and particle size of the samples were characterized by XRD, SEM, TEM and SAED. Results show that the micro morphology and the particle size of the samples prepared by direct precipitation are affected by the aging time. The average diameter of CuO nanoparticles synthesized by direct precipitation with the aging time of three hours was about 25 nm, and that synthesized by quick precipitation was about 6 nm. Compared with direct precipitation, finer and better-distributed CuO nanoparticles could be prepared by quick precipitation.

[KEY WORDS] microchannels fill; CuO nanoparticles; precipitation; synthesize