

Synthesis and Characterization of Flower-Like CuO Microspheres via Microwave-Assisted Solution-Based Process

Gen Chen, Hui-fen Zhou, Xiao-he Liu

School of minerals Processing & Bioengineering, Department of Inorganic Materials, Central South University, Changsha China

E-mail: liuxh@mail.csu.edu.cn

Abstract: Flowerlike CuO microspheres have been successfully synthesized based on the microwave-assisted solution-based method by the reaction of CuSO₄ and NH₃·H₂O. The microspheres are made of nanoplates with oriented attachment. With the introduction of the different amount of NH₃·H₂O, different copper source, the morphology transformed from micro-sphere to roselike, dandelionlike microcrystals. The size of these microcrystals can be well controlled. The possible formation mechanism for the CuO flowerlike microspheres has also been proposed.

Keywords: CuO; microwave-assisted synthesis; shape controlled; formation mechanism

氧化铜微球的微波辅助液相合成与表征

陈根, 周慧芬, 刘小鹤

中南大学 资源加工与生物工程学院 无机材料系, 湖南 长沙 410083

E-mail: liuxh@mail.csu.edu.cn

摘要: 在微波辅助液相合成的条件下, 通过铜源和氨水的络合反应, 成功制备了尺寸均一, 由纳米片组装而成的花状 CuO 微球。在不同量的氨水、不同铜源的作用下, 实现了玫瑰花状、蒲公英花状 CuO 微球的调控合成, 并有效控制了产物的粒径, 研究了其可能的形成机制。

关键词: 氧化铜; 微波辅助合成; 形貌控制; 形成机制

1 引言

CuO 作为一种重要的过渡金属氧化物, 在气体传感、磁相转换以及催化等领域有着广泛的用途^[1-5]。在之前的报道中, 褚^[6]研究了阴离子对形成蜂窝状 CuO 和花状 CuO 的影响, 曾^[7]研究了从 CuO 纳米带到 CuO 蒲公英状微球的形成机制, 王^[8]研究了通过 CuCl₂ 和 NaOH 反应生成纳米带到纳米环的形成过程, 以上方法均需较长的反应时间。本文以氨水作为络合剂和碱源, 使用更便捷微波辅助液相合成方法, 使其与硫酸铜反应, 成功制备出粒径为 1 μ m 左右的花状 CuO 微球。在不添加表面活性剂的情况下, 实现了 CuO 粒径尺寸从 500nm 到 1.5 μ m 的控制合成。研

究了微波反应时间、氨水的用量及不同铜盐对产物的形貌和尺寸的影响, 并简单探讨了其化学反应机制和转化演变过程。

2 试验

2.1 花状氧化铜微球的制备

取 1mmol CuSO₄ 溶解在 40 ml 去离子水中, 放置在磁力搅拌器上搅拌至完全溶解, 将 1ml NH₃·H₂O 缓慢滴加至 CuSO₄ 溶液中。继续搅拌 3 分钟, 待 CuSO₄ 加氨水后的溶液由天蓝色变为深蓝色后, 使用美的 KD23B-DA 型微波炉以微波功率为 30%, 加热 10 分钟。待产物自然冷却, 将所得悬浊液离心分离, 依次用无水乙醇、蒸馏水各洗涤 3 次。置于 60 $^{\circ}$ C 真空干燥箱中干燥 6 h 得到氧化铜黑色粉末。

资助信息: 本论文受到中南大学中央高校科研业务费 (No: 2010QZZD008) 资助。

2.2 样品的性能及表征

花状 CuO 微球的化学成分和物象用日本理学的 D/max2550 VB+型 X 射线衍射仪。其形貌用美国 FEI 公司 FEI XL30 S-FEG 型扫描电镜进行表征。

3 结果与形成机理分析

3.1 花状 CuO 微球的表征

如图 1 为用 1 mL 氨水加入到 CuSO₄ 溶液中，在微波功率为 30%，反应 10 分钟制备的产物 XRD 图谱。图中所有衍射峰对应于单斜晶系的 CuO，其晶格常数对应于已知的 JCPDS 卡 05-0661。图中没有观察到任何杂质的衍射峰，表明所制备的产物纯度很高。

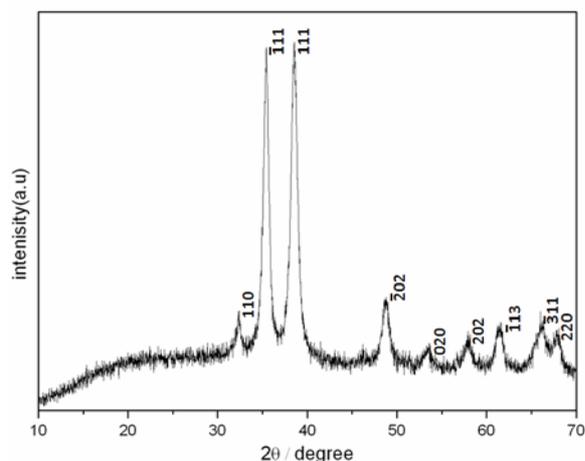


Fig. 1 XRD pattern of as-synthesized CuO prepared using power of 30% for 10min

图 1 所制备的 CuO XRD 谱

图 2a 为使用 1 mL 氨水，在微波功率为 30%，反应 10 分钟所得产物的低倍 SEM 图，显示出产物为均一的 CuO 微球，图 2b 展示产物的高倍 SEM 图像。从图 2b 可以看到，花状 CuO 微球是由纳米片自组装而成，微球的结构致密。

3.2 实验条件对形貌的影响

进一步研究表明产物的形貌和尺寸取决于反应条件，如反应时间，氨水的量和不同的铜盐。

3.2.1 反应时间的影响

图 3a 所示为功率为 30%，其他条件未改变的情

况下，反应时间为 5 分钟获得的产物 SEM 图。可以观察到产物主要由纳米片堆积的微球组成，但是尺寸不均匀。当反应时间增加到 20 分钟时，如图 3b 的 SEM 图所示，产物中出现六方片状结构，同时还有一些花状微球和不规则形貌的 CuO。从图 3a 到图 3b 可以看出，反应时间对花状 CuO 微球的尺寸和形貌有着重要的影响。

3.2.2 氨水量的影响

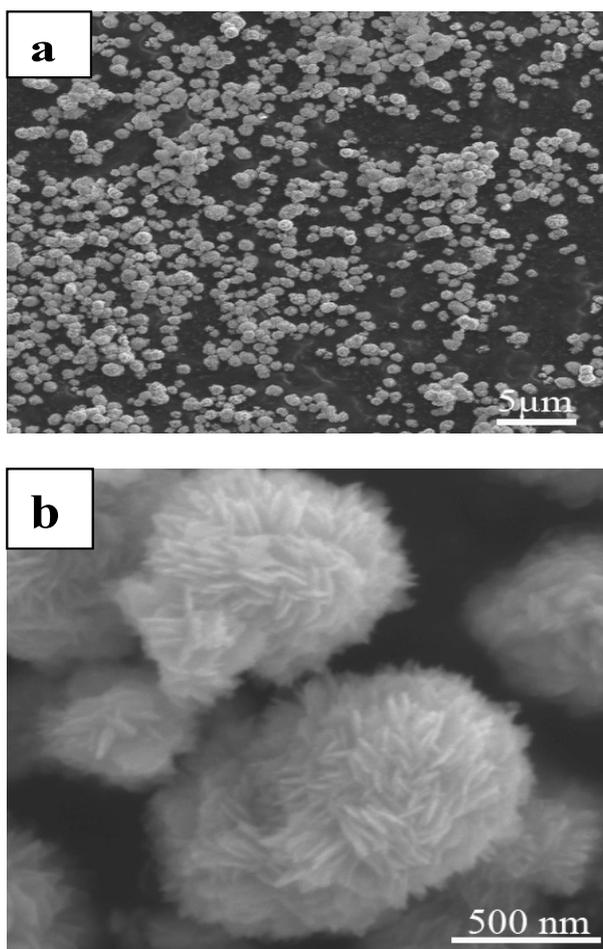


Fig. 2 a) Low- and b) high-magnification SEM images of flower-like CuO microspheres.

图 2 花状 CuO 微球的 SEM 图：（a）低倍；（b）高倍

研究发现，氨水添加量对产物的形貌也有影响。图 4a 为氨水为 0.5ml 时所得产物的 SEM 照片，从图 4a 中可以观察到产物团聚非常严重，进一步观察可以发现产物为鳞片状，且没有形成花状结构。当氨水的

量增加到 2 mL 时, 可以从图 4b 中发现玫瑰花状 CuO 的存在, 产物的尺寸基本在 1.5 μm 左右, 且组成玫瑰花状 CuO 的纳米片明显比组成花状 CuO 微球的纳米片的尺寸要大。

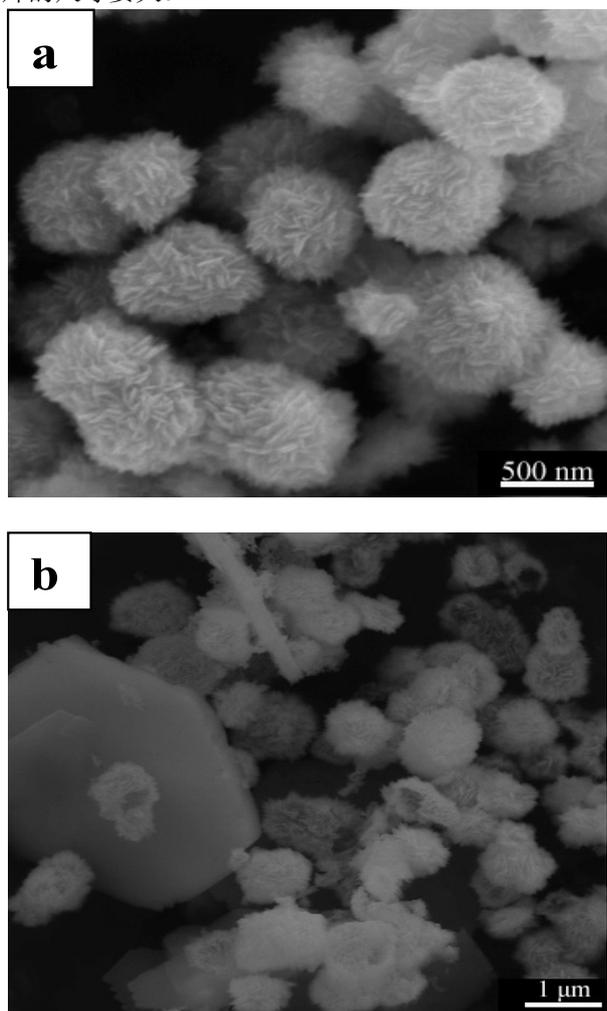


Fig.3 SEM images of CuO samples for different reaction time: a) 10 min; b) 20 min.

图 3 不同反应时间条件下的花状 CuO 微球的扫描照片: (a) 5 分钟; (b) 20 分钟。

3.2.3 铜盐的影响

研究了不同的铜盐对产物形貌和结构的影响。图 5a 是 CuCl_2 与氨水反应所得产物的 SEM 图, 从图中可以看出产物的产物形貌呈较为扁平的花状结构, 产物尺寸基本大于 $1\mu\text{m}$ 。图 5b 为醋酸铜与氨水反应所得蒲公英状微球, 微球由细小的针状纳米片组成, 醋酸铜作为铜源反应所得的 CuO 微球粒径较大, 平均直径大

于 $2\mu\text{m}$ 。造成这一现象的原因可能是: 第一, 醋酸铜是具有特殊二聚结构的弱酸弱碱盐, 导致其释放金属

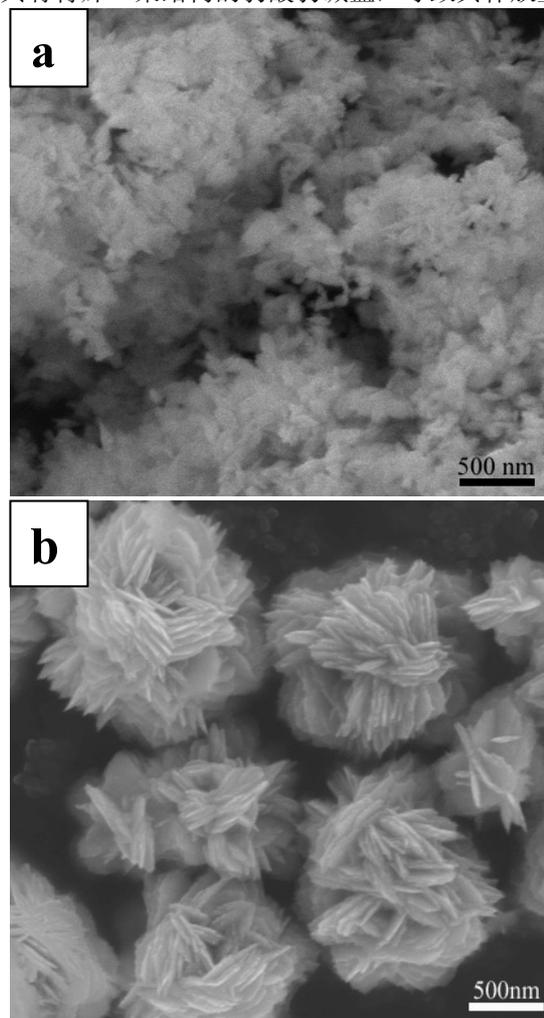


Fig. 4 SEM images of CuO prepared with different amounts of $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$. a) 0.5 mL; b) 1 mL.

图 4 微波功率为 30%, 反应时间为 10 分钟, 在氨水量不同的条件下制备的 CuO 产物的 SEM 照片: (a) 0.5 mL, (b) 2 mL。

铜离子时速度较其他铜源的速度明显减缓, 对生成微小的纳米颗粒是非常有利的, 有利于反应产物生成蒲公英状; 第二, 可能是由于不同价态铜盐的阴离子存在不同的吸附作用和电势差。

3.3 形成机制探讨

常温下, 当少量的氨水滴加到 CuSO_4 溶液中, 首先生成碱式铜盐, 见式 (a):

