

铜纳米粒子的水热法制备及其结构表征

吴 铎 满石清

(暨南大学电子工程系 光电信息与传感技术广东普通高校重点实验室 广州市黄埔大道西 601 号 510632)

摘 要 采用水热法制备了不同形貌和结构的铜纳米粒子, 并通过扫描电子显微镜 (SEM)、X 射线衍射分析仪 (XRD) 以及紫外- 可见光学吸收谱对其形貌、结构和光学性质进行了表征。考察了反应物配比以及反应温度和时间对产物形貌的影响。

关键词 铜; 纳米粒子; 水热法

中图分类号: O 657. 32; O 434. 13

文献标识码: A

文章编号: 1004-8138(2010)02-0641-04

1 引言

纳米尺寸的金属粒子 (如 Au, Ag, Cu 等) 与体材料相比, 具有独特的光学、电学、磁学、力学和催化特性, 在许多领域有着广阔的应用前景, 如癌症治疗、生物传感、表面增强荧光光谱和表面增强拉曼散射等方面^[1-3]。纳米粒子的形貌是影响这些特性的主要因素之一, 因而制备不同形貌的金属纳米粒子越来越受到人们的广泛关注。

金属纳米粒子的制备方法包括: 固相法 (超声法、热分解法、晶化法等)、气相法 (蒸发-凝结法、低温等离子体法、气相化学反应法等)、液相法 (水热法^[4,5]、共沉淀法、溶胶-凝胶法、喷雾法等)。液相法具有设备简单、纯度高、均匀性好、化学组成控制准确等优点, 是目前制备纳米粒子的主要方法, 即通过具有还原能力的还原剂, 将溶液中的二价铜离子还原至零价态。

水热法是在反应釜里的高温、高压环境中, 以水为反应介质, 使通常难溶或不溶的物质溶解, 在高压环境下制备纳米粒子的方法。与其他液相法 (如溶胶-凝胶法、共沉淀法等) 相比的主要区别在温度和压力, 其通常使用的温度在 130—250 之间, 相应的水蒸汽压是 0.3—4 MPa, 能够不通过高温处理而直接得到分散性良好的粒子, 避免了高温处理过程中可能形成的硬团聚现象。同时, 水热法是在密闭的容器中进行反应, 有效避免了组分的挥发, 可以利用反应气氛而实现其他方法难以获得的某些物相的形成。通过调节水热反应条件可以控制纳米粒子的形貌、结构与晶粒纯度。

纳米金属粒子由于其表面积大, 活性较高, 极易发生氧化及团聚现象, 因而在水热法制备纳米粒子过程中需要加入表面活性剂, 以提高纳米粒子的稳定性和分散性。本文以十二烷基硫酸钠 (SDS) 为表面活性剂, 乙二醇为还原剂, 采用水热法制备了不同形貌和结构的 Cu 纳米粒子, 并表征了 Cu 纳米粒子的形貌、结构以及表面等离子共振特性, 研究了反应物配比以及反应温度和时间对

国家自然科学基金 (No. 60477015); 广东省自然科学基金 (No. 9151063201000018); 广东省自然科学基金团队资助项目 (05200555)

联系人, 电话: (020) 85220658; 传真: (020) 85220658; E-mail: tsqman@jnu.edu.cn

作者简介: 吴铎 (1983—), 男, 吉林省松原市人, 硕士研究生, 主要研究光电子材料与器件。

收稿日期: 2010-01-27; 接受日期: 2010-02-19

产物形貌的影响。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

无水硫酸铜(CuSO_4 , $M = 159.61$, 分析纯 AR); 乙二醇($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, $M = 62.07$, 分析纯 AR); 十二烷基硫酸钠($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{Na}$, $M = 288.38$, 化学纯 CP); 无水乙醇($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, $M = 46.07$, 分析纯 AR)。

FC-40A 型台式离心机[Fastwin(上海)Bio-tech 公司]; GZX-9140MBE 型电热恒温鼓风干燥箱(上海博迅实业有限公司医疗设备厂); KQ 2200B 型超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司); PHILIPS XL-30ESEM 型扫描电子显微镜(荷兰 Philips 公司), 加速电压为 20kV; MSALXD-2 型 X 射线衍射仪[布莱格科技(北京)有限公司], 辐射源为 Ni 单色化的 Cu 靶, 波长 $\lambda = 0.15406\text{nm}$, 工作电压为 36kV, 电流为 20mA, 扫描速度为 $8^\circ/\text{min}$, 衍射角 2θ 变化范围为 $20\text{--}80^\circ$; UV-2550 型双光束紫外-可见分光光度计(日本岛津公司)。

2.2 实验方法

在室温条件下, 依次将乙二醇、十二烷基硫酸钠、无水硫酸铜加入到烧杯中, 将混合溶液放置于超声波清洗器内, 加热并搅拌, 待混合均匀后取出, 此时观察到溶液呈淡蓝色。然后将溶液倒入带有聚四氟乙烯内衬的反应釜中, 放置于高温井式炉内分别于 180° 、 200° 保持一段时间(12h, 20h)后, 随炉冷却至室温, 反应后的产物为胶体溶液, 铜纳米粒子的制备条件见表 1。

通过台式离心机对胶体溶液进行离心分离, 用无水乙醇和高纯水(电阻率大于 $18.2\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$)反复洗涤, 并将最终所得产物重新分散于无水乙醇中, 以除去剩余反应物。采用旋涂法使无水乙醇中的反应物分布于载玻片上, 具体操作步骤如下: (1) 将规格为 $20\text{mm} \times 10\text{mm} \times 2\text{mm}$ 的载玻片用无水乙醇和高纯水超声清洗, 然后放在恒温干燥箱中, 于 100° 干燥 1h, 以提高其表面亲水性。(2) 利用台式匀胶机将反应物均匀涂布于载玻片上, 待样品风干后备用。

表 1 铜纳米粒子的制备条件

样品	制备条件				
	CuSO_4 (mg)	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ (mL)	SDS (mg)	温度 ($^\circ$)	时间 (h)
S ₁	40	5	40	200	12
S ₂	40	5	40	200	20
S ₃	20	5	40	180	12
S ₄	40	10	40	180	12
S ₅	40	5	40	180	12

3 结果与讨论

3.1 形貌分析

图 1 为铜纳米粒子的扫描电子显微镜照片。由图(a)可以看到, 此时形成的纳米线半径约为 50nm, 同时存在着比较明显的纳米粒子团聚现象。为了消除团聚现象, 得到分散性更好的 Cu 纳米粒子, 保持反应物的比例以及反应温度不变, 延长反应时间至 20h 时, 则在样品中形成了两种不同形貌的纳米粒子: 一种是大小比较均匀、半径约为 100nm 的近球形粒子, 另一种呈米粒状, 平均长度为 $1\mu\text{m}$ 左右, 如图(b)。将反应物 CuSO_4 的用量减少一半至 20mg, 同时降低反应温度到 180° , 得到图(c)中呈不规则球形的纳米粒子, 且单分散性良好, 粒径分布范围较窄。增加还原剂乙二醇的

用量, 得到了主要为粒径比较均匀的近球形多面体结构以及少量棒状结构的纳米粒子, 如图 (d) 所示。

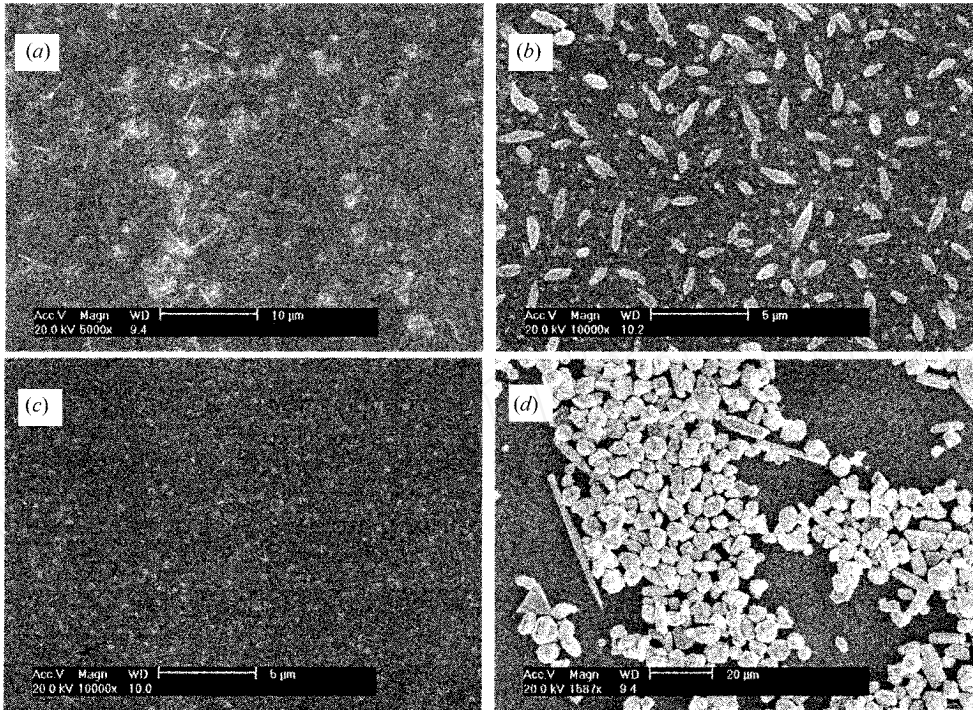


图 1 铜纳米粒子的扫描电镜照片

a—S₁; b—S₂; c—S₃; d—S₄

3.2 结构分析

图 2 为样品 S₄ 的 X 射线衍射图谱。从图中可以看出, 2θ 为 43.89°、50.91° 和 74.60° 处出现了比较强的衍射峰, 将其位置和强度与标准卡 JCPDS NO. 04-0836 对比可知, 其分别归属于 Cu 面心立方 (fcc) 晶系的 (111)、(200) 和 (220) 晶面。由此表明, 制备的 Cu 粒子结晶度较好, 并且沿 (111) 晶面择优取向。

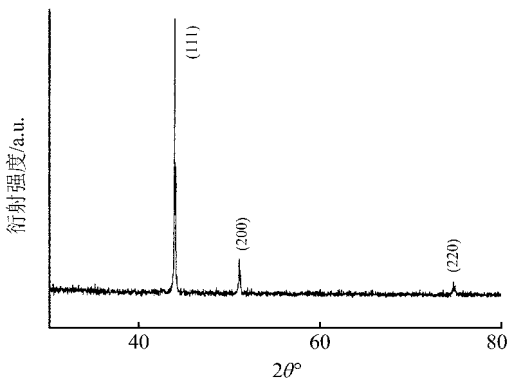


图 2 样品 S₄ 的 X 射线衍射图谱

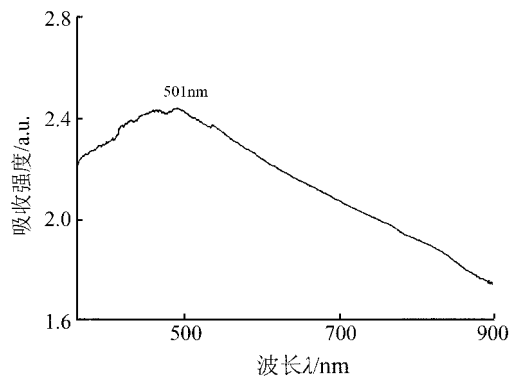


图 3 样品 S₅ 的吸收光谱图

3

3 表面等离子共振特性

金属的表面等离子体共振与表面自由电子的运动有关, 等离子体即为表面自由电子的集体激发, 如果激发只局限在表面, 就称为表面等离子体。表面等离子共振与纳米粒子的大小、形状以及介质环境等因素有关。图 3 为样品 S₅ 的紫外-可见吸收光谱图, 从图中可以看出, 在 501nm 处有一个明显的表面等离子体共振吸收峰, 表明此时已经形成了 Cu 纳米粒子^[6]。

4 结论

以乙二醇为还原剂, 十二烷基硫酸钠为分散剂, 利用水热法制备了不同形貌和结构的铜纳米粒子, 并采用 SEM、XRD、UV-Vis 等测试手段对样品进行了表征。通过调节反应物的比例、反应温度以及反应时间, 实现了对反应生成的铜纳米粒子形貌和结构的控制, 在金属纳米材料性能调节方面具有潜在的应用价值。

参考文献

- [1] Haes A J, Van Duyn R P. A Nanoscale Optical Biosensor: Sensitivity and Selectivity of an Approach Based on the Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy of Triangular Silver Nanoparticles[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**(35): 10596—10604
- [2] 满石清, 肖桂娜 帽状铜纳米粒子的制备及表面增强拉曼散射活性研究[J]. *无机化学学报*, 2009, **25**(7): 1279—1283
- [3] 王连英, 纪小会, 张昕彤等 银纳米粒子在云母表面的二维组装及其表面增强拉曼效应[J]. *高等学校化学学报*, 2002, **23**(11): 2169—2171
- [4] Komameni S, Roy R, Li Q. H. Microwave-Hydrothermal Synthesis of Ceramic Powders[J]. *Materials Bull.*, 1992, **27**(12): 1393—1405
- [5] 李亚栋, 贺蕴普, 钱逸泰 银纳米粒子的制备及其表面特性研究[J]. *化学物理学报*, 1999, **12**(4): 465—467
- [6] Arnold G W, Marchi G De, Gonella F *et al* Formation of Nonlinear Optical Waveguides by Using Ion-exchange and Implantation Techniques[J]. *Nucl. Instr. and Meth. In Phys. Res. B.*, 1996, **116**(1-4): 507—510

Hydrothermal Synthesis and Structure Characterization of Copper Nanoparticles

WU Duo MAN Shi-Qing

(Department of Electronic Engineering, Key Laboratory of Optoelectronic Information and Sensing Technologies of Guangdong Higher Education Institutes, Jinan University, Guangzhou 510632, P. R. China)

Abstract Copper nanoparticles of different morphology and structure were prepared with hydrothermal method. The morphology, structure and optical properties of the nanoparticles were characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and UV-Vis absorption spectroscopy. The impact of reaction temperature and time, as well as the ratio of reaction, on the samples' morphology and structure were discussed.

Key words Copper; Nanoparticle; Hydrothermal Method