

水浴法制备蝴蝶状微结构的 CuO

姓名：刘升

学号：2014301040197

合作人：马文婕，钟俊美，王子延，刘 凯，向 虎

院系：武汉大学化学与分子科学学院

指导老师：张友祥

时间：2015/6/13

水浴法制备蝴蝶状微结构的 CuO

刘 升, 马文婕, 钟俊美, 王子延, 刘 凯, 向 虎

(武汉大学 化学与分子科学学院, 湖北 武汉 430027)

摘 要: 在此次实验“水浴法制备蝴蝶状微结构的 CuO”中, 以硝酸铜作为铜源, 六次甲基四胺作为有机碱, 去离子水作为溶剂, 通过简易的水浴加热控制合成了有三角纳米片组成的蝴蝶状微结构的 CuO。产品的主要用了 SEM 对产品的组成和形貌进行表征。结果表明, 使用不同浓度的六次甲基四胺溶液, 得到不同外貌的微结构的 CuO。随其浓度的增大, CuO 的形貌经历了飞鱼状, 蝴蝶状, 牡丹状的递变。

关键词: 氧化铜; 微结构; 晶体生长; 水浴技术

0 引 言

由于氧化铜是一个优异的 P 型半导体, 许多科学家都致力于有效控制合成有递变结构的氧化铜。

此次实验通过六甲基四胺作为有机碱, 通过其与硝酸铜反应生成的配合物在加热状态下不稳定, 分解释放出游离的铜离子。而六甲基四胺则水解产生大量的氢氧根, 从而产生氢氧化铜或者四羟基合铜离子。再令其分解产生梭状的氧化铜颗粒, 而为达到稳定的结构, 互相重叠产生各种微结构的 CuO。蝴蝶状微结构的 CuO 就是其中的一种。

1 实验基本步骤

1. 1. 制备蝴蝶状微结构的 CuO

将 6.3203g $C_6H_{12}N_4$ → 45mmol 溶解到 100mL 锥形瓶内的 50ml 去离子水中, 加入 10mL 0.1mol/L $Cu(NO_3)_2$ 溶液, 物质的量之比是 45。用磁力搅拌器搅拌 20min 后 80°C 热水浴 1h。收集产生的黑色粉末, 用去离子水洗涤几次, 再用无水乙醇洗涤几次。放入 50°C 烘箱中烘 6h。取 8.4g $C_6H_{12}N_4$ 到 100mL 烧杯中, 加蒸馏水 50mL, 用玻璃棒搅拌溶解后, 加入 10mL $Cu(NO_3)_2$ 溶液, 物质的量之比为 60。用磁力搅拌器搅拌 20min 后, 80°水浴 1h, 去离子水洗涤两次, 95%乙醇洗涤两次, 静置, 待黑色粉末沉下后, 普通过滤上层液, 加去离子水, 静置, 如此重复。

放入 80°烘箱中烘干 (约 1h), 收集粉末。

同班中做配比为 5、15、30、45.不同组同配比同学将产品放入同一收集袋中, 进行第二步实验。

1. 2. 表征

将收集起来的样品分别进行 XRD, SEM 两种不同的表征, 观测不同配比的几个组中微结构的 CuO 的组成和形貌。

2 结果和讨论

2. 1. 蝴蝶状微结构的 CuO 晶体的表征结果

从样品的 XRD 图 1 中看出, 样品为较高, 较纯的晶体结构的 CuO 晶体。

从样品的 SEM 结果的表征图可知这些样品主要是蝴蝶状的微结构 CuO 晶体, 从图 2(a)中可以近似看出蝴蝶状的 CuO 晶体, 从图 2(b)中可以看到一个较清晰的蝴蝶状的 CuO 晶体, 而且可以看出, 蝴蝶状 CuO 晶体是由一个一个三角形的微结构的 CuO 晶体组成。

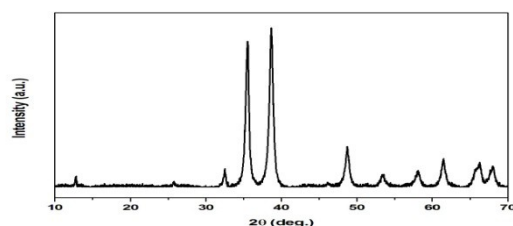


图 1 样品的 XRD 表征图

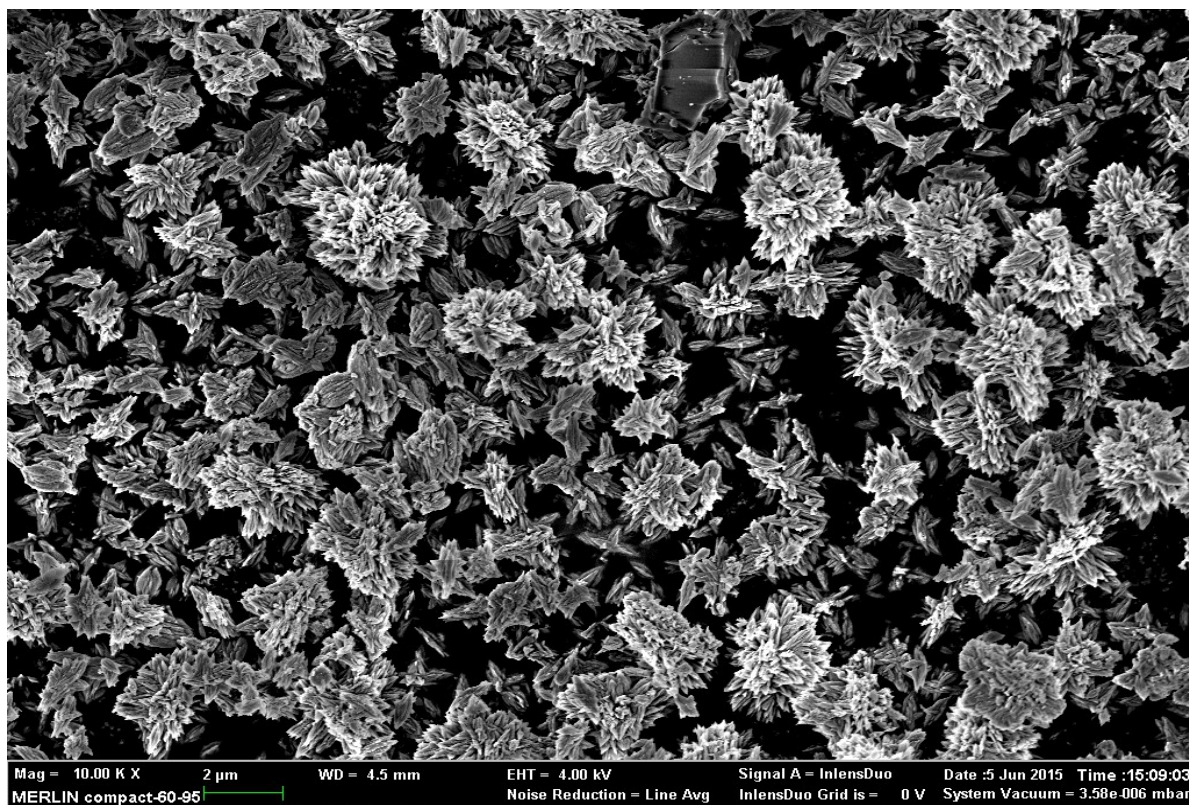


图 2(a) 蝴蝶状的微结构 CuO 晶体

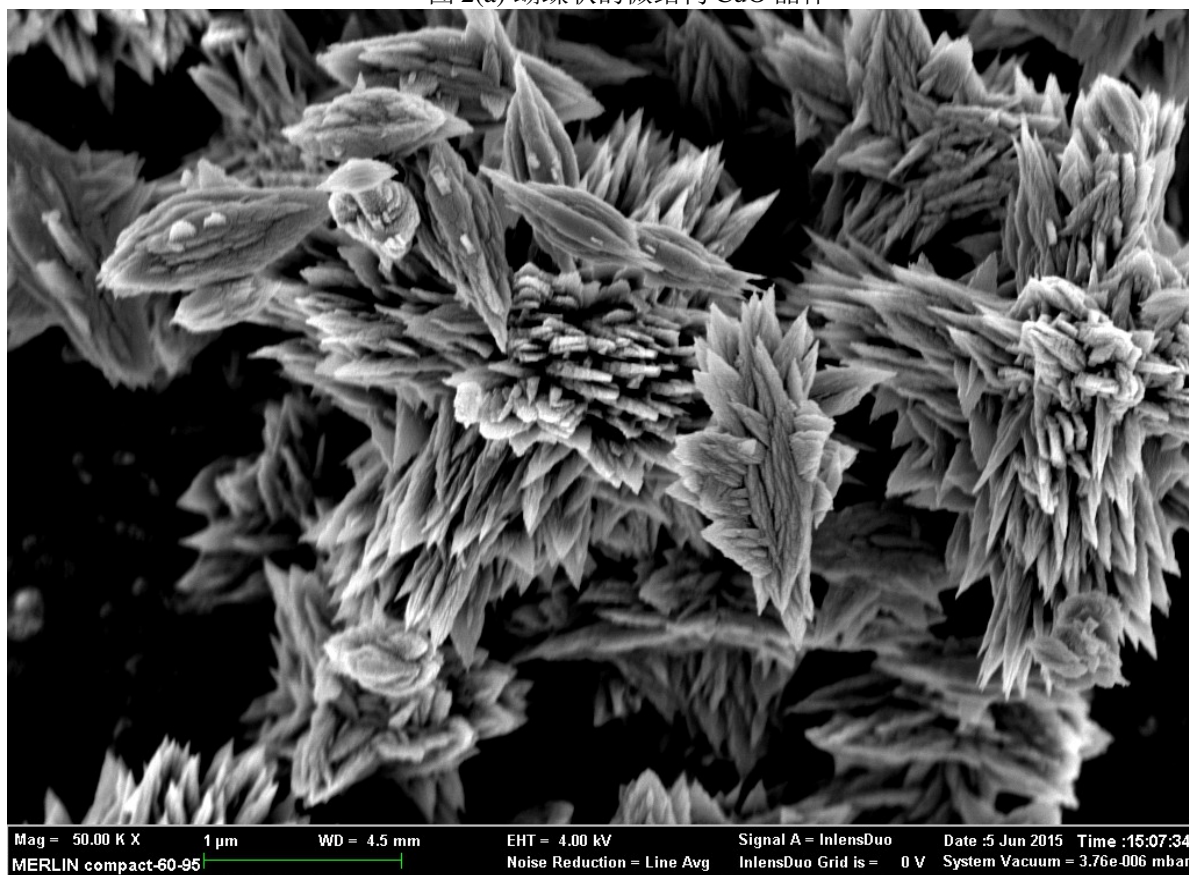


图 2(b) 蝴蝶状的微结构 CuO 晶体

2. 2. 微结构 CuO 的合成机理

1 微结构氧化铜的合成

1 合成铜的络合物 $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4)_2^{2+}$;

2 水浴加热的条件下, 使 $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4)_2^{2+}$ 分解释放出游离的 Cu^{2+} , 并且, 在加热的条件下, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ 水解放出大量的 OH^- ;

3 Cu^{2+} 和 OH^- 反应形成 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 或者 $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$;

4 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 或者 $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$ 失水分解产生微结构的 CuO 。

2 反应步骤

1 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4)_2^{2+}$;

2 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 + 6\text{H}_2\text{O} = 4\text{NH}_3 + 6\text{HCHO}$, $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$;

3 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^-$ (4OH^-) = $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ($\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$);

4 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ($\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$) = $\text{CuO} + \text{H}_2\text{O}$ ($\text{CuO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{OH}^-$)。

3 各种微结构的 CuO 的形成过程 (如图 3)

1 Cu^{2+} 与 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ 络合形成空间状的络合物巨分子, 它在加热过程中, 由于 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ 不稳定, Cu^{2+} 会被逐渐释放出来, 形成游离的 Cu^{2+} , 而由于 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ 分解会释放出 OH^- , 它会与 Cu^{2+} 反应生成 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 或者 $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$, 在加热的条件下, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 或者 $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$ 快速脱水形成 CuO 纳米颗粒。而由于立体网状的络合物巨分子的作用, 形成的 CuO 颗粒彼此分散, 此时产生的沉淀是一个均相沉淀, CuO 颗粒分散均匀, 而彼此相近的 CuO 颗粒彼此吸引形成三角形状的 CuO 薄片, 三角形状的 CuO 彼此结合, 形成棱形的微结构 CuO ;

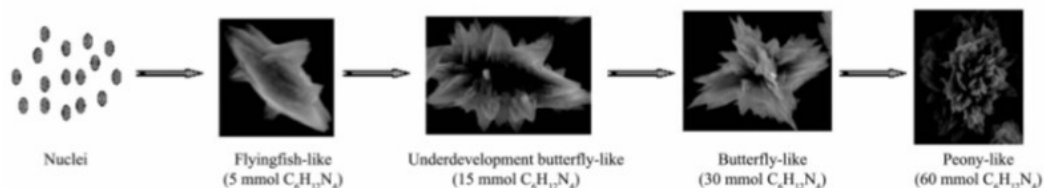
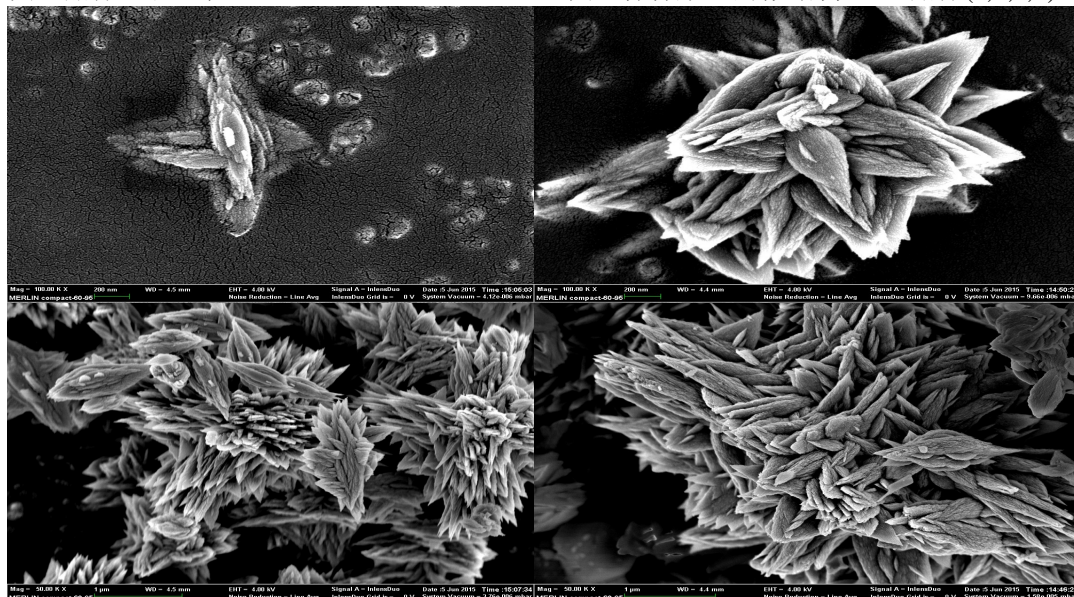


图 3 各种形态的微结构 CuO 晶体(a,b,c,d)

图 4 晶体生长过程



2 由于这些三角形薄片的尺寸都是非常小, 平均厚度为 15nm, 比表面积能是非常大的, 为减小这种比表面能, 三角形薄片彼此堆积在一起, 形成了飞鱼状的微结构 CuO (图 3(a));

3 飞鱼状的微结构 CuO 的外侧部分存在高活性位点, 三角形的微结构 CuO 就会靠近并与其结合, 形成一个充分发展的飞鱼状微结构的 CuO 晶体 (图 3(b)), 并且, 当 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ 的浓度增大的时候, 由

于有更多的 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 或者 $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$ 的形成，从而产生更多的 CuO 颗粒，在飞鱼状的微结构 CuO 发展时，不仅在外部，在里面，侧面都会有三角形状的微结构 CuO 结合，从而形成了更加完美的蝴蝶状的微结构 CuO 晶体（图 3(c)）；

4 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ 浓度的继续增大，导致产生的 $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$ 的量更加增大，在蝴蝶状的基础上，继续发展，产生了牡丹状的微结构 CuO 晶体（图 3(d)）。

3 结论

总的来说，虽然在此次实验中没有合成出完美的蝴蝶状的微结构 CuO 晶体，但蝴蝶状的微结构 CuO 晶体仍然清晰可见。实验证明：水浴法制备微结构 CuO 晶体是一个可行的，经济的，环保的方案，而我们就其微结构的成长原理进行了研究，发现其成长规律。对合成微结构的 CuO 晶体有一点的作用。

4 问题与讨论

4.1. 时间对反应的影响

实验中，各种浓度的 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ 的反应速率是不一样的，那么，更进一步，我们可以研究在不同浓度下的反应时间，通过实验结果，总结出规律，并提出实验机理，为以后可能进行的工业大规模生产提供理论基础；

4.2. 微结构的堆积原理

在此次实验机理的提出中，我们回避了两个基本问题：1 为什么他的 CuO 纳米颗粒会聚集形成三角形状的结晶，而不是其他形状的小结晶；2 为什么在形成牡丹状的微结构 CuO 晶体时，它的堆积方式是形成这种结构，而不是其他的结构。弄明白这两个基本问题对实验的进一步发展会很有帮助、

参考文献

【1】Hu Han -Mei(胡寒梅), Deng Chong-Hai(邓崇海), et al. Chinese J. Inorg.Chem. 2012,28:405-410

【2】武汉大学主编《分析化学》（第四版）高教出版社

【3】武汉大学，吉林大学，南开大学主编《无机化学》（第二版）高教出版社