

文章编号: 1004-0609(2006)02-0327-06

吐温和十二烷基硫酸钠作修饰剂对水热合成法 制备纳米铜的影响^①

张锡凤¹, 殷恒波¹, 程晓农², 陈康敏², 胡惠峰¹, 于 琪¹, 王爱丽¹

(1. 江苏大学 化学化工学院, 镇江 212013;

2. 江苏大学 材料科学与工程学院, 镇江 212013)

摘 要: 在一定温度下的水溶液中, 以硫酸铜为前驱体, 抗坏血酸(Vc)为还原剂, 加入适量修饰剂, 进行了粒径、形貌可控的纯铜纳米粒子的合成。通过 X 射线衍射分析(XRD)、透射电子显微镜观察(TEM)、选区电子衍射分析(SAED)和傅立叶红外光谱分析(FTIR)等手段对纳米铜进行了表征。制备过程中添加的修饰剂对铜粉颗粒的粒径大小、粒径分布、形貌和晶型结构的影响很大。分别探讨了单一修饰剂(吐温系列(Tween-20、Tween-40 和 Tween-80)和十二烷基硫酸钠(SDS))和复配修饰剂(SDS+ Tween-20、SDS+ Tween-40 和 SDS+ Tween-80)的影响作用, 并初步解释了修饰剂的作用机理, 将其归纳为静电效应和位阻效应。

关键词: 十二烷基硫酸钠; 纳米铜; 吐温; 水热合成法

中图分类号: TB 383; O 614. 121

文献标识码: A

Effects of Tweens and sodium dodecyl sulfate as modifiers on hydrothermal synthesis of nanocrystals copper

ZHANG Xī-fēng¹, YIN Hēng-bō¹, CHENG Xiǎo-nóng², CHEN Kāng-mín²,
HU Huī-fēng¹, YU Qí¹, WANG Ài-lǐ¹

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering,

Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China;

2. School of Material Science and Engineering,

Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

Abstract: Size and shape-controlled phase pure Cu nanoparticles were hydrothermally synthesized from copper sulfate pentahydrate with ascorbic acid as reductant and surfactants as modifiers at a low temperature in aqueous solution. The as-prepared Cu nanoparticles were characterized by means of transmission electron microscopy (TEM), selected area electron diffraction (SAED), powder X-ray diffraction (XRD) and Fourier transform infrared (FTIR). The presence of modifiers is crucial in the control of particle sizes, size distributions, and shapes. The modifying effects of single modifiers and their composites were investigated. The effects of the static electricity and steric barrier of the modifiers play an important role in the synthesis of Cu nanoparticles.

Key words: sodium dodecyl sulfate; nanocrystals copper; Tweens; hydrothermal synthesis

金属纳米粒子和本体相比具有特殊的物理化学性质, 使它们在光学、磁学、热学、电子、传感器和

催化方面具有更广阔的应用前景^[1]。当前金属纳米材料的研究热点主要集中在纳米微粒与纳米结构材

① 收稿日期: 2005-06-15; 修订日期: 2005-08-29

作者简介: 张锡凤(1972-), 女, 讲师, 博士研究生

通讯作者: 张锡凤, 博士研究生; 电话: 0511-8791525; E-mail: zhangxf_chzh@163.com

料的制备以及纳米复合材料的强化研究上,其基本内涵是以纳米颗粒、纳米丝以及纳米管为基本单元组成纳米结构体系^[2],因此获得超洁净、高品质、性质稳定的纳米颗粒,能对其形貌、粒度、结构进行控制是研究工作的关键。

纳米铜粉以其独特的性能应用在高效催化剂、导电浆料、高导电率、高比强度合金和固体润滑剂等方面^[3],近年来有关其制备、性能及应用的研究在国内外受到广泛的关注,具有重要的理论意义和实用价值。

目前,制备纳米铜粉的主要方法有:气相蒸发法^[4]、等离子体法^[5]、机械化学法^[6]、电解法^[7]、反相微乳液法^[8]、化学还原法^[9]、微波辐照合成法^[10]、超临界萃取法^[11]等,各有其特点。水热合成法因设备简单、反应条件温和、利于颗粒生长的控制、易于工业化等优点而备受重视,具有较大的发展前途。纳米粉粒具有表面原子配位不足、表面能极高、较活泼等特点,使之在制备过程中易团聚和氧化,因此需要添加分散剂或修饰剂来减少其团聚、控制其粒径和形貌并避免其氧化。使用较多的有聚酰亚胺^[12]、聚乙烯吡咯烷酮^[13]、聚氯乙烯^[14]、聚乙炔^[15]等聚电解质类物质,以及二己基乙基磺基丁二酸^[8]、二硫代磷酸二烷基酯^[16]、硫醇^[17]、溴化十六烷基三甲基胺^[9]等表面活性剂。常用的还原剂有水合肼、硼氢化钠、次磷酸盐、甲醛等,制备的母体浓度较低,通常在 0.01 mol/L 至 0.1 mol/L 之间,较低的产物浓度势必导致后续的产品分离、应用较难。抗坏血酸(Vc)^[18]作为一种低成本无毒的还原剂,其还原性温和,有利于控制粒径的大小及形貌。十二烷基硫酸钠(SDS)和吐温系列(Tween 20、Tween 40 和 Tween 80)分属于阴离子和非离子表面活性剂,是常见的环境友好型化学品。

本文作者在研究水热合成体系时,采用 Tween 系列和 SDS 单独或复配使用作为修饰剂,以抗坏血酸为还原剂,在低温、常压下还原浓度高达 0.5 mol/L 硫酸铜溶液,合成了不同粒径的高品质纯纳米铜粉,并研究了不同修饰剂单一修饰或复配修饰时对纳米铜粉粒径大小、分布及分散抗团聚能力的影响及其作用机理。

1 实验

本实验中所使用的抗坏血酸、硫酸铜、无水乙醇, Tween-20、Tween-40、Tween-80 和 SDS 等均

为分析纯试剂,蒸馏水作为溶剂。

1.1 纳米铜粉的制备

取适量的修饰剂,在搅拌下溶于 50 mL 水中,静置过滤,在滤液中加入一定量的 Vc,充分搅拌至完全溶解,制得还原剂-修饰剂预混体系。将该预混溶液加入 250 mL 三颈烧瓶中,放置在 80 ℃的水浴中,装上搅拌器、恒压滴液漏斗和回流装置,搅拌的条件下(300 r/min),以 50 滴/min 的速度滴入浓度为 0.5 mol/L 的硫酸铜溶液 50 mL,滴加完毕后,回流反应 2.5 h,得到褐红色纳米铜粉,纳米铜粉保留在原母液中待测。试样的具体制备条件如表 1 所列。

表 1 纳米铜的制备条件及实验结果

Table 1 Experiment conditions and results of Cu nanoparticles

No.	Modifier name and amount	Average particle size/ nm	Particle size distribution/ nm
R1	Tween 20, 6 mL	12.1	2~20
R2	Tween 40, 6 mL	8.0	5~12
R3	Tween 80, 6 mL	5.1	3~6
R4	SDS, 6 g	4.8	3~7
R5	SDS+ Tween 20, 4 g, 2 mL		
R6	SDS+ Tween 40, 4 g, 2 mL	8.9	5~15
R7	SDS+ Tween 80, 4 g, 2 mL	3.5	2~6

1.2 纳米铜粉的表征

将所制备的纳米铜粉离心分离,均匀涂布于玻璃片上,用 Rigaku, D-max 2200 型 X 射线粉末衍射仪(XRD)进行组成、晶型分析, Cu K α ($\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$)射线,石墨单色器,管电压 50 kV,管电流 100 mA,扫描速度为 5(°)/min。

将所制备的纳米铜粉用水稀释,并经超声波超声振荡 20 min,然后滴在喷有无定型石墨的铜网上,待晾干,用 Phillips TENCAI-12 型透射电子显微镜(TEM,加速电压为 100~120 kV)和选区电子衍射(SAED)观察粒子形貌、晶型、团聚状况及单个粒子的大小。从 TEM 图像中测量出至少 200 个以上粒子的直径来计算纳米铜的粒径分布,用加权平均法计算出平均粒径。

采用 KBr 压片技术,利用 Nicilet 公司的 TFI-360 型红外仪进行傅立叶红外(FTIR)分析,确定修饰剂在纳米铜粉合成中的作用规律。

2 结果与讨论

2.1 纳米铜粉的化学结构

图 1 所示为不同修饰剂作用下所制备的纳米铜粉的 X 射线衍射谱。从图中可以看出, 纳米铜粉在衍射角 (2θ) 为 43.297° 、 50.433° 和 74.130° 处显示出衍射强峰, 这些衍射峰分别归属于金属铜(fcc) 的 (111)、(200) 和 (220) 的晶面衍射。这些衍射峰很窄, 说明金属铜是晶态的。另外, 在图谱上除金属铜的衍射峰外没有其它物质的衍射峰出现, 说明这些修饰剂能够有效保护纳米铜粉不被氧化, 所制备的是高质量的纯铜粉末。

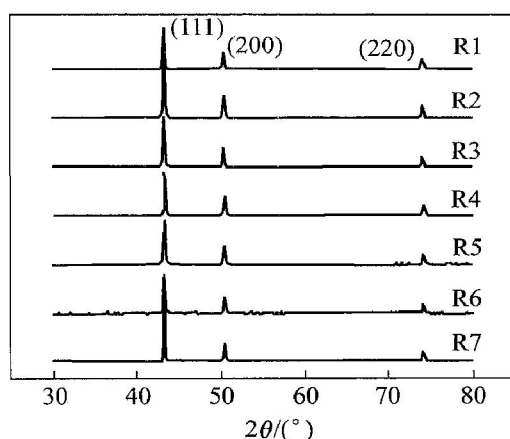


图 1 铜试样的 X 射线衍射谱

Fig. 1 XRD patterns for Cu samples prepared with different modifiers

R1—Tween-20; R2—Tween-40;

R3—Tween-80; R4—SDS;

R5—SDS+ Tween-20; R6—SDS+ Tween-40;

R7—SDS+ Tween-80 as modifiers

图 2(a) 所示为试样 R6 纳米铜粉的 SAED 图。从图中可看出, 样品的衍射谱线由 4 个衍射环组成, 由内向外分别对应 Cu (111)、(200) 和 (220) 晶面, 所形成的纳米铜粉为多晶结构。

2.2 单一修饰剂的影响

修饰剂的选择是制备粒径、形貌可控的高浓度纯金属纳米粒子的关键。表面活性剂作为修饰剂使用, 起到控制晶体生长与粒子分散的重要作用。为有效控制纳米铜粉的粒径大小和团聚状况, 在反应温度为 80°C 、 Cu^{2+} 浓度为 0.5 mol/L 、反应时间为 2.5 h 等条件下, 将 Tween-20、Tween-40、Tween-80、SDS 等修饰剂分别引入还原剂体系(见表 1)。

随着引入修饰剂种类的不同, 所制备的纳米铜粉的尺寸和团聚状况均可从 TEM 图像及粒径分布图中得以体现(见图 2 和图 3)。

由图 2 和图 3 可见, 以 Tween-20、Tween-40、Tween-80 和 SDS 为修饰剂所制备的样品 R1~R4 的粒径分布和平均粒径分别是 $2\sim 20\text{ nm}$ 、 12.1 nm 、 $5\sim 12\text{ nm}$ 、 8.0 nm 、 $3\sim 6\text{ nm}$ 、 5.1 nm 和 $3\sim 7\text{ nm}$ 、 4.8 nm 。由此可知, 在制备纳米铜粉时引入修饰剂后合成的纳米铜粉的粒径较小, 分散良好, 未见明显团聚现象。SDS 为修饰剂, 形成平均粒径较小且粒径分布较窄的纳米铜粉。不同型号的 Tween 修饰剂, 对所形成的纳米铜粉的平均粒径及粒径分布有明显不同的影响。从粒径分布变窄以及平均粒径变小的角度来看, Tween 系列修饰剂的影响大小程度为: Tween-80 > Tween-40 > Tween-20。

2.3 复配修饰剂的影响

在固定反应温度、反应浓度、反应时间等工艺条件下, 将 Tween-20、Tween-40、Tween-80 修饰剂分别与 SDS 复配引入还原剂体系(见表 1)。随着复配种类的不同, 所制备的纳米铜粉颗粒的尺寸和团聚状况体现在 TEM 图像及粒径分布图中(见图 2 和图 3)。Tween-40、Tween-80 与 SDS 复配后的样品 R6 与 R7 的粒径分布和平均粒径分别是 $5\sim 15\text{ nm}$ 、 8.9 nm 和 $2\sim 6\text{ nm}$ 、 3.5 nm 。

由图 2 可以看出, Tween-20 与 SDS 复配后 R5 试样形成的纳米铜粉出现了团聚现象, 为树枝式的链状结构, 远不如 Tween-20 和 SDS 单一修饰时的效果, 说明两者复配后降低了彼此的分散修饰作用, 未能有效阻止纳米铜粉的团聚。Tween-40 与 SDS 复配后所形成的纳米铜粉均为球形颗粒, 与单一 Tween-40 及单一 SDS 修饰的相比, 其粒子稍大, 粒径分布稍宽, 效果稍逊。Tween-80 与 SDS 复配后所形成的纳米铜粉为近似球形, 与单一 Tween-80 及单一 SDS 修饰的相比, 平均粒径下降, 并且粒径集中在 $2\sim 3\text{ nm}$ 之间, 说明两者复配后利于获得小粒径的纳米铜粉。

这表明 Tween 系列与 SDS 复配对纳米铜粉的晶体生长产生了协同效应。

2.4 修饰剂对纳米铜粉的作用机理

实验中用红外光谱分析了纳米铜粉制备过程中修饰剂特征峰的变化。图 4(a) 所示为分别对应于一定浓度的修饰剂 SDS 水溶液的谱图和分散了一定量的纯净纳米铜粉的 SDS 水溶液的谱图; 图 4(b)

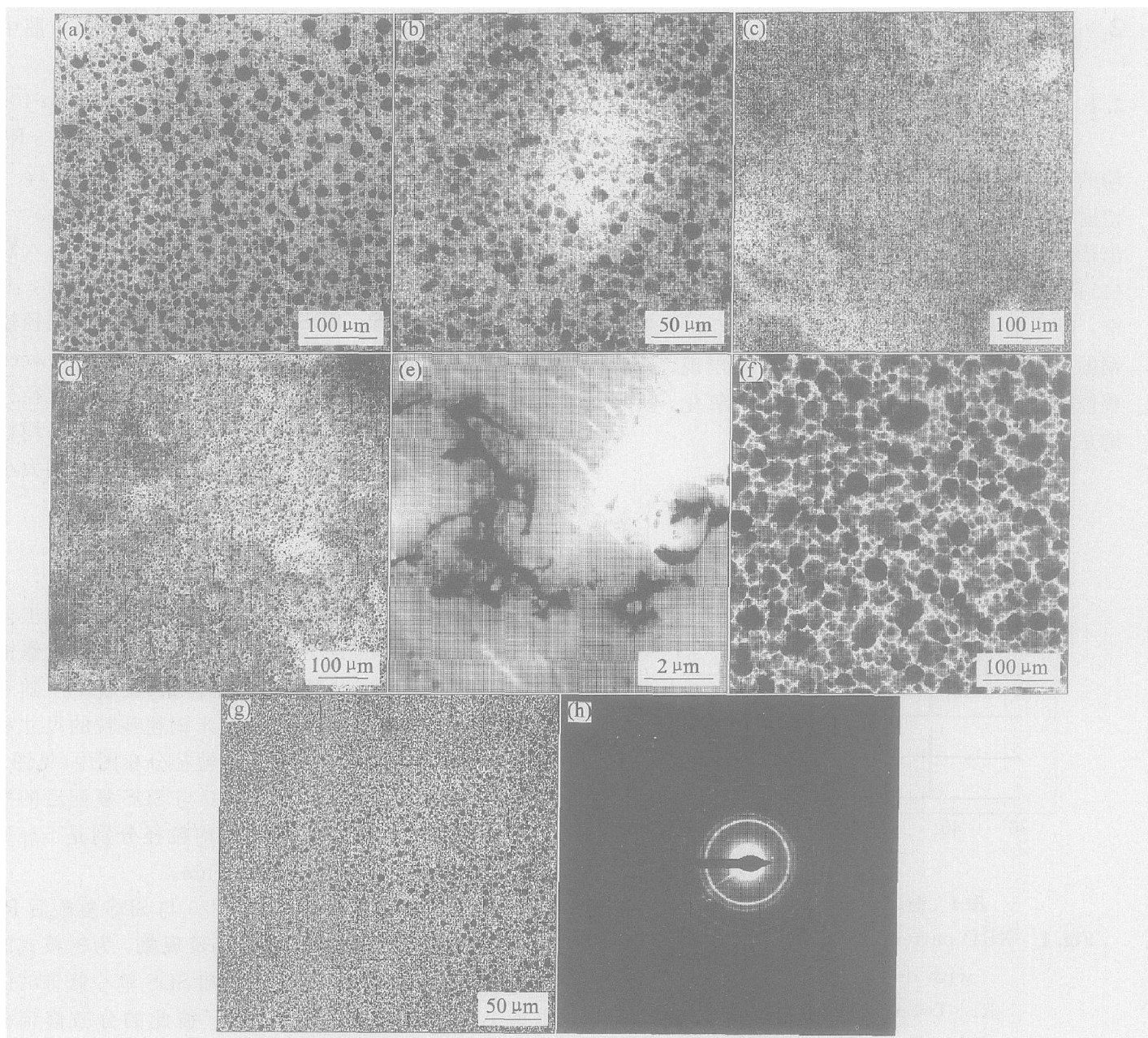


图 2 Cu 试样的 TEM 图和 Cu 试样 R6 的电子衍射图

Fig. 2 TEM images of Cu samples R1-R7 and SAED pattern of (660 mm-12-kV) Cu sample R6 with different modifiers

(a) —R1, Tween-20; (b) —R2, Tween-40; (c) —R3, Tween-80; (d) —R4, SDS;

(e) —R5, SDS+ Tween-20; (f) —R6, SDS+ Tween-40; (g) —R7, SDS+ Tween-80; (h) —SAED pattern of R6

所示为分别对应于一定浓度的修饰剂 Tween-80 水溶液的谱图和分散了一定量的纯净纳米铜粉的 SDS 水溶液的谱图。对图 4(a)、(b) 中的两条谱线分别进行比较可发现, 分散纳米铜后, 修饰剂因吸附结合纳米铜粉, 虽其特征峰仍出现, 但由于受纳米铜粉表面原子不足及高表面能的影响, 出现一定程度的漂移, 如 SDS 的硫酸盐型特征峰 $1\,066.87\text{ cm}^{-1}$ ($\text{S}=\text{O}$) 漂移至 $1\,013.75\text{ cm}^{-1}$, $1\,216.67\text{ cm}^{-1}$ (SO_3) 漂移至 $1\,208.84\text{ cm}^{-1}$, $1\,634.66\text{ cm}^{-1}$ 漂移至 $1\,626.52\text{ cm}^{-1}$, 烷基也出现了一定的漂移,

$2\,918.70\text{ cm}^{-1}$ ($\text{C}-\text{H}$) 漂移至 $2\,912.71\text{ cm}^{-1}$, $2\,850.50\text{ cm}^{-1}$ ($\text{C}-\text{H}$) 漂移至 $2\,846.41\text{ cm}^{-1}$; 再如 Tween-80 的聚氧乙烯链的特征峰 950.79 cm^{-1} ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$) 漂移至 947.19 cm^{-1} , 酯键吸收峰 $1\,252.78\text{ cm}^{-1}$ ($\text{C}-\text{O}$) 漂移至 $1\,249.75\text{ cm}^{-1}$, 但此处烷基的特征峰漂移不大, $2\,925.31\text{ cm}^{-1}$ ($\text{C}-\text{H}$) 无漂移, $1\,458.81\text{ cm}^{-1}$ ($\text{CH}_2\delta$) 漂移至 $1\,457.01\text{ cm}^{-1}$, $1\,351.39\text{ cm}^{-1}$ ($\text{C}-\text{C}\delta$) 漂移至 $1\,350.70\text{ cm}^{-1}$ 。这可说明修饰剂不是简单物理吸附在纳米铜粉上, 它们之间有较强的吸附作用, 修饰

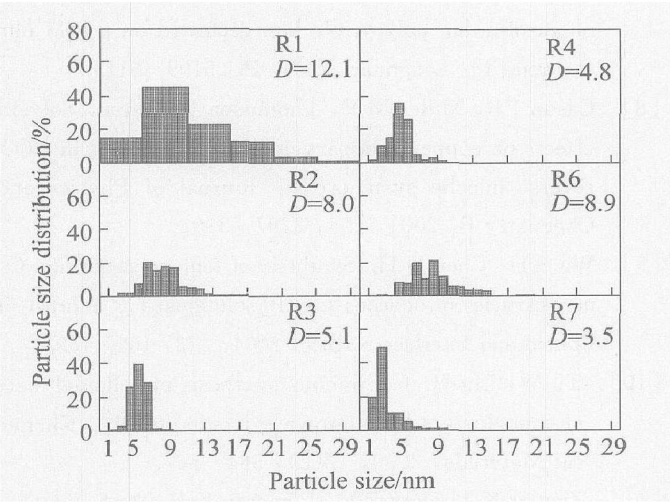


图 3 Cu 试样的粒径分布图和平均粒径

Fig. 3 Size distributions of Cu samples R1-R4, R6, R7 (*D* is average particle size, nm.)

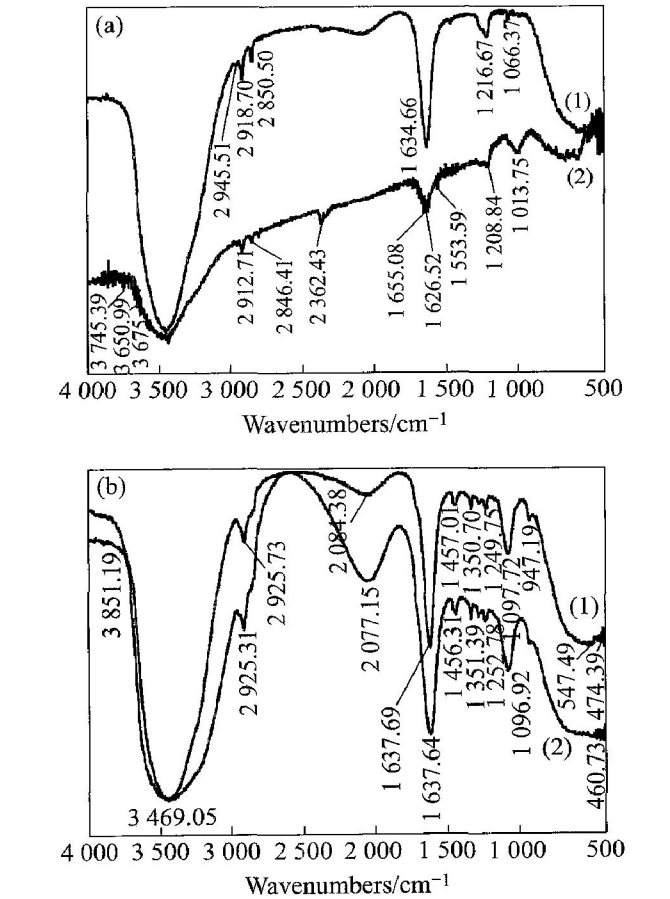


图 4 傅立叶红外谱图

Fig. 4 Fourier transform infrared absorption spectra

- (a) —(1) Tween-80 solution,
(2) Tween-80 solution dispersing Cu nanoparticles;
(b) —(1) SDS solution,
(2) SDS solution dispersing Cu nanoparticles

剂的 C—O—C, C—O, S=O 中的氧与纳米铜粉表面形成了桥氧键, 控制了纳米铜粉颗粒的生长。

下面分别对修饰剂特征峰的漂移及其作用机理进行探讨。对于 SDS, 由于 SDS 在水溶液中能够形成大量胶团, 并被溶液分割开来, 形成一个个网状溶液骨架结构, 疏水基 C—C 烷基被约束在胶团内部, 因而影响了烷基的振动频率, 使其特征峰发生红移。SDS 通过亲水基团磺酸基中的氧原子与纳米铜粉的表面原子配位, 留下疏水基团 C—C 烷基长链伸向四周, 将其表面包围, 并降低其表面活性, 抑制铜簇间的相互吸附作用, 利用空间位阻效应限制纳米铜粉粒径的增长, 可解决纳米颗粒易团聚的难题。正因为 SDS 的硫酸根基团与给电子的纳米铜粉吸附结合, 使得硫酸根的 S=O、SO₃ 的振动频率减小, 也发生红移现象。吸附了 SDS 的铜晶核表面就带有相同电荷, 具有双电子层产生排斥作用, 降低其表面能及表面活性, 利用静电效应使得反应后继生成的铜原子在晶核表面均匀生长, 易于得到粒径分布均匀的纳米颗粒, 从而解决了对纳米颗粒的分散修饰, 并可很好的抑制其氧化现象, 这可从本实验制备的纳米铜粉的 XRD 谱中未出现 CuO 或 Cu₂O 对应的峰得以证实。

Tween-80 为修饰剂时, 和 SDS 为修饰剂时的作用机理类似, 具有空间位阻效应和降低表面张力的作用, 从而限制了纳米铜的团聚并改善了颗粒的形貌。但因内壳为酯对应的碳氢链组成, 外壳由柔顺的聚氧乙烯链及与醚键原子结合的水构成, 没有静电效应, 并且胶团相对较疏松, 因而对碳氢链的振动影响不大。因聚氧乙烯链及醚键中的氧原子与纳米铜粉吸附结合, 给电子的纳米铜粉就影响到 Tween-80 聚氧乙烯链及醚键中的特征峰发生红移现象。Tween-20、Tween-40、Tween-80 的区别在于所携带的酯分别为单月桂酸酯、单棕榈酸酯和单油酸酯, 随 C—C 烷基长链逐渐增长, 疏水性增强, 空间位阻效应也显著增强, 更利于形成小粒径的粒子, 因此 Tween 系列中, 在粒径及粒径分布控制上 Tween-80 的作用更强。

SDS 是典型的阴离子表面活性剂, Tween 系列是常见的非离子表面活性剂, 在应用时经常复配使用。在本实验中, 由 TEM 图像及粒径分布图(见图 2 和图 3) 分析可知, Tween-20、Tween-40 与 SDS 复配后粒径增大, Tween-80 与 SDS 复配后粒径减小并且粒径分布集中, 因而复配使用后起主导作用的是 Tween 系列, 并且随 C—C 烷基长链的逐渐

增长, 所制备纳米铜的粒径明显减小, 粒径分布变窄。因而在制备纳米金属时, 表面活性剂的位阻效应对颗粒的分散修饰作用较强, 静电效应起辅助作用。

3 结论

1) 在 80 °C 下, 用硫酸铜为原料, 在 Vc 还原剂及 Tween-20、Tween-40、Tween-80 和 SDS 单独或复配作修饰剂的预混体系中进行反应, 可以得到不同粒径及粒径分布的纳米铜粉。

2) 不同的单一修饰剂对纳米铜粉的粒径及形貌的影响有较大的区别。SDS 和 Tween-80 效果较佳, 可分别合成出粒子较小且粒径分布较窄的纯纳米铜粉, 平均粒径及粒径分布分别为 4.8、3~7 nm 和 5.1、3~6 nm。

3) 修饰剂可复配使用。SDS 与 Tween-80 复配后得到粒子较小且粒径分布较窄的颗粒粒径及粒径分布为 3.5、2~6 nm。

4) 修饰剂对纳米铜粉的作用机理可归纳为空间位阻效应及静电效应, 前者为主导因素, 后者为辅助因素。

REFERENCES

[1] Dragieva I D, Stoyanov Z B, Klabunde K J. Synthesis of nanoparticles by borohydride reduction and their applications[J]. Scripta Mater, 2001, 44: 2187-2191.

[2] Edelstein A S, Murday J S, Rath B B. Challenges in nanomaterials design[J]. Progress in Materials Science, 1997, 42: 5-21.

[3] Rao R S, Walters A B, Vannice M A. Influence of Crystallite Size on Acetone Hydrogenation over Copper Catalysts[J]. Journal of Physics and Chemistry B, 2005, 109: 2086-2092.

[4] 黄钧声, 任山, 谢成文. 化学还原法制备纳米铜粉的研究[J]. 材料科学与工程, 2003, 21(1): 57-59. HUANG Jun-sheng, REN Shan, XIE Cheng-wen. Nanocrystalline powder copper prepared by reduction in aqueous solution[J]. Journal of Materials Science & Engineering, 2003, 21(1): 57-59.

[5] Bica I. Nanoparticle production by plasma[J]. Mater Sci Eng B, 1999, B68: 5-9.

[6] Ding J, Tsuzuki T, McCormick P G, et al. Ultrafine Cu particles prepared by mechanochemical process[J]. Journal of Alloys and Compounds, 1996, 234: L1-L3.

[7] Zhou X J, Harmer A J, Heine N F, et al. Parametric

study on electrochemical deposition of copper nanoparticles on an ultrathin polypyrrole film deposited on a gold film electrode[J]. Langmuir, 2004, 20: 5109-5113.

- [8] Cason J P, Miller M E, Thompson J B, et al. Solvent effects on copper nanoparticle growth behavior in AOT reverse micelle systems[J]. Journal of Physics and Chemistry B, 2001, 105: 2297-2302.
- [9] Wu S H, Chen D H. Synthesis of high concentration Cu nanoparticles in aqueous CTAB solutions[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2004, 273: 165-169.
- [10] Tu W, Liu H. Continuous synthesis of colloidal metal nanoclusters by microwave irradiation[J]. Chemical Materials, 2000, 12(2): 564-567.
- [11] Ziegler K J, Doty R C, Johnston K P, et al. Synthesis of organic monolayer-stabilized copper nanocrystals in supercritical water[J]. Journal of the American Chemical Society, 2001, 123: 7797-7803.
- [12] Shingo I, Kensuke A, Hidemi N, et al. Formation and growth of copper nanoparticles from ion-doped precursor polyimide layers[J]. Journal of Physics and Chemistry B, 2004, 108: 15599-15607.
- [13] Yen M Y, Chiu C W, Chen F R, et al. Convergent electron beam induced growth of copper nanostructures: evidence of the importance of a soft template[J]. Bulletin Materials Sciences, 2000, 23(3): 165-168.
- [14] 周全法, 蒋萍萍, 朱雯, 等. 抗氧化纳米铜粉的制备及表征[J]. 稀有金属材料与工程, 2004, 33(2): 179-182. ZHOU Quan-fa, JIANG Ping-ping, ZHU Wen, et al. Preparation and characterization of anti-oxidation copper nanopowders[J]. Journal of Rare Metal Materials and Engineering, 2004, 33(2): 179-182.
- [15] Qin y, Li H, Zhang Z K, et al. Symmetric and helical growth of polyacetylene fibers over a single copper crystal derived from copper tartrate decomposition[J]. Organic Letters, 2002, 4(15): 3123-3125.
- [16] Zhou J F, Yang J J, Zhang Z J, et al. Study on the structure and tribological properties of surface-modified Cu nanoparticles[J]. Materials Research Bulletin, 1999, 34(9): 1361-1367.
- [17] Chen S W, Sommers J M. Alkanethiolate-protected copper nanoparticles: spectroscopy, electrochemistry, and solid-state morphological evolution[J]. Journal of Physics and Chemistry B, 2001, 105: 8816-8820.
- [18] Hiroyuki O, Fred H, Chien M W. Synthesis of silver and copper nanoparticles in a water-in-supercritical carbon dioxide microemulsion[J]. Chemical Materials, 2001, 13: 4130-4135. (编辑 何学锋)