

# 两种多元醇水热条件下还原所得产物铜的形貌

陈庆春, 邓慧宇, 刘晓东

(东华理工学院材料科学与工程系, 江西 抚州 344000)

**摘要:** 借助 X 射线衍射和扫描电镜, 研究了 180 °C 水热条件下, 以  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{NaOH}$  为原料, 当  $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{OH}^-]$  为 1:4 时, 分别添加不同质量的两种多元醇 D-山梨醇和核糖醇时还原产物铜的形貌. 结果表明, 在两种质量下, 添加不同多元醇的产物有很明显的区别, 添加 D-山梨醇所得产物为叶形, 添加核糖醇所得产物大多为表面粗糙的八面体. 其机理是, 当  $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{OH}^-]$  为 1:4 时, D-山梨醇不仅作还原剂, 而且可能与  $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$  配位作导向剂决定晶体生长, 而核糖醇仅作为还原剂.

**关键词:** 水热还原; D-山梨醇; 核糖醇; 铜; 形貌

**中图分类号:** TG1      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1009-606X(2005)05-0532-03

## 1 前言

水热合成是一种理想的晶体生长方法<sup>[1]</sup>, 可用来制备金属或金属氧化物粉体, 得到的粉体具有良好的结晶性和分散性等性质. 最近几年, Sun 等<sup>[2]</sup>发现溶液中的银、铜离子可在一些纳米线基体表面被还原, Choi 等<sup>[3]</sup>也发现金属离子在碳纳米管的管壁上被还原, Li 等<sup>[4]</sup>利用锌纳米线在含铜离子的溶液中合成了金属铜的纳米结构, Chen 等<sup>[5]</sup>在水热条件下合成了六方柱状的  $\text{Cu}_2\text{O}$  晶须. Prabhakar 等<sup>[6]</sup>进行了葡糖氧化酶与铜的氧化还原理论, 余颖等<sup>[7]</sup>总结的制备纳米氧化亚铜粉末、薄膜等的一种方法是利用多元醇作还原剂, Kinrade 等<sup>[8]</sup>通过添加一类脂肪族多元醇, 在水溶液中形成稳定的五配位和六配位的硅酸根阴离子. 这类多元醇最少含 4 个羟基, 其中不是末端相邻的 2 个羟基必须分列在链的两侧, 如 D-山梨醇、木糖醇等, 而核糖醇不属于此类.

为考察两种具有不同结构的脂肪族多元醇对水热条件下还原产物的影响, 本研究借助 X 射线衍射和扫描电镜, 在 180 °C 水热条件下, 以  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{NaOH}$  为原料, 当  $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{OH}^-]$  为 1:4 时, 分别添加不同质量的两种多元醇 D-山梨醇和核糖醇, 研究还原产物的形貌.

## 2 实验

### 2.1 实验方法

称取 0.625 g  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich, 98%) 和 0.400 g  $\text{NaOH}$  (Aldrich, 97%) 溶于 20 mL 去离子水中, 按实验要求分别加入 0.100 或 0.225 g D-山梨醇 (Aldrich, 97%) 或核糖醇, 磁力搅拌 20~30 min, 将所得溶液移入 50 mL 聚四氟乙烯反应釜中, 密封后置于 180 °C 温度下 18 h.

取出冷却至室温后过滤洗涤得到固体产物, 80 °C 烘箱干燥.

### 2.2 产物表征

所得产物采用 Philips 3710 衍射仪进行 X 射线衍射确定晶体形态, JEOL5900 扫描电镜观察形貌.

## 3 结果与讨论

### 3.1 还原产物的 X 射线衍射分析

几种还原产物的 X 射线衍射图谱如图 1 所示, 说明几种条件下所得产物都是铜, 且不含杂质.

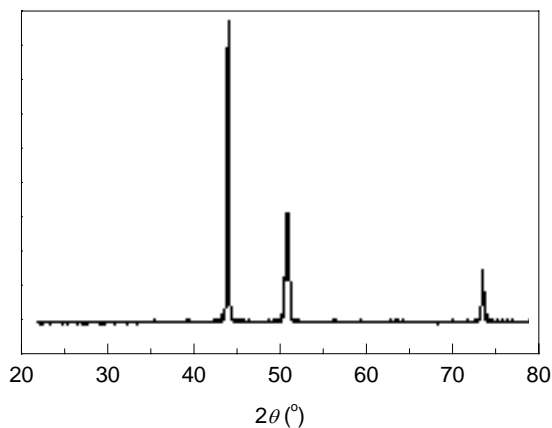
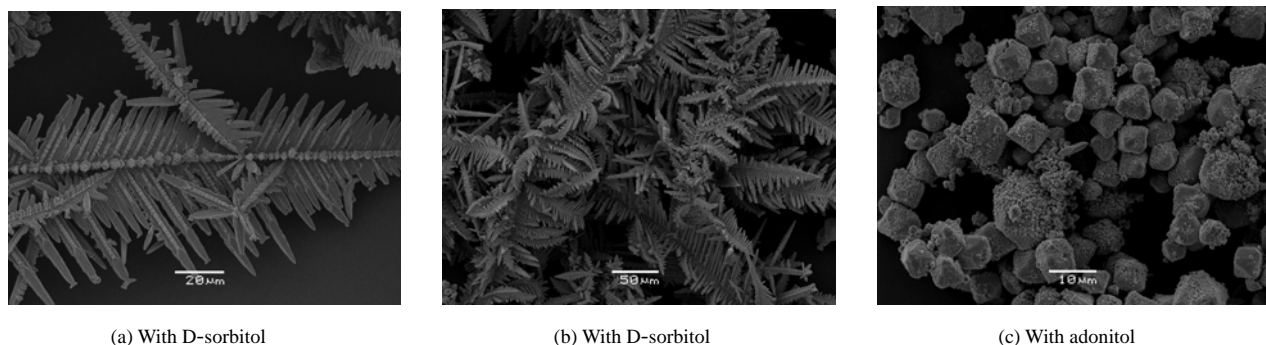


图1 还原产物的 XRD 图  
Fig.1 XRD pattern of the reduced products

### 3.2 还原产物形貌

图 2, 3 是在相同的  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{NaOH}$  量下, 分别添加 0.100 或 0.225 g D-山梨醇和核糖醇时所得产物的形貌. 从图可看出, 添加 D-山梨醇的产物为叶状铜, 而添加核糖醇所得产物多为八面体或球形, 表面粗糙.



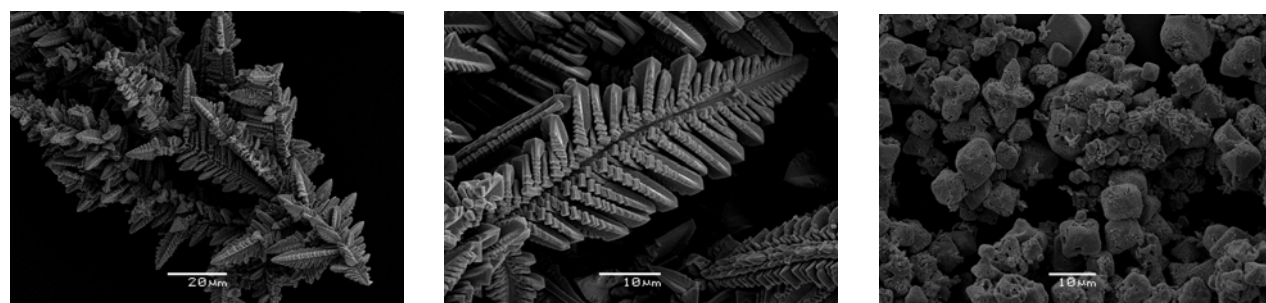
(a) With D-sorbitol

(b) With D-sorbitol

(c) With adonitol

图 2 添加 0.100 g 不同醇时产物的 SEM 图

Fig.2 SEM images of reduced products with 0.100 g different polyols



(a) With D-sorbitol

(b) With D-sorbitol

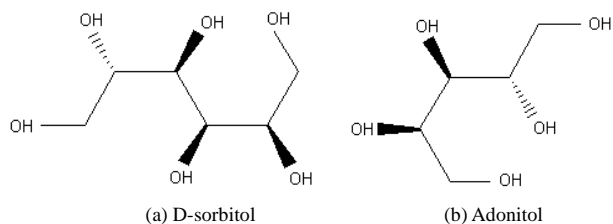
(c) With adonitol

图 3 添加 0.225 g 不同醇时产物的 SEM 图

Fig.3 SEM images of reduced products with 0.225 g different polyols

### 3.3 讨论

从 X 射线衍射和扫描电镜表征可以看出, 尽管在同样条件下所得产物都是铜, 但添加同样质量不同种类的醇所得产物的形貌各异. 实际上, 添加核糖醇的产物形貌为八面体, 这主要是因为还原反应首先生成八面体的氧化亚铜单晶, 随着进一步被还原, 八面体逐渐变得表面粗糙甚至接近于球形. 而添加 D-山梨醇的还原产物为更小晶粒组成的叶状铜, 在一定程度上表现为有序, 有可能 D-山梨醇不仅作还原剂, 而且可能与  $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$  配位作导向剂决定晶体生长. 两种醇的不同表现是由它们的结构决定的, 如图 4 所示. 在 D-山梨醇的结构中, 第 3 和第 4 个羟基分列在链的两侧, 也就是 Kinrade 等<sup>[8]</sup>提到的可与硅配位的结构, 本研究认为它也有可能可能与  $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$  配位作导向剂而决定晶体生长. 但



(a) D-sorbitol

(b) Adonitol

图 4 D-山梨醇和核糖醇的分子在晶体中的构象

Fig.4 Structures of D-sorbitol and adonitol

核糖醇不存在这种结构, 只能作还原剂而不能决定晶体生长.

## 4 结论

研究了 180 °C 水热条件下, 以  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  和 NaOH 为原料, 当  $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{OH}^-]$  为 1:4 时, 分别添加不同质量的 D-山梨醇和核糖醇时还原产物的晶体状态和形貌.

(1) 粉末 X 射线衍射表明, 所得产物都为铜, 不含杂质.

(2) 在两种质量下扫描电镜观察到添加不同多元醇的产物形貌有很明显的区别, 添加 D-山梨醇所得产物为叶形, 而添加核糖醇时所得产物大多为表面粗糙的八面体.

(3) 对晶体形成机理的讨论认为, 两种醇的不同结构决定了晶体的形貌, 当  $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{OH}^-]$  为 1:4 时, D-山梨醇不仅作还原剂, 而且可能与  $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$  配位作导向剂决定晶体生长, 而核糖醇仅作为还原剂.

实验结果可为制备特殊形貌的新材料提供借鉴.

### 参考文献:

- [1] Byrappa K, Yoshimura M. Handbook of Hydrothermal Technology—Technology for Crystal Growth and Materials Processing [M]. Toronto: William Andrew Publishing, 2001. 531–535.

- [2] Sun X H, Sammynaiken R, Naftel S J, et al. Ag Nanostructures on a Silicon Nanowire Template: Preparation and X-ray Absorption Fine Structure Study at the Si K-edge and Ag L<sub>3,2</sub>-edge [J]. Chem. Mater., 2002, 14: 2519–2526.
- [3] Choi H C, Shim M, Bangsaruntip S, et al. Spontaneous Reduction of Metal Ions on the Sidewalls of Carbon Nanotubes [J]. J. Am. Chem. Soc., 2002, 124: 9058–9059.
- [4] Li Q, Wang C. Cu Nanostructures Formed via Redox Reaction of Zn Nanowire and Cu<sup>2+</sup> Containing Solutions [J]. Chem. Phys. Lett., 2003, 375: 525–531.
- [5] Chen Z, Shi E, Zheng Y, et al. Growth of Hex-pod-like Cu<sub>2</sub>O Whisker under Hydrothermal Conditions [J]. J. Cryst. Growth, 2003, 249: 294–300.
- [6] Prabhakar R, Siegbahn P, Minaev B. A Theoretical Study of the Dioxygen Activation by Glucose Oxidase and Copper Amine Oxidase [J]. Biochim. Biophys. Acta, 2003, 1647: 173–178.
- [7] 余颖, 杜飞鹏. 纳米氧化亚铜的制备方法研究 [J]. 化学通报, 2004, 67(21): 1–6.
- [8] Kinrade S D, Del Nin J W, Schach A S, et al. Stable Five- and Six-coordinated Silicate Anions in Aqueous Solution [J]. Science, 1999, 285: 1542–1545.

## Morphologies of Cu Reduced by Two Kinds of Polyols under Hydrothermal Conditions

CHEN Qing-chun, DENG Hui-yu, LIU Xiao-dong

(Department of Materials Science and Engineering, East China Institute of Technology, Fuzhou, Jiangxi 344000, China)

**Abstract:** Via characterization of XRD and SEM, the morphologies of Cu reduced by two kinds of polyols with different additions, D-sorbitol and adonitol, under 180 °C hydrothermal conditions were demonstrated, when CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O and NaOH were taken as main sources and the ratio of [Cu<sup>2+</sup>]/[OH<sup>-</sup>] was 1:4. The results show that the reduced products are obviously different with addition of different polyols at both 0.100 g and 0.255 g weights. The reduced products are leaf-like Cu with addition of D-sorbitol and octahedrons with addition of adonitol, respectively. The mechanism is that the D-sorbitol is not only reductive, but also plays as an orientation cooperating with [Cu(OH)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> to decide the crystal growth, while the adonitol is only as reductive, when the ratio of [Cu<sup>2+</sup>]/[OH<sup>-</sup>] is 1:4.

**Key words:** hydrothermal reduction; D-sorbitol; adonitol; Cu; morphology