



亚微米级花状氧化铜粉体的制备及其气敏性能

陈 诚¹, 姚晓婷¹, 朱永恒¹, 朱志刚¹, 朱海翔^{1,2}, 王艳香²

(1. 上海第二工业大学 城市建设与环境工程学院, 上海 201209;

2. 景德镇陶瓷学院 材料科学与工程学院, 江西 景德镇 333001)

摘要:以硝酸铜为铜源,六亚甲基胺为碱源,采用水浴加热法合成牡丹花状亚微米级氧化铜颗粒;采用扫描电镜对产物的组成和形貌进行表征;通过静态配气法对产物气敏性能进行研究。结果表明:所得氧化铜颗粒由三角片状微结构组成,随着六亚甲基胺用量的增加,其形貌经历了纺锤状—蝴蝶状—牡丹状的递变;花状氧化铜颗粒对硫化氢气体具有较高的灵敏度。

关键词:氧化铜;微结构;形貌控制;气敏性能

中图分类号:TB383 文献标志码:A

文章编号:1008-5548(2014)04-0017-04

Preparation and Gas Sensing Property of Peony-like Submicrometer Cupric Oxide Particles

CHEN Cheng¹, YAO Xiaoting¹, ZHU Yongheng¹, ZHU Zhigang¹, ZHU Haixiang^{1,2}, WANG Yanxiang²

(1. School of Urban Development and Environmental Engineering, Shanghai Second Polytechnic University, Shanghai 201209, China;

2. School of Materials Science and Engineering,

Jingdezhen Ceramic Institute, Jingdezhen 333001, China)

Abstract: Peony-like submicrometer cupric oxide particles were synthesized by the water bath heating method using copper nitrate as copper source and methenamine as alkali source. The size and morphology of the as-prepared products were characterized by scanning electron microscopy. The gas sensing property of the product were measured by the stationary state gas distribution method. The results indicate that the cupric oxide particles are composed of microstructured triangular nanosheets. The morphology of the cupric oxide particles alters from spindle-like, via

butterfly-like, to peony-like microstructure as the concentration of methenamine increases. The cupric oxide particles have better response to hydrogen sulfide.

Key words: cupric oxide; microstructure; shape control; gas-sensing property

近年来,过渡金属及其氧化物超细颗粒在催化、超导、传感、磁存储等领域有广泛应用^[1-2]。其中,氧化铜作为窄带隙(禁带宽度 E_g 为 1.2 eV)P 型半导体材料,因其优良特性而成为研究热点^[3-4]。常见的氧化铜微结构包括纳米线、纳米带、纳米棒、纳米球等^[5-8],常用制备方法有固相合成法、络合沉淀法和沉淀转化法等^[9]。利用水浴法一步制备氧化铜超细颗粒,其工艺简单且操作简便,所得产物不仅纯度高、单分散性好,而且不需要高温灼烧后处理,易于量产^[7]。本文中采用水浴法制备单分散性亚微米级氧化铜颗粒,考察六亚甲基胺用量对产物形貌的影响,并对其气敏性能进行测试,研究其对硫化氢气体灵敏度和响应、恢复时间。

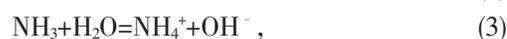
1 实验

1.1 试剂与原料

主要试剂与原料包括:六亚甲基胺($C_6H_{12}N_4$)、硝酸铜($Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$)、松油醇,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;实验用水均为超纯水,电阻率为 $18.2 M\Omega \cdot cm$ 。

1.2 氧化铜制备

将 63.021 g 六亚甲基胺和 200 mL 超纯水加入玻璃烧杯中,再加入预先配制好的 100 mL 硝酸铜的浓度为 0.1 mol/L 的溶液;将装有混合溶液的玻璃烧杯置于磁力搅拌器上,搅拌 30 min 后再用 50~80 °C 水浴加热 1~3 h;将所得黑色悬浮液用无水乙醇和超纯水反复洗涤数次后,置于 50 °C 真空烘箱中干燥 6 h。整个反应过程可由如下方程表示:

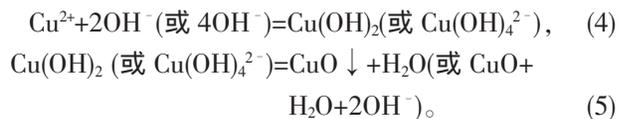


收稿日期:2013-12-24。

基金项目:上海高校特聘教授(东方学者)岗位支持计划;上海市科委基础研究重点项目,编号:13NM1401300;教育部留学回国人员科研启动基金;上海高校青年教师培养资助计划,编号:ZZEGD12001;上海第二工业大学校科研启动基金,编号:EGD13XQD14;上海第二工业大学校级重点学科(第四期)建设,材料学,编号:XXKPY1302。

第一作者简介:陈诚(1983—),男,博士,讲师,研究方向为功能化纳米材料制备与性能。E-mail:chencheng@sspu.edu.cn。

通信作者简介:朱志刚(1977—),男,教授,研究方向为智能传感材料与器件。E-mail:zgzh@sspu.edu.cn。



1.3 气敏元件制作

将少量氧化铜粉末放入玛瑙研钵中研磨均匀后滴入少量松油醇,调成糊状后均匀涂到带 Pt 引脚的陶瓷管表面,干燥后置于马弗炉中于 600 °C 煅烧 1 h。将覆有气敏薄膜的陶瓷管焊接在底座上,经 300 °C 老化 24 h 后,得到用于气敏测试的氧化铜气敏元件。

1.4 测试与表征

采用扫描电子显微镜(S-4800 型,日本 Hitachi 公司,加速电压为 5.0 kV)对样品的尺寸和形貌进行分析。采用 X 射线粉末衍射仪(D8-Advance 型,德国 Bruker 公司)测试样品结构,扫描区间为 20~80°。采用静态配气法,配制二氧化氮、苯、氮气、甲醛、乙醇、甲醇、丙酮和硫化氢(体积分数均为 0.01%)等气样,采用 HW-30A 型气敏性能测试系统对气敏元件进行性能测试。气敏元件的灵敏度 S 以元件在清洁空气中电阻值 R_a 与检测气体中的电阻值 R_g 之比表示,即 $S=R_a/R_g$, S 值越大则气敏元件的灵敏度越高。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

图 1 为水浴法制备氧化铜样品的 X 射线衍射(XRD)谱图。可以看出,在衍射角 2θ 值为 36.065、39.202 和 49.280° 处分别出现了氧化铜(JCPDS 48-1548)、(111)、(002)、(-202)晶面特征峰,其中以(111)和(002)晶面的峰强度高而且峰宽窄,说明其结晶度好、晶粒小。此外,在谱图中没有其他衍射峰,说明制备的产物纯度较高。

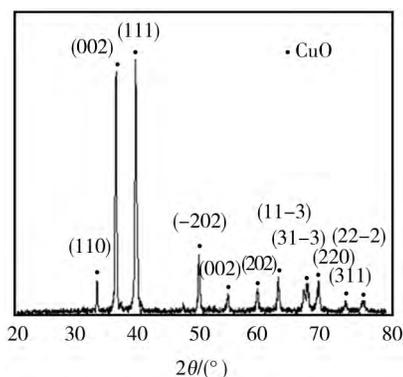
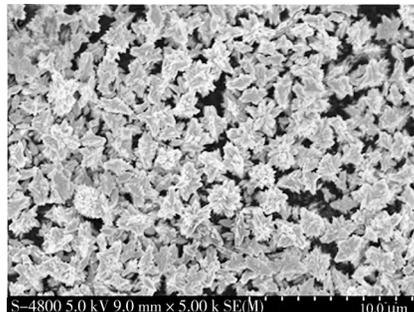


图 1 氧化铜样品的 X 射线衍射谱图
Fig. 1 XRD pattern of CuO sample

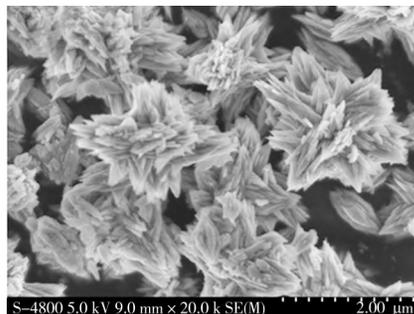
2.2 结构分析

将干燥后的氧化铜粉末在扫描电镜(SEM)下观察,结果如图 2 所示。由图 2(a)可知,当六亚甲基四胺与硝酸铜的物质的量比为 30:1 时,氧化铜颗粒形貌较

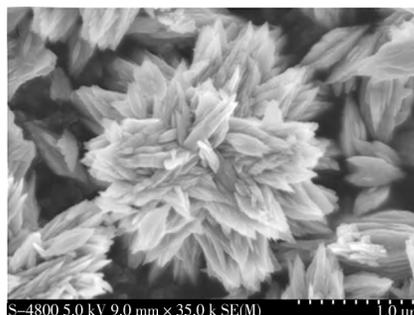
一致且分散性良好,颗粒粒径为 2~3 μm;由图 2(b)可知,每个三维氧化铜颗粒都由三角片状的微结构组成;由图 2(c),可知,颗粒呈牡丹花状,由母体呈发散状生长,每个分枝为三角片状结构,末端呈针状^[8]。



(a) 放大倍数 5 000



(b) 放大倍数 20 000



(c) 放大倍数 35 000

图 2 牡丹花状氧化铜颗粒的扫描电镜图像

Fig. 2 SEM images of peony-like CuO particles

图 3 为六亚甲基四胺与硝酸铜物质的量比不同时所得氧化铜颗粒的 SEM 图像。可以看出,当六亚甲基四胺与硝酸铜物质的量比为 5:1 时(图 3(a)),颗粒呈纺锤状;当物质的量比为 15:1 时(图 3(b)),颗粒呈多刺的蝴蝶状;进而物质的量比为 45:1 时(图 3(c)),颗粒则呈半绽放的牡丹状;当物质的量比为 60:1 时(图 3(d)),颗粒则呈牡丹状。

2.3 气敏性能

将氧化铜粉末制成气敏元件后,测试其对一系列气体的响应灵敏度,结果如图 4 所示。可以看出,在相同工作环境下,气敏元件显示出对硫化氢气体有较高的灵敏度。

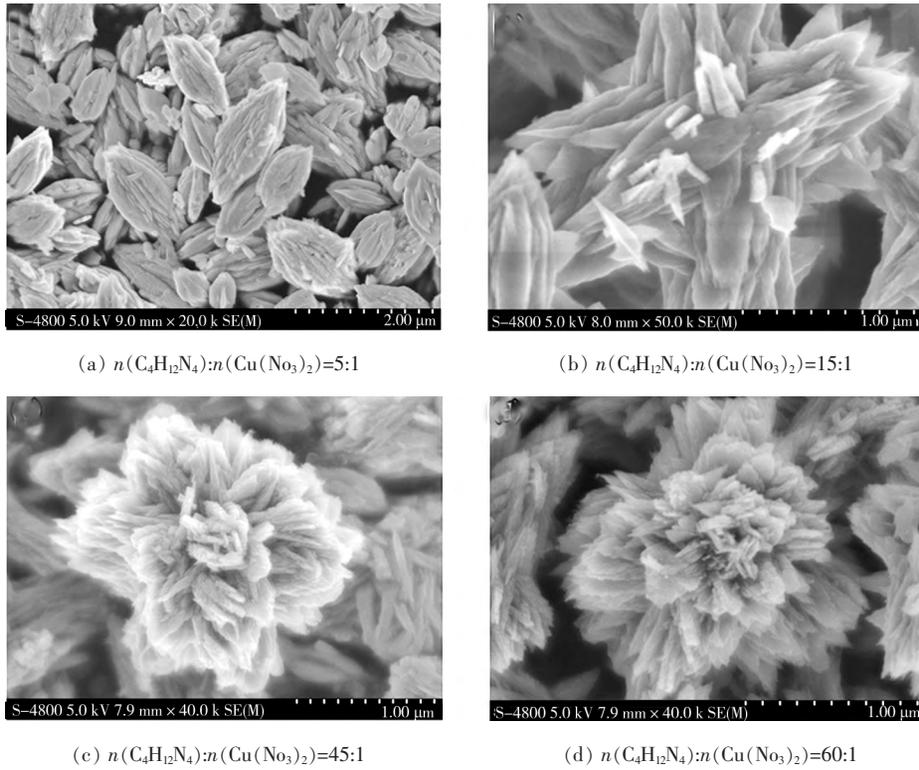


图 3 六亚甲基四胺与硝酸铜物质的量比不同时所得氧化铜颗粒的扫描电镜图像

Fig. 3 SEM images of CuO particles prepared with different amount of substance ratios of C₄H₁₂N₄ and Cu(NO₃)₂

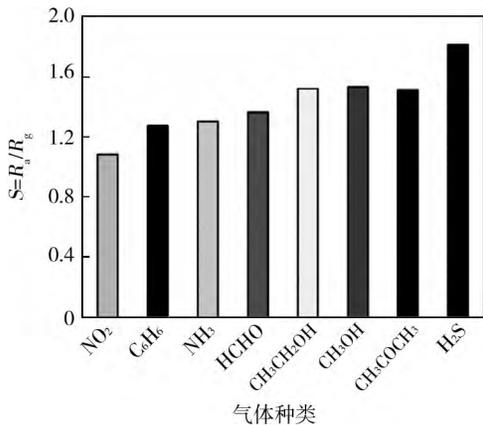


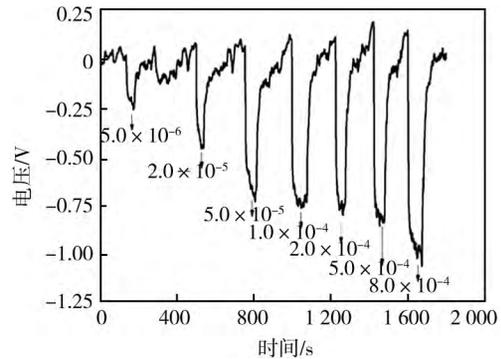
图 4 氧化铜气敏元件对不同气体的响应灵敏度

Fig. 4 Sensitivity of CuO gas sensor to different gases

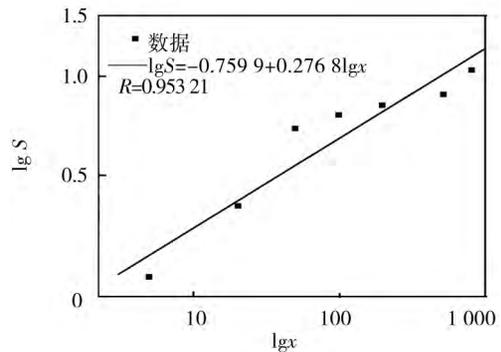
针对硫化氢气体的气敏测试结果如图 5 所示。由图 5(a)可知,在体积分数为 5×10^{-6} 时即可响应,响应时间和恢复时间分别为 15、30 s。由图 5(b)可知,随着硫化氢浓度的增大,气敏元件的灵敏度提高。经线性拟合可得,在测试浓度范围内,元件灵敏度 S 与气体体积分数 x 的关系为 $\lg S = -0.759 9 + 0.276 8 \lg x$, 相关系数 $R = 0.953 21$, 表明 $\lg S$ 与 $\lg x$ 呈较好的线性关系。

3 结论

采用低温水浴合成法,以硝酸铜为铜源,六亚甲基四胺为沉淀剂,制备了 2~3 μm 亚微米级氧化铜粉体。微观形貌表征结果表明,所得氧化铜颗粒由三角形片状微结构组成,随着六亚甲基四胺用量的增加,颗



(a) 响应曲线



(b) 灵敏度拟合曲线

图 5 气敏元件对不同浓度硫化氢气体的响应曲线及灵敏度拟合曲线
Fig. 5 Response curve and sensitivity fit curve of sensitivity of CuO sensors exposed to H₂S with different concentrations

粒形貌经历了纺锤状—蝴蝶状—牡丹状的递变。

(下转第 27 页)

继续静置,从样品管底部 3 mm 以上(3 mm 以下是垫片)反射光逐渐增强的区域为沉淀区,清液区和沉淀区之间为中间区。图 10 所示为亚微米级 α -氧化铝粉体的质量浓度为 2.5 g/L 时的悬浮稳定性。可以看出, α -氧化铝粉体经超声波分散后,样品管上部透射光加强,底部反射光加强,说明样品在沉降;样品管中间区以下部分的反射光强度和透射光强度变化不大,说明样品在开始时沉降较快;沉降一段时间后,由于粒子间的相互干扰,因此颗粒沉降较慢。由此可知,亚微米级 α -氧化铝的悬浮性能较好,分散性良好,而且具有很强的重现性。

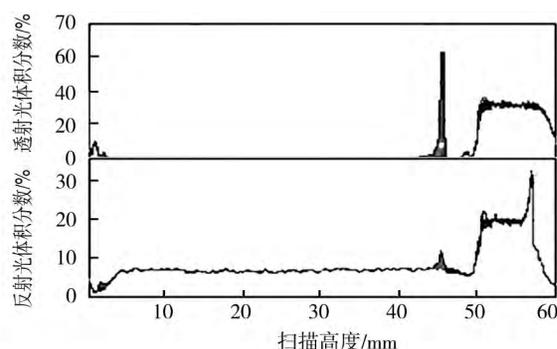


图 10 亚微米级 α -氧化铝粉体的质量浓度为 2.5 g/L 时的悬浮稳定性

Fig. 10 Stability of submicron alumina powders with mass concentration of 2.5 g/L

3 结论

以工业氢氧化铝为原料,经过一段焙烧后进行

有机酸洗,加入晶体生长抑制剂、助烧剂等外加剂并混合均匀后,进行二段煅烧,最终制得了亚微米级氧化铝粉体。采用两段焙烧法制得的亚微米级氧化铝粉末颗粒均匀,平均粒径不大于 0.9 μm ,纯度高,具有良好的分散性和稳定性。

参考文献 (References):

- [1] IHNFIELDT R, TALBOT J B. The effects of copper CMP slurry chemistry on the colloidal behavior of alumina abrasives[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2006, 153 (11): 948-955.
- [2] LU Z, LEE S H, BABU S V, et al. The use of monodispersed colloids in the polishing of copper and tantalum[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2003, 261(1): 55-64.
- [3] MICHAEL C, DUNCAN A G. The importance of particle size to the performances of abrasive particles in CMP process [J]. Journal of Electronic Materials, 1996, 25 (10): 1612-1616.
- [4] PARKER J. Next-generations abrasive particles for CMP [J]. Solid State Technology, 2004, 47 (12): 30-31.
- [5] 李瑞勇, 李晓杰, 陈涛, 等. 纳米氧化铝的制备实验研究[J]. 云南大学学报: 自然科学版, 2005, 27 (5A): 374-376.
- [6] 赵晓媛, 潘文, 宁桂玲, 等. 异丙醇铝加压水解合成亚微米级球形氧化铝粉[J]. 无机盐工业, 2007, 11: 12-14.
- [7] 张长拴, 赵峰, 张继, 等. 不同制备因素对超细纳米氧化铝结构的影响[J]. 化学物理学报, 1999, 12 (3): 321-325.
- [8] 牟季美, 张立德, 袁志聪. 尺寸可控纳米、亚微米级氧化铝粉的制备方法: 中国, 92104368.6[P]. 1993-12-22.
- [9] 王锦, 王建立, 仓向辉, 等. 一种两段焙烧法制备亚微米级氧化铝的方法: 中国, 201010587681.8[P]. 2011-04-13.

(上接第 19 页)

对产物进行气敏测试的结果表明,产物对硫化氢气体有较高选择性,且具有较快的响应、恢复时间。此方法工艺简单且操作简便,有望应用于工业化量产。

参考文献 (References):

- [1] GONG Yu, ZHOU Mingfei. Spectroscopic and theoretical studies of transition metal oxides and dioxygen complexes[J]. Chem Rev, 2009, 109 (12): 6765-6808.
- [2] KUHNENBECK H, SHAIKHUTDINOV S, FREUND H J. Well-ordered transition metal oxide layers in model catalysis: a series of case studies[J]. Chem Rev, 2013, 113 (6): 3986-4034.
- [3] ERDOGANA B Y, G Ü LL Ü O. Optical and structural properties of CuO nanofilm: its diode application[J]. J Alloy Compd, 2010, 492 (1/2): 378-383.

- [4] MacDONALD A H. Superconductivity: copper oxides get charged up [J]. Nature, 2001, 414 (6862): 409-410.
- [5] YU Xinyao, XU Renxia, GAO Chao, et al. Novel 3D hierarchical cotton-candy-like CuO: surfactant-free solvothermal synthesis and application in As(III) removal[J]. ACS Appl Mater Inter, 2012, 4 (4): 1954-1962.
- [6] UMADEVIM. CHRISTY A J. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of CuO nanoflowers[J]. Spectrochimica Acta: Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2013, 109: 133-137.
- [7] HENG Bojun, QING Chen, SUN Daming, et al. Rapid synthesis of CuO nanoribbons and nanoflowers from the same reaction system, and a comparison of their supercapacitor performance[J]. RSC Adv, 2013, 3 (36): 15719-15726.
- [8] ZHANG Xiaojun, WANG Guangfeng, ZHANG Wei, et al. Seed-mediated growth method for epitaxial array of CuO nanowires on surface of Cu nanostructures and its application as a glucose sensor[J]. J Phys Chem: C, 2008, 112 (24): 8856-8862.