

水热条件对锗酸铜纳米线花形成的影响

杨连金, 裴立宅, 樊传刚, 王季芬

(安徽工业大学材料科学与工程学院 安徽省金属材料与加工重点实验室, 安徽 马鞍山 243002)



裴立宅

摘要: 分析了水热温度、保温时间对锗酸铜纳米线花形成的影响。结果表明水热温度对锗酸铜纳米线花的形成有着重要作用。保温时间为1 h时, 随着水热温度降低至200 ℃, 纳米线的直径增加, 样品中的单斜锗酸铜晶相消失, 由纯斜方结构的锗酸铜晶相构成。250 ℃时, 随着保温时间增加, 锗酸铜纳米线花中的纳米线直径、长度均有所增加, 保温时间增至6 h后, 样品为自由分布的锗酸铜纳米线。

关键词: 锗酸铜纳米线花; 水热条件; 扫描电子显微镜

中图分类号: TN305.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2011)04-0049-05

Effect of Hydrothermal Conditions on the Formation of CuGeO₃ Nanowire Flowers

YANG Lianjin, PEI Lizhai, FAN Chuangang, WANG Jifen

(Key Lab of Materials Science and Processing of Anhui Province, School of Materials Science and Engineering, Anhui University of Technology, Ma'anshan 243002, China)

Abstract: The effect of hydrothermal temperature and time on the formation of the CuGeO₃ nanowire flowers has been analyzed. The results reveal that the hydrothermal temperature plays an essential role in the formation of the CuGeO₃ nanowire flowers. The diameter of CuGeO₃ nanowires increases with the decrease of the hydrothermal temperature when the growth time is 1 h; the monoclinic CuGeO₃ phase disappears and the CuGeO₃ nanowire flowers are composed of pure orthorhombic CuGeO₃ phase. Both the diameter and length of CuGeO₃ nanowires increase with the increase of the growth time, and the sample is composed of free-standing CuGeO₃ nanowires when the growth time is increased to 6 h at 250 ℃.

Key words: CuGeO₃ nanowire flowers; hydrothermal conditions; scanning electron microscope

1 前言

三维纳米线花状结构具有良好的催化、存储、场发射等性能, 在锂离子电池、场发射器件及能量存储方面具有潜在的应用前景^[1], 引起了人们的研究兴趣。到目前为止, 已经采用多种方法合成了单质及二元纳米花, 例如可作为大容量锂离子电池材料的锡氧化物纳米花^[2]、具有良好场发射性能的铜氧化物纳米花^[3-7]以及具有能量存储、催化、场发射功能的硫化物、硒化物纳米花^[8-13]。可是合成三元纳米花的报道较少, 最近仅有少数关于三元纳米花的报道, 如 CaTiO₃, CoMoS₂ 和 MnWO₄ 纳米花, 在光学器件、锂离子电池方面具有很

好的应用前景^[14-16]。从纳米线花的应用来考虑, 探寻简单、高效、低成本, 纳米花状结构的形态、尺寸可控的合成方法来大量制备纳米花状结构是众多科研工作者追求的目标。在众多的合成方法中, 水热方法在低成本控制合成纳米花方面具有很好的应用前景, 目前采用水热法已合成了多种纳米花, 如氧化铜纳米花^[3]、氧化钛纳米花^[17]及氧化锌纳米花^[18]。

锗酸铜具有自旋佩尔斯相变, 是迄今为止第一个发现具有自旋佩尔斯相变的无机固态材料^[19], 是目前理论和实验研究工作的热点之一。由锗酸铜形成的一维纳米结构具有许多新颖的性能^[20], 引起了人们的研究兴趣。在我们以前的工作中, 采用简单的水热沉积过程在不同的水热条件下制备出了锗酸铜纳米线^[21-22]。将所得锗酸铜纳米线作为电化学传感器的电极改性材料, 分析了纳米线检测半胱氨酸时的电化学特性。结果表明随着半胱氨酸浓度($1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-6}$ mol/L)的变化, 相

收稿日期: 2010-05-26

基金项目: 安徽工业大学青年自然科学基金资助项目 (QZ200904)

通信作者: 裴立宅, 男, 1977年生, 博士, 副教授

应的电化学信号呈线性变化,显示这些纳米线可以有效检测半胱氨酸,在电化学传感器方面具有很好的应用前景^[23]。通过进一步的研究发现,采用水热沉积过程除可得到自由分布的锗酸铜纳米线外,还可得到一种新颖的,不同尺寸的三维纳米线花状结构。本文通过控制水热条件,如水热温度及保温时间,得到了三维锗酸铜纳米线花状结构,并分析了水热温度、保温时间对锗酸铜纳米线花形成的影响,这对于锗酸铜纳米线花的可控制备及其应用具有重要的意义。

2 实验

2.1 实验过程

首先将尺寸约 2 cm × 6 cm 的铜片在蒸馏水中超声清洗 10 min,以保持铜片表面的清洁,然后将其固定在反应釜内中间的不锈钢支架上。将 1 g 二氧化锗粉末(南京锗厂有限公司,纯度:99.99%)和一定量的蒸馏水混合后置入 GCF-1L 型反应釜并密封,在反应釜附带的磁力搅拌器的均匀搅拌下,转速 100 r/min,于 150 ~ 250 °C 时保温 1 ~ 6 h,随后随反应釜自然冷却至室温。最后收集到沉积成淡蓝色絮状沉积物的铜片样品,将其放在烘箱内,于 60 °C 烘干备用。

2.2 样品表征

采用德国 Bruker AXS D8 X 射线衍射仪对样品进行了结构和物相分析。采用 Cu 靶 K α 辐射(波长 0.154 06 nm),所用管压为 50 kV,电流为 100 mA,扫描范围 20° ~ 80°,扫描速率 0.05 °/s。

直接取烘干后的沉积铜片,将铜片切成尺寸约 1 cm

× 1 cm 的样品,采用日本 JEOL 公司的 JSM 5410 型和 JSM-6490 LV 型扫描电镜分析样品的形貌。

3 结果与讨论

图 1 所示为 250 °C,保温 1 h 所得锗酸铜纳米线花的 XRD 衍射图谱。经检索(JCPDS PDF 卡号:32-0333)可知主要的衍射峰对应斜方结构锗酸铜晶相的衍射峰,晶胞参数为 $a = 0.4802$ nm, $b = 0.8471$ nm, $c = 0.2943$ nm, $z = 2$ 。高强度的 XRD 衍射峰说明所得产物的晶化程度很高。经检索(JCPDS PDF 卡号:53-0748)可知,在 29.4°, 31.72°, 32.68° 和 36.3° (由“*”号所示)处为单斜结构的锗酸铜晶相峰。此结果表明在 250 °C 时所得锗酸铜纳米线花主要由斜方锗酸铜晶相构成,并含有少量单斜晶相。除了锗酸铜晶相外,没有发现其他不纯相。

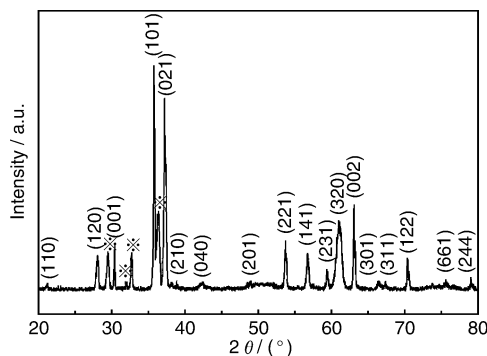


图 1 250 °C,保温 1 h 所得产物的 XRD 衍射图谱

Fig. 1 XRD diffraction patterns of sample obtained at 250 °C for 1 h

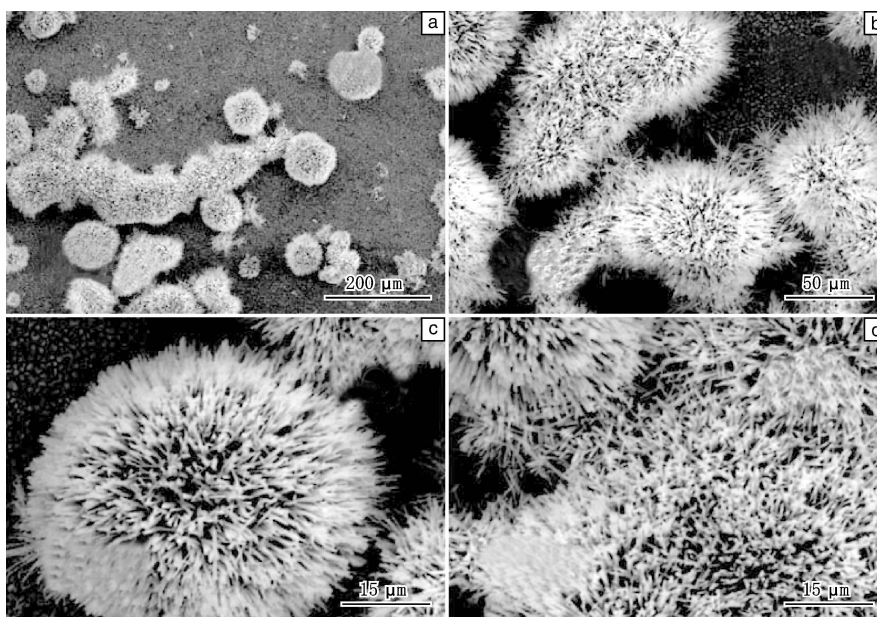


图 2 250 °C,保温 1 h 所得锗酸铜纳米线花不同放大倍数的 SEM 图像

Fig. 2 SEM images with different magnification of CuGeO₃ nanowire flowers obtained at 250 °C for 1 h

图2所示为250℃,保温1h所得锗酸铜纳米线花不同放大倍数的典型形态。从图2a可观察到大量不同尺寸的簇状纳米花结构,由于其形状与花相似,所以将其称为纳米花。单个纳米花的直径约10~200μm。图2b显示的是直径约100μm的纳米线花的SEM图像,呈菊花状结构。更高放大倍数的锗酸铜纳米线花的SEM图像(图2c和2d)显示纳米线花由大量锗酸铜纳米线构成,纳米线的长度可达20μm,直径约20~100nm。此种锗酸铜纳米线花状结构明显不同于采用水热法制备的片状结构纳米花,如NiO纳米花^[24]、V₃O₇纳米花^[25]、FeSe₂纳米花^[26]和ZnO纳米花^[27]。事实上,采用水热方法合成的ZnO^[28]、MoO₃^[29]和SnS₂纳米花^[30]也是由相似的纳米线构成的。

通过控制水热温度降至200℃,并保温1h,铜片

衬底上仍存在大量由纳米线构成的锗酸铜纳米花,如图3a~3c所示,此种条件下所得锗酸铜纳米线的直径约100~400nm,长度大于20μm。当温度进一步降低至150℃时,并保温1h,在铜片衬底上只能得到大量微米级尺寸的颗粒,其中存在少量直径为微米级的短棒,如图3d所示,这说明水热温度对锗酸铜纳米线花的形成有着至关重要的作用。以上结果说明保温时间为1h时,随着水热温度的降低,纳米线的直径增加,而长度相似。200℃,保温1h后所得锗酸铜纳米线花的XRD衍射图谱(图4)显示,所有衍射峰对应于斜方锗酸铜晶相(JCPDS卡卡号:32-0333),此种水热条件下所得锗酸铜纳米线花是由纯斜方结构的锗酸铜晶相构成的,此结果表明随着水热温度的降低,单斜锗酸铜晶相消失。

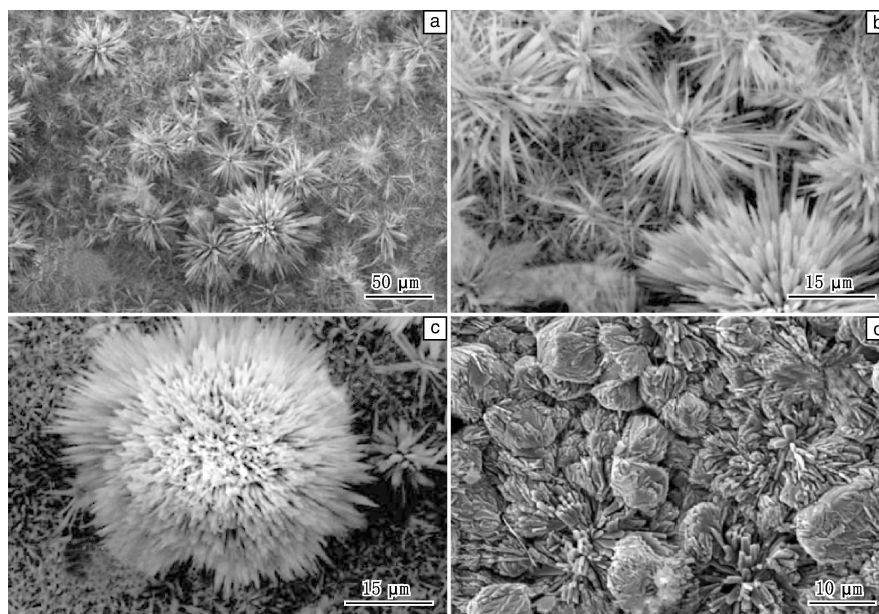


图3 (a)~(c)200℃,保温1h所得锗酸铜纳米线花不同放大倍数的SEM图像,(d)150℃,保温1h所得产物的SEM图像

Fig. 3 SEM images with different magnification of CuGeO₃ nanowire flowers obtained at 200℃ for 1 h(a)~(c), and 150℃ for 1 h(d)

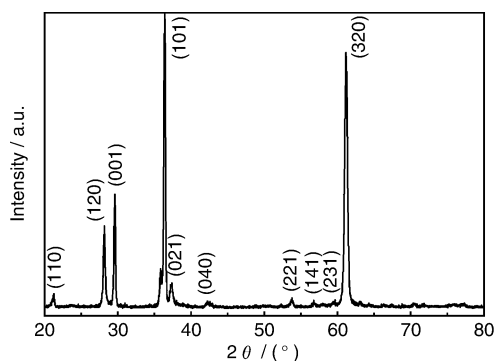


图4 200℃,保温1h所得锗酸铜纳米线花的XRD衍射图谱

Fig. 4 XRD diffraction patterns of CuGeO₃ nanowire flowers obtained at 200℃ for 1 h

进一步分析了250℃的水热温度下不同保温时间对锗酸铜纳米线花形成的影响。图5是250℃,保温2h所得锗酸铜纳米线花不同放大倍数的SEM图像。从图可以看出随着保温时间增加至2h,仍可以得到直径约10~100μm的锗酸铜纳米线花,每个纳米线花由直径50~200nm,长度大于20μm的纳米线构成。随着保温时间进一步增加至6h,在铜片上没有得到纳米线花状结构,而得到了大量自由分布的锗酸铜纳米线,如图6a所示。更高倍数的SEM图像(图6b)显示纳米线形态笔直,表面光滑,直径约50~250nm、长度可达50μm。结果表明在250℃的水热温度下,随着保温时间的增加,所得锗酸铜纳米线花中的纳米线直径、长度

均有所增加,保温时间增至 6 h 后, 锆酸铜纳米线花状结构完全转变为自由分布的锆酸铜纳米线。

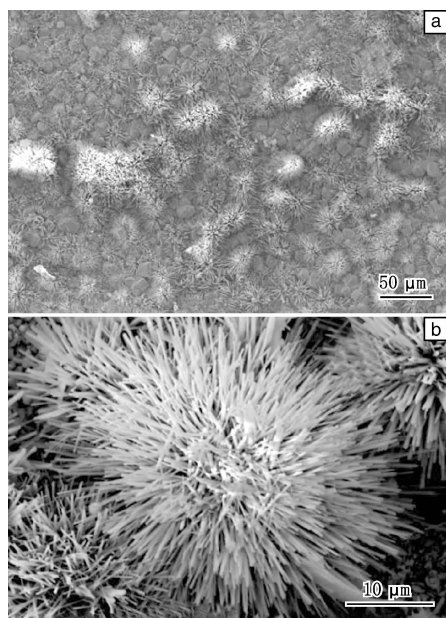


图 5 250 °C, 保温 2 h 所得锆酸铜纳米线花不同放大倍数的 SEM 图像

Fig. 5 SEM images with different magnification of CuGeO_3 nanowire flowers obtained at 250 °C for 2 h

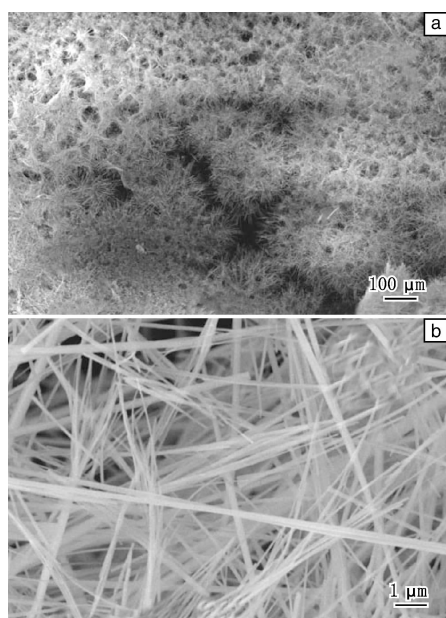


图 6 250 °C, 保温 6 h 所得锆酸铜纳米线不同放大倍数的 SEM 图像

Fig. 6 SEM images with different magnification of CuGeO_3 nanowires at 250 °C for 6 h

所得锆酸铜纳米线的头部均为平面结构, 根据纳米线的固态生长机理, 可以解释锆酸铜纳米线的形成与生

长^[21]。液相并不是纳米线形成与生长的必需因素, 在低于液相温度的固相状态下也可以导致纳米线的形成与生长, 其圆形的生长头部的弧度也随着温度的降低而减小, 甚至接近于近平面状态, 同时其头部也随之减小^[31-33]。在目前的水热温度及压力下, 原料二氧化锆由固相状态转变为了纳米团簇气相状态, 由于水热环境下氧气的存在, 铜片衬底表面不断被氧化。由于水蒸气不断流动和高压釜中搅拌器的不断搅拌, 二氧化锆气相纳米团簇粒子不断沉积到铜片衬底上, 然后和氧化铜反应形成锆酸铜纳米团簇。锆酸铜纳米团簇不断从水热气氛中吸收氧化铜和二氧化锆纳米粒子, 并形成了锆酸铜、二氧化锆和氧化铜核, 结果导致锆酸铜的过饱和状态和内部再结晶过程。锆酸铜纳米晶体不断从纳米团簇核中排出, 导致了锆酸铜纳米线的持续生长。较大的纳米团簇同时析出多根纳米线, 从而形成了锆酸铜纳米线花状结构, 而随着保温时间的增加, 纳米线不断堆积生长, 不再形成规则的花状结构, 而出现无规则的生长, 进一步形成了自由分布的锆酸铜纳米线。

4 结 论

通过控制水热温度和时间, 采用简单的水热沉积过程制备出了锆酸铜纳米线花。水热温度对锆酸铜纳米线花的形成有着重要作用。保温时间为 1 h 时, 随着水热温度降低至 200 °C, 纳米线的直径增加, 样品中的单斜锆酸铜晶相消失。250 °C 时, 随着保温时间增加, 锆酸铜纳米线花中的纳米线直径、长度均有所增加, 保温时间增至 6 h 后, 样品为自由分布的锆酸铜纳米线。该法具有简单、重复性好的特点, 可为其他纳米花状结构的制备提供参考。

参考文献 References

- [1] Zeng S Y, Tang K B, Li T W, *et al.* Facile Route for the Fabrication of Porous Hematite Nanoflowers: Its Synthesis, Growth Mechanism, Application in the Lithium Ion Battery, and Magnetic and Photocatalytic Properties[J]. *J Phys Chem C*, 2008, 112 (13): 4 836 - 4 843.
- [2] Ning J J, Dai Q Q, Jiang T, *et al.* Facile Synthesis of Tin Oxide Nanoflowers: A Potential High-Capacity Lithium-Ion-Storage Material[J]. *Langmuir*, 2009, 25(3): 1 818 - 1 821.
- [3] Yu L G, Zhang G M, Wu Y, *et al.* Cupric Oxide Nanoflowers Synthesized with a Simple Solution Route and Their Field Emission [J]. *J Cryst Growth*, 2008, 310(12): 3 125 - 3 130.
- [4] Liu N, Wu D, Wu H X, *et al.* A Versatile and "Green" Electrochemical Method for Synthesis of Copper and Other Transition Metal Oxide and Hydroxide Nanostructures [J]. *Mater Chem Phys*, 2008, 107(2-3): 511 - 517.

- [5] Zhang W X, Ding S X, Yang Z H, *et al.* Growth of Novel Nanostructured Copper Oxide (CuO) Films on Copper Foil[J]. *J Cryst Growth*, 2006, 291(2): 479–484.
- [6] Luo Y S, Li S Q, Ren Q F, *et al.* Facile Synthesis of Flowerlike Cu₂O Nanoarchitectures by a Solution Phase Route [J]. *Cryst Growth Des*, 2007, 7(1): 87–92.
- [7] Luo Yongsong(罗永松), Xia Xiaohong(夏晓红), Ren Bifeng(任泌峰), *et al.* 纳米 Cu₂O 花的制备及其光学性质研究[J]. *Electronic Components & Materils* (电子元件与材料), 2007, 26(2): 11–13.
- [8] Zhong H Z, Li Y C, Yang C H, *et al.* Controlled Synthesis of 3D Nanostructures Cd₄Cl₃(OH)₅ Templates and Their Transformation into Cd(OH)₂ and CdS Nanomaterials[J]. *Nanotechnology*, 2006, 17(3): 772–777.
- [9] Ding T Y, Wang M S, Guo S P, *et al.* CuS Nanoflowers Prepared by a Polyol Route and Their Photocatalytic Property [J]. *Mater Lett*, 2008, 62(30): 4 529–4 531.
- [10] Deepak F L, Mayoral A, Yacamán M J. Faceted MoS₂ Nanotubes and Nanoflowers[J]. *Mater Chem Phys*, 2009, 18(2–3): 392–397.
- [11] Dai Q Q, Xiao N R, Jing J J, *et al.* Synthesis and Mechanism of Particle- and Flower-Shaped ZnSe Nanocrystals: Green Chemical Approaches Toward Green Nanoproducts[J]. *J Phys Chem C*, 2008, 112(20): 7 567–7 571.
- [12] Liu Li(刘丽), Feng Yingliang(冯莹靓), Yu Lianxiang(于连香), *et al.* 花状 ZnO 纳米棒的合成及丙酮敏感特性的研究[J]. *Chinese Journal of Semiconductors* (半导体学报), 2008, 29(12): 2 372–2 375.
- [13] Peng Shiyu(彭世玉), Zhao Peng(赵鹏), Pei Xinyi(裴新意), *et al.* WS₂ 花形纳米晶的制备和表征[J]. *Hot Working Technology*(热加工工艺), 2008, 37(22): 23–25.
- [14] Zhang X M, Zhang J H, Jin Y, *et al.* Large-Scale Fabrication of Pr³⁺ Doped or Undoped Nanosized ATiO₃ (A = Ca, Sr, Ba) with Different Shapes via a Facile Solvothermal Technique[J]. *Cryst Growth Des*, 2008, 8(3): 779–781.
- [15] Guo G H, Song Z P, Cong C J, *et al.* CoMoS₄ Nanoflowers as Anode for Secondary Lithium Batteries [J]. *J Nanopar Res*, 2007, 9(4): 653–656.
- [16] Xing Y, Song S Y, Feng J, *et al.* Microemulsion-Mediated Solvothermal Synthesis and Photoluminescent Property of 3D Flowerlike MnWO₄ Micro/Nanocomposite Structure [J]. *Solid State Sci*, 2008, 10(10): 1 299–1 304.
- [17] Wang Y Z, Hong X, Wang G Z, *et al.* Fabrication and Photocatalysis of TiO₂ Flower-Like Nanostructures [J]. *Chi J Chem Phys*, 2006, 19(6): 559–563.
- [18] Chen Qinchun(陈庆春), Liu Xiaodong(刘晓东), Deng Huiyu(邓慧宇). 花形纳米氧化锌粉的水热制备[J]. *Powder Metallurgy Industry*(粉末冶金工业), 2006, 16(2): 23–26.
- [19] Hase M, Terasaki I, Uchinokura K. Observation of the Spin-Peierls Transition in Linear Cu²⁺ (Spin = 1/2) Chains in an Inorganic Compound CuGeO₃ [J]. *Phys Rev Lett*, 1993, 70(23): 3 651–3 654.
- [20] Song R Q, Xu A W, Yu S H. Layered Copper Metagermanate Nanobelts: Hydrothermal Synthesis, Structure, and Magnetic Properties[J]. *J Am Chem Soc*, 2007, 129(14): 4 152–4 153.
- [21] Pei L Z, Zhao H S, Tan W, *et al.* Low Temperature Growth and Characterizations of Single Crystalline CuGeO₃ Nanowires [J]. *Cryst Eng Comm*, 2009, 11(7): 1 696–1 701.
- [22] Pei L Z, Zhao H S, Tan W, *et al.* A Simple Route to the Synthesis of Single Crystalline Copper Metagermanate Nanowires[J]. *Mater Charact*, 2009, 60(12): 1 602–1 606.
- [23] Dong Y P, Pei L Z, Chu X F, *et al.* Electrochemical Behavior of Cysteine at a CuGeO₃ Nanowires Modified Glassy Carbon Electrode[J]. *Electrochim Acta*, 2010, 55(18): 5 135–5 141.
- [24] Shah M A. A Versatile Route for the Synthesis of Nickel Oxide Nanostructures without Organics at Low Temperature [J]. *Nanoscale Res Lett*, 2008, 3: 255–257.
- [25] Ma J, Wu Q S, Chen Y J. An Oxides-Hydrothermal Approach from Bulky V₂O₅ Powder to V₃O₇ · H₂O Nanoribbons or V₃O₇ Nanoflowers in Various Ethanol/Water Mixed Solvent[J]. *Mater Res Bull*, 2009, 44: 1 142–1 146.
- [26] Mai L Q, Gao Y, Guan J G, *et al.* Formation and Lithiation of Ferroselite Nanoflowers as High-Energy Li-Ion Battery Electrodes [J]. *Int J Electrochem Sci*, 2009, 4(6): 755–759.
- [27] Fang Y P, Wen X G, Yang S H, *et al.* Hydrothermal Synthesis and Optical Properties of ZnO Nanostructured Films Directly Grown from/on Zinc Substrates [J]. *J Sol-Gel Sci Technol*, 2005, 36(2): 227–232.
- [28] Wang Y X, Li X Y, Wang N, *et al.* Controllable Synthesis of ZnO Nanoflowers and Their Morphology-Dependent Photocatalytic Activities[J]. *Sep Purif Technol*, 2008, 62(3): 727–732.
- [29] Wei G D, Qin W P, Zhang D S, *et al.* Synthesis and Field Emission of MoO₃ Nanoflowers by a Microwave Hydrothermal Route [J]. *J Alloy Compd*, 2009, 481(1–2): 417–421.
- [30] Shi W D, Huo L H, Wang H S, *et al.* Hydrothermal Growth and Gas Sensing Property of Flower-Shaped SnS₂ Nanostructures [J]. *Nanotechnology*, 2006, 17(12): 2 918–2 924.
- [31] Kodambaka S, Tersoff J, Reuter M C, *et al.* Germanium Nanowire Growth below the Eutectic Temperature[J]. *Science*, 2007, 316(5825): 729–732.
- [32] Schmidt V, Gösele U. How Nanowires Grow [J]. *Science*, 2007, 316(5825): 698–699.
- [33] Kang K, Kim D A, Lee H S, *et al.* Low-Temperature Deterministic Growth of Ge Nanowires Using Cu Solid Catalysts[J]. *Adv Mater*, 2008, 20(24): 4 684–4 690.