

一维 CuO 纳米棒的微乳-均匀沉淀耦合法制备与结构表征

尹贻东* 李成发 侯海鸽 范乃英 袁福龙 时艳美 孟庆玲

(黑龙江大学化学化工与材料学院, 哈尔滨 150080)

摘要: 以 CuSO_4 和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 为原料, 采用微乳-均匀沉淀耦合法制备了一维 CuO 纳米棒。用 XRD、SEM、TEM、HRTEM 和 FTIR 对产物的结构和形貌进行了表征。结果表明: 产物为单斜晶相结构的 CuO 纳米棒, 内部具有孔洞结构, 其直径为 40~110 nm, 长度为 800~3 000 nm。可通过改变水核比(ω), 反应物的浓度、反应时间、反应温度等条件实现对 CuO 纳米棒形貌和尺寸的调控。探讨了可能的反应机理, 并用热分析方法考察了 CuO 纳米棒对高氯酸铵(AP)分解的催化作用。

关键词: CuO; 纳米棒; 微乳液; 均匀沉淀; 催化

中图分类号: O614.121

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2010)02-0293-07

One-Dimensional CuO Nanorods: Preparation by Microemulsion Homogeneous Precipitation and Structure Characterization

YIN Yi-Dong* LI Cheng-Fa HOU Hai-Ge FAN Nai-Ying YUAN Fu-Long

SHI Yan-Mei MENG Qing-Ling

(School of Chemistry, Chemical Engineering & Materials, Heilongjiang University, Harbin 150080)

Abstract: By using CuSO_4 and $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ as raw materials, the 1-D CuO nanorods were prepared by the couple method of microemulsion with homogeneous precipitation. The morphology and structure of products were characterized by XRD, SEM, TEM, HRTEM and FTIR. The results indicate that the as-prepared CuO nanorods with a diameter of 40~110 nm and a length of 800~3 000 nm have a monoclinic structured single-crystalline and the inner structure is porous. The size and morphology of CuO nanorods can be controlled by changing the ratio of water to surfactant(ω), the concentration of reactants, reaction time and reaction temperature. The possible mechanisms for the formation of CuO samples are discussed. The catalysis of CuO nanorods on NH_4ClO_4 (AP) decomposition was investigated by thermal analysis.

Key words: CuO; nanorods; microemulsion; homogeneous precipitation; catalysis

0 引 言

自 1991 年日本科学家(Iijima)^[1]发现碳纳米管以来, 一维纳米材料已成为科学研究的热点。一维纳米材料如纳米管、纳米线、纳米棒和纳米纤维等由于其独特的光、电、磁等性质及其在纳米器件、扫描隧道显微镜(STM)的针尖、超大集成电路中的连线 and 光导

纤维等潜在的应用前景而引起广泛关注^[2-3]。

一维纳米材料的制备方法种类繁多, 目前已经报道的有气相法, 溶胶-凝胶法, 催化剂辅助法, 固相化学反应法, 模板法, 溶剂热法, 微乳法, 化学气相沉积法(CVD)等^[4-10]。其中微乳法是近年来才发展起来的, 用其制备纳米材料具有实验装置简单、操作容易、粒径大小可控, 易于实现连续化生产操作等特

收稿日期: 2009-08-12。收修改稿日期: 2009-10-15。

黑龙江省教育厅科学技术研究 (No.11521220) 资助项目和黑龙江省自然科学基金(No.B200811)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: yin_yidong@sina.com

第一作者: 尹贻东, 男, 45 岁, 博士, 教授; 研究方向: 纳米材料的合成及性能研究。

点,是一种很有发展前途的制备一维纳米材料的方法^[1]。在已报道的微乳法合成纳米材料的路线中,大部分需要将含有待沉淀离子的微乳液与含有沉淀剂的另一种微乳液或一般溶液相混合,混合过程中难免存在一定的浓度梯度,使微乳液的水核处于不同的微观环境中,造成水核的大小、水核本身及产物粒子的稳定性发生不同程度的变化,使微乳液不同区域的沉淀反应进程不同步,从而使合成纳米粒子的粒径分布变宽。均匀沉淀法在反应过程中“就地”均匀地生成沉淀剂,有效地降低了反应物的浓度梯度,但由于沉淀反应在整个溶液中进行,产物的粒径大小不易控制。将微乳液法与均匀沉淀法相耦合,使均匀沉淀反应限定在微乳液的水核中进行,可望同时利用这两种路线的优点,控制合成具有一定粒径以及粒径分布的纳米粒子^[12]。

在已报道的以微乳液与均匀沉淀耦合法制备纳米材料路线中,多是以均匀释放阴离子为主,通过均匀释放沉淀阴离子制备特定形貌的纳米粒子。目前,通过均匀释放阳离子来制备纳米粒子的方法还很少见,本工作就是通过均匀释放阳离子的方法来制备特殊形貌的纳米粒子。

近年来,无机半导体纳米材料因其独特的性能而引起人们的广泛关注^[13-15]。CuO 作为 p 型窄带半导体,因具有独特的电、磁、催化特性而被广泛应用于半导体材料^[16]、气体传感器^[17]、磁存储介质^[18]、太阳能转换器^[19]、电子材料^[20]等重要领域。一维 CuO 纳米结构(纳米棒、纳米线等)还可以作为纳米器件和精密的纳米体系,其在实际应用中表现出更加优异的性能,因此,研究一维纳米结构 CuO 的制备和特性具有重要意义。

目前合成一维 CuO 纳米棒的方法很多,如离子液体法^[21]、热氧化法^[22]、沉淀法^[23]等,而用微乳-均匀沉淀耦合法制备 CuO 纳米棒的方法还未见报道。

高氯酸铵(AP)是固体火箭推进剂中应用最广的氧化剂,含量占 70%左右。高氯酸铵的热分解特性与推进剂的燃烧性能密切相关,添加催化剂是调节推进剂燃烧性能的有效方法。研究催化剂对高氯酸铵热分解的催化作用,可以预估其对推进剂的催化性能。纳米 CuO 就是这类催化剂之一,其对高氯酸铵的热分解具有较好的催化作用^[24]。

本文报道用微乳-均匀沉淀耦合法制备了内部具有孔洞结构的 CuO 纳米棒,所得的 CuO 纳米棒直径为 40~110 nm,长为 800~3 000 nm,长径比约为

25。所得产物纯度高、分散性、可控性好。为了简化操作,我们采用的是只有反应物铜氨配离子制成的微乳液,并研究了水核比、反应物浓度、反应温度、反应时间对产物尺寸和形貌的影响,用热分析方法考察了 CuO 纳米棒对高氯酸铵(AP)分解的催化作用。

1 实验部分

1.1 试剂

硫酸铜(分析纯,天津市赢达稀贵化学试剂厂),氨水(分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司),十六烷基三甲基溴化铵(CTAB,分析纯,中国惠世生化试剂有限公司上海),正丁醇(分析纯,天津市博迪化工有限公司),环己烷(分析纯,天津市博迪化工有限公司),高氯酸铵(分析纯,上海试剂二厂),无水乙醇(分析纯,汕头市西陇化工厂有限公司),蒸馏水。

1.2 表征

用日本理学公司 D/MAX-3B 型 X 射线衍射仪(XRD)表征纳米棒的晶相结构,Cu K α 辐射($\lambda=0.154$ 18 nm),石墨单色器,电压 40 kV,电流 20 mA,扫描速度 $8^\circ\cdot\text{min}^{-1}$,步长 0.02° ,测量范围为 $10^\circ\sim 70^\circ$;用 camscan 公司 MX2600FE 型扫描电子显微镜(工作电压:0~25 kV)观察纳米棒的形貌;用 JEM-2100 高分辨透射电子显微镜观察样品的微观结构(加速电压:200 kV);用北京光学仪器厂 WCT-2A 型微机差热天平分析样品受热分解时的热力学行为;用 PerkinElmer 公司 Spectrum 100 傅里叶变换红外光谱仪测定样品的 FTIR 光谱。

1.3 CuO 纳米棒的制备

量取 5 mL $0.3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 CuSO_4 溶液于烧杯中,搅拌下缓慢滴入 0.8 mL 的浓氨水,逐步形成铜氨配合物溶液。

将 2 g CTAB、3 g 正丁醇、18 mL 环己烷依次加入到 100 mL 三颈瓶中,室温下搅拌 15 min 后将一定量的铜氨配合物溶液加入该混合液中,继续搅拌 15 min,形成均匀透明的微乳液。然后接上回流冷凝管,在一定温度下反应一定的时间后,离心,用无水乙醇、蒸馏水洗 3 次,60 $^\circ\text{C}$ 恒温干燥 3 h,600 $^\circ\text{C}$ 高温煅烧 2 h 即可得到 CuO 纳米棒。

1.4 高氯酸铵的催化分解

高氯酸铵催化分解由热分析仪测定。将 AP 和 CuO 催化剂按质量比为 98:2 研磨混合,混合后的样品装在常压开口坩埚内,样品量约为 1.2 mg,升温速率 $15\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, N_2 气氛。

2 结果与讨论

2.1 CuO 纳米棒的结构及形貌分析

图 1 是在硫酸铜浓度为 $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\omega=15$, 反应温度为 $82 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 反应时间为 6 h , $600 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 煅烧 2 h 条件下制得的 CuO 的 XRD 图, 对其进行晶面指标化, 峰的位置与 PDF 标准卡片 (No.05-0661, $a=0.4684 \text{ nm}$, $b=0.3425 \text{ nm}$, $c=0.5129 \text{ nm}$) 的衍射数据相吻合, 表明产物是纯的 CuO 晶体, 具有单斜结构 ($C2/c$ 空间群)。由于晶粒较小, 导致衍射峰出现宽化的现象。

图 2 是在硫酸铜浓度为 $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\omega=15$, 反应温度为 $82 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 反应时间为 6 h , $600 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 煅烧 2 h 条件下制得的 CuO 纳米棒的 TEM 和 HRTEM 照片。由图 2a 可知本实验制备的 CuO 为分散性较好的一维棒状结构, 其平均直径为 80 nm , 长约 1500 nm 。由图 2a 还可以看出本实验制备的 CuO 纳米棒是由 CuO 纳米粒子自组装而成, 其中存有孔洞, 其总体

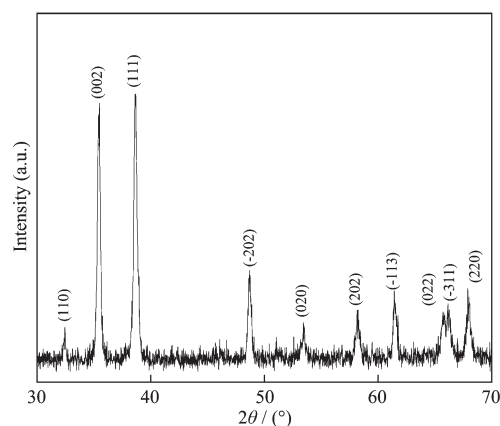


图 1 CuO 纳米棒的 XRD 图

Fig.1 XRD pattern of CuO nanorods

形状类似于铁链状结构。图 2b 为 CuO 的 HRTEM 照片, 图中高分辨晶格条纹像清晰显示相邻条纹间距为 0.254 nm , 与 CuO 晶体 (002) 晶面间距相当, 说明 CuO 纳米棒是沿 (002) 晶面取向生长。

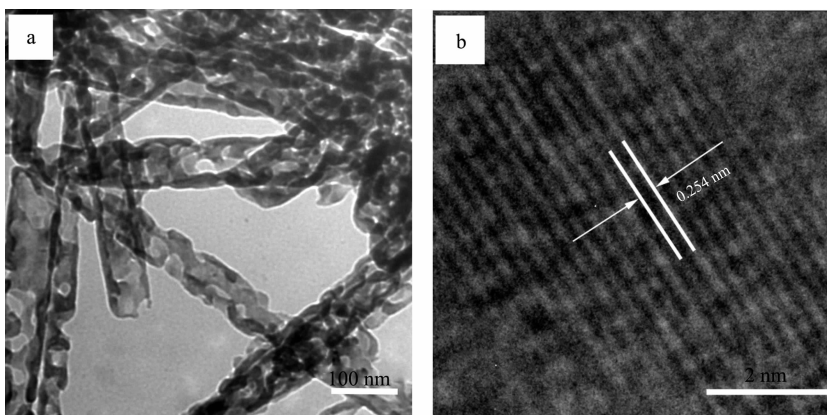


图 2 CuO 纳米棒的 TEM(a)及 HRTEM(b)图

Fig.2 TEM (a) and HRTEM (b) images of CuO nanorods

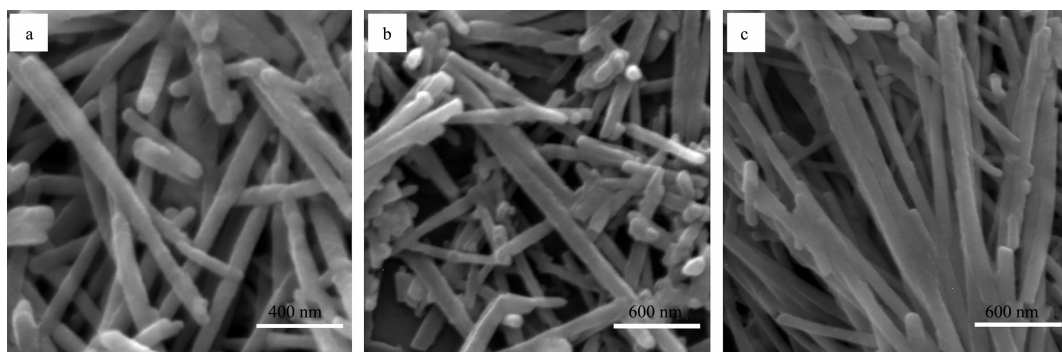
2.2 水核比(ω)对产物的尺寸和形貌的影响

为了研究水核比(ω)对产物的尺寸和形貌的影响, 固定 CuSO_4 的浓度 $C=0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、反应时间 $t=6 \text{ h}$ 、反应温度 $T=82 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 不变, 只改变 ω 值。由 SEM 照片(图 3)可见, 随着 ω 的增加, 纳米棒的尺寸随之增加, 形貌也发生相应的变化: 当 $\omega=15$ 时, 纳米棒的平均直径为 80 nm , 长约为 1500 nm (图 3a); 当 $\omega=18$ 时, 棒的平均直径为 100 nm , 长度为 2218 nm (图 3b); 当水核比 ω 增大到 21 时, 其平均直径为 110 nm , 长度为 3000 nm (图 3c)。上述实验结果表明, 微乳液体系中所合成的纳米材料的尺寸和形貌与 ω 密切相关, 由于纳米棒的生成是在水核中进行的, 因而水核的大小直接决定了产物粒子的大小。周海成

等^[25]在讨论水核比对 CaSO_4 纳米棒的影响中认为, 随着水核比的增大, 界面强度也随之下降, 水核易变形, 从而棒的长度也随之发生较大的变化。在本研究中, 随着 ω 的增加, 水核体积增大, 水核中所能容纳的反应物量增加, 界面强度随之下降, 水核易变形, 因而棒的尺寸增加。

2.3 反应物浓度(C)对产物的尺寸和形貌的影响

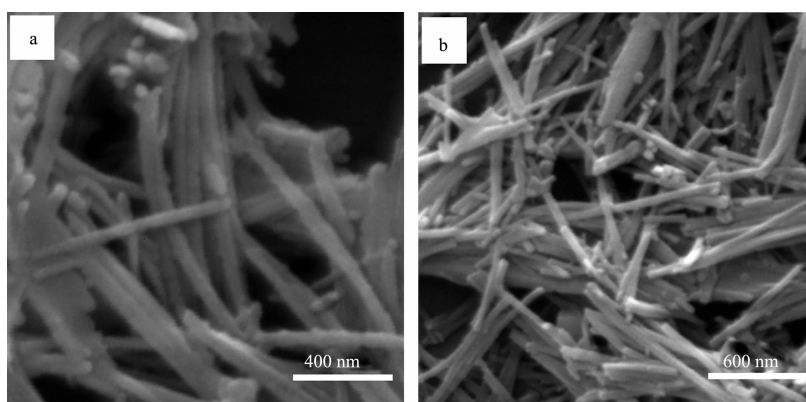
为了研究反应物浓度对产物的尺寸和形貌的影响, 固定 $\omega=15$ 、反应时间 $t=6 \text{ h}$ 、反应温度保持 $82 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 不变, 只改变 CuSO_4 的浓度。当 CuSO_4 的浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时(图 4a), 棒的直径约为 40 nm , 长度约为 800 nm 。当 CuSO_4 的浓度为 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时(图 4b), 棒的直径约为 60 nm , 长度约为 1200 nm 。而当



a: $\omega=15$; b: $\omega=18$; c: $\omega=21$; $C_{\text{Cu}^{2+}}=0.3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $T=82 \text{ }^{\circ}\text{C}$; $t=6 \text{ h}$

图 3 不同 ω 值时 CuO 纳米棒的 SEM 图

Fig.3 SEM images of CuO nanorods prepared with different ω values



a: $C_{\text{Cu}^{2+}}=0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; b: $C_{\text{Cu}^{2+}}=0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $\omega=15$, $T=82 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $t=6 \text{ h}$

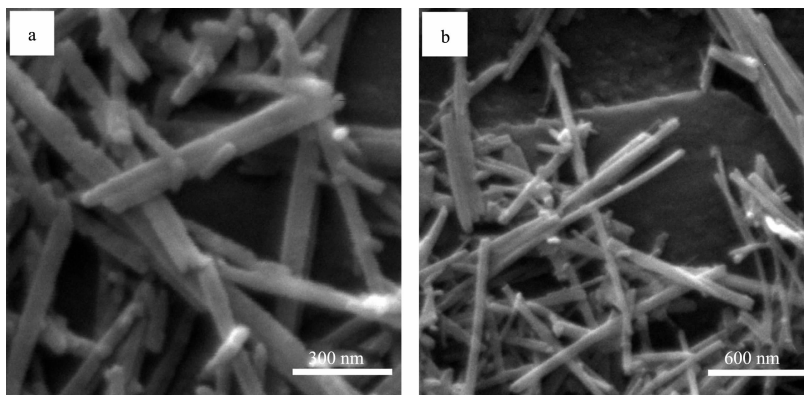
图 4 不同反应物浓度时 CuO 纳米棒的 SEM 图

Fig.4 SEM images of CuO nanorods prepared with different Cu^{2+} concentrations

CuSO_4 的浓度为 $0.3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时(图 3a), 棒的直径约为 80 nm , 长度约为 1500 nm 。这是因为 ω 值不变时, 水核的大小不变, 反应物浓度增加, 在同样大小的水核所增溶的反应物量增多, 反应物的反应速率加快, 从而导致产品尺寸增大。

2.4 反应时间(t)对产物的尺寸和形貌的影响

为了研究反应时间对产物的尺寸和形貌的影响, 固定 CuSO_4 的浓度 $C=0.3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、反应温度 $T=82 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $\omega=15$ 不变, 只改变反应时间。反应时间由 4 h 增加到 6 h , 再增加到 8 h 时, 反应产物的 SEM 如图 5a、图 3a



a: $t=4 \text{ h}$; b: $t=8 \text{ h}$; $\omega=15$; $T=82 \text{ }^{\circ}\text{C}$; $C_{\text{Cu}^{2+}}=0.3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

图 5 不同反应时间时 CuO 纳米棒的 SEM 图

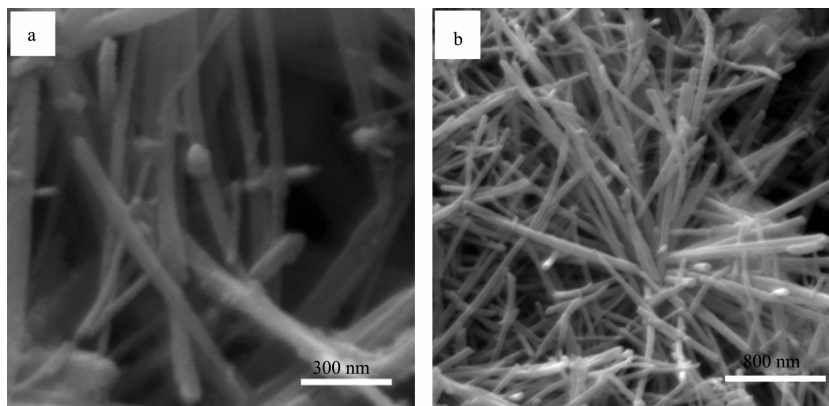
Fig.5 SEM images of CuO nanorods prepared with different reaction times

和图 5b 所示。当反应时间由 4 h 增加到 6 h 时,棒的直径和长度明显增加,直径由 60 nm 增加到 80 nm,长度由 800 nm 增加到 1500 nm。而当反应时间由 6 h 增加到 8 h 时,棒的直径和长度没有明显的变化。由此可以推断出反应在 6 h 时就已反应完全,再继续增加反应时间对 CuO 纳米棒的形貌的影响不大。

2.5 反应温度(T)对产物尺寸和形貌的影响

为了研究反应温度对产物的尺寸和形貌的影响,

固定 CuSO_4 的浓度 $C=0.3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $\omega=15$ 不变,反应时间 $t=6 \text{ h}$ 不变,只改变反应温度,由 72°C 增加到 82°C ,再增加到 92°C 时反应产物的 SEM 图如图 6a、图 3a 和图 6b 所示。当反应温度由 72°C 增加到 82°C 时,棒的直径和长度明显增加。当反应温度由 82°C 增加到 92°C 时,直径和长度略有增加。这是因为随着反应温度升高,反应速率加快,进而导致棒的尺寸增加。



a: $T=72^\circ\text{C}$; b: $T=92^\circ\text{C}$; $\omega=15$; $t=6 \text{ h}$; $C_{\text{Cu}^{2+}}=0.3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

图 6 不同反应温度时 CuO 纳米棒的 SEM 图

Fig.6 SEM images of CuO nanorods prepared with different reaction temperatures

2.6 样品的 FTIR 分析

图 7 是在硫酸铜浓度 $0.3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $\omega=15$,反应温度为 82°C ,反应时间为 2 h, 600°C 煅烧 2 h 条件下制得的 CuO 样品的 IR 图谱。 3430 和 1650 cm^{-1} 附近出现的吸收峰归属为吸附水的伸缩振动吸收峰^[26], $585, 500 \text{ cm}^{-1}$ 处为 Cu-O 键伸缩振动特征吸收峰^[27], 表明产物为纯 CuO, 与 XRD 表征结果一致。在 $585, 500 \text{ cm}^{-1}$ 处出现 CuO 的特征吸收峰, 将其与 CuO 标准谱图比较, CuO 的特征吸收峰的位置向高波数方向稍有移动, 这种蓝移现象是因为纳米材料的表面效应、量子效应及晶体场效应等多种因素综合作用的结果。

2.7 机理探讨

在微乳液制备纳米棒的形成机理探讨中, 多数学者^[28-30]认为纳米棒的形成与水核比密切相关; 随着微乳液体系中水量的增加, 水核体积增大, 表面活性剂的用量相对不足, 这时以球形反胶团形态存在的水核的界面膜强度随之下降低, 水核容易变形, 并由规则的球形转变为棒状。这种棒状水核作为软模板在空间上限制了纳米晶的生长, 决定了纳米粒子的形貌和尺寸。

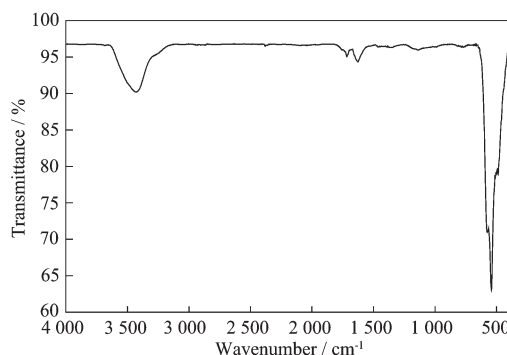
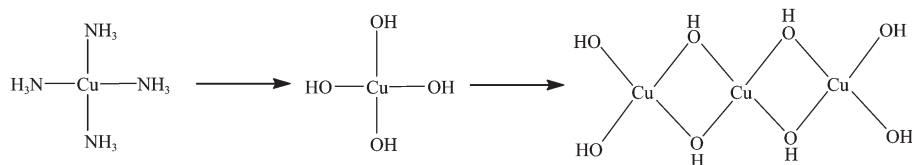


图 7 CuO 纳米棒的 IR 图谱

Fig.7 IR spectrum of CuO nanorods

众所周知, Cu^{2+} 易与 OH^- 形成平面正方形配合物, 并表现出链状的生长趋势^[31]。当 Cu^{2+} 以 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 形式存在时这种趋势将更加明显: 当对铜氨配合物溶液加热时, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 中的氨基将以气体的形式释放出去, 同时, 氨水释放的 OH^- 将取代 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 中氨基的位置形成 $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$ 并迅速的自组装成 $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdots \text{Cu}(\text{OH})_2 \text{Cu} <$ 长链状结构。

这些链将通过 Cu^{2+} 的 d_z 轨道与以 OH^- 配位并生长成二维结构, 最终此二维结构再以氢键结合生长成三维结构^[32]。



在本工作中,我们将 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 处于微乳液的水核中,使均匀沉淀反应发生在微乳液的水核内。在 SEM 照片中我们看到的是完整的棒状结构,而在 TEM 照片中我们看到 CuO 纳米棒是由纳米粒子组装而成,并且其中存有很多的孔洞。这可能是由如下的原因造成的:水核比一定时,水核的体积一定,当对微乳液加热时, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 中的氨基以 NH_3 释放出去,同时,氨水释放的 OH^- 将取代 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 中氨基的位置形成 $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$ 。一方面 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 中释出的 NH_3 使得水核体积进一步增大,使水核更容易变形,更容易变形成棒状结构。另一方面, $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$ 一旦生

成,将被阳离子表面活性剂 CTA^+ 吸附到表面,使 $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$ 按照模板 CTAB 空间位置排列,这就导致 $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$ 按照模板的位置自组装成 $>\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdots \text{Cu}(\text{OH})_2\text{Cu}<$ 长链状结构。同时,由于 CTAB 附近的 $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$ 浓度相对较高,使 $>\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdots \text{Cu}(\text{OH})_2\text{Cu}<$ 长链的生成速率较快,在微乳液四周优先成核,使制得的纳米棒的表面较完整,没有孔洞。微乳液水核近似于密封状态, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 释放 NH_3 是缓慢的过程,只有当 NH_3 积累到一定量时才能从水核中释放出去, NH_3 在水核内部占据了 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 的生长空间,使得本实验制得的 CuO 纳米棒中有孔洞结构。

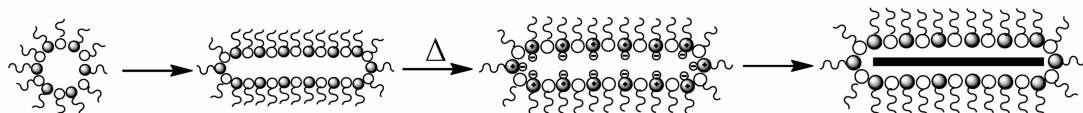


图 8 CuO 纳米棒的形成机理

Fig.8 Formation process of CuO nanorods

2.8 CuO 纳米棒对高氯酸铵(AP)分解的催化作用

图 9 为纯 AP 及不同水核比条件下得到的 CuO 纳米棒与 AP 混合物的 DTA 曲线。由图 9 可知,纯 AP 在 $243\text{ }^\circ\text{C}$ 左右有个吸热峰,这是由于 AP 晶形由斜方晶体转换为立方晶体转换引起的。随着温度升高,AP 经历了 2 个复杂的分解过程:低温分解($318\text{ }^\circ\text{C}$ 左右)和高温分解($455\text{ }^\circ\text{C}$ 左右),形成了 2 个放热峰。本工作制备的 CuO 纳米棒对 AP 分解有明显的催化效果,但对 AP 分解过程中的晶形转换($243\text{ }^\circ\text{C}$ 左右)无明显影响。与纯 AP 的热分解相比,加入由不同水核比条件下制得的氧化铜纳米棒的 AP 其高温分解峰前移与并低温分解峰连为一体,说明

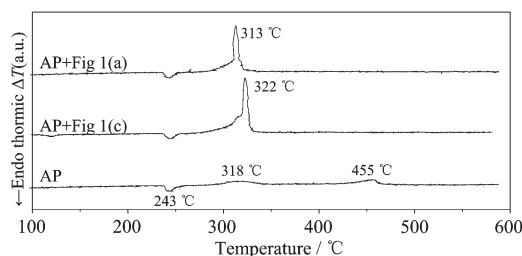


图 9 纯 AP 及不同 ω 条件下得到的 CuO 与 AP 混合物的 DTA 曲线

Fig.9 DAT curves of AP and the mixtures of AP and CuO prepared with different values

本实验制得的氧化铜催化剂对 AP 的高温分解具有很好的催化作用。 $\omega=20$ 条件下制得的 CuO 纳米棒使 AP 的高温分解温度降低了 $133\text{ }^\circ\text{C}$, $\omega=15$ 条件下制得的 CuO 纳米棒使 AP 的高温分解温度降低了 $142\text{ }^\circ\text{C}$ 。这是因为随着 CuO 纳米棒尺寸的减小,棒状 CuO 的比表面积增大,棒状 CuO 与 AP 的接触面积增大,使得其对 AP 的催化能力增强。

朱俊武等^[33]采用针状和球状纳米 CuO 使得 AP 的高温分解温度分别降低了 96 和 $102\text{ }^\circ\text{C}$ 。衡秋丽等^[24]采用棒状和球状纳米 CuO 使得 AP 的高温分解温度分别降低了 124.4 和 $122\text{ }^\circ\text{C}$ 。本实验制得的棒状 CuO 催化剂使 AP 的高温分解温度降低了 $142\text{ }^\circ\text{C}$ 。这可能是由于两种原因造成的,一是升温速率有关,另一个原因是由微乳液和均匀沉淀耦合法制得的 CuO 纳米棒分散性好,尺寸小,并且棒中含有孔洞结构,使表面活性增强,反应活性升高。

3 结 论

(1) 将微乳与均匀沉淀法相耦合,合成了分散性较好的一维 CuO 纳米棒,可以通过改变 ω 值、反应物的浓度、反应时间、反应温度等因素进行调控,实现对 CuO 纳米棒尺寸和形貌的可控合成。

(2) 将微乳液法与均匀沉淀法相耦合,使均匀沉淀反应限定在微乳液的水核中进行,同时利用这两种方法的优点,控制合成了具有孔洞结构的一维 CuO 纳米棒。

(3) 用热分析方法考察了 CuO 纳米棒对高氯酸铵(AP)分解的催化作用。与纯高氯酸铵相比,加入 CuO 纳米棒后 AP 的高温分解温度降低了 142 ℃。

参考文献:

- [1] Iijima S. *Nature*, **1991**,**354**:56-58
- [2] Saito S. *Science*, **1997**,**278**:77-78
- [3] Mceuem P L. *Nature*, **1998**,**393**:15-18
- [4] FANG Xiao-Sheng(方晓生), ZHANG Li-De(张立德). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**,**22** (9):1555-1567
- [5] Duan X F, Lieber C M. *Adv. Mater.*, **2000**,**12**(4):298-301
- [6] Hang H, Ma X, Xu J, et al. *J. Cryst. Growth*, **2002**,**246**(1): 108-111
- [7] Huang M H, Hu Y, Feick H, et al. *Adv. Mater.*, **2001**,**13**(2): 113-116
- [8] XU Jian(徐建), LI Ya-Dong(李亚栋). *Chem. J. Chinese Univeristies(Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2004**,**25**(4): 595-597
- [9] CAO Ya-Li(曹亚丽), JIA Dian-Zeng(贾殿赠), LIU Lang(刘浪), et al. *Chem. J. Chinese Univeristies(Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2004**,**25**(9):1061-1063
- [10] WEI Zhi-Ren(韦志仁), LI Zhen-Jun(李振军), GAO Ping(高平), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**,**24**(4):653-656
- [11] Cao M H, Hu C W, Wang E B. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, **125**(37):11196-11197
- [12] He Y J, Yang B L, Cheng G X. *Mater. Lett.*, **2003**,**57**:1880-1884
- [13] Fang X S, Bando Y, Ujjal K, et al. *J. Mater. Chem.*, **2008**, **18**:509-522
- [14] LIN Tie-Jun(林铁军), GUO Jian(郭建), DING Shu-Long(丁书龙), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**,**22**(4):701-704
- [15] CHEN Zhi-Qiao(陈智巧), HE Wei-Wei(何卫卫), LI Yu-Ping(李玉平), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**,**23**(1):177-180
- [16] Han S, Chen H Y, Chu Y B, et al. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **2005**,**23**(6):2557-2560
- [17] Poizot P, Laruelle S, Grugeon S, et al. *Nature*, **2000**,**407** (6803):496-499
- [18] Kumar R V, Dismant Y, Gedanken A. *Chem. Mater.*, **2000**, **12**(8):2301-2305
- [19] Cao H, Suib S L. *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**,**116**:5334-5342
- [20] Ao B, Kummerl L, Hearer D. *Adv. Mater.*, **1995**,**7**(5):495-499
- [21] ZHANG Meng(张萌), XU Xiao-Dong(徐晓冬), ZHAO Zhi-Hong(赵志红), et al. *Fine Chemicals(Jingxi Huagong)*, **2007**,**24**(2):129-132
- [22] Chen J T, Zhang F, Wang J, et al. *J. Alloys Compd.*, **2008**, **454**:268-27
- [23] Lu C H, Qi L M, Yang J H, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, **108**:17825-17831
- [24] HENG Qiu-Li(衡秋丽), XIAO Feng(肖峰), LUO Jian-Min(骆建敏), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**,**25**(2):359-363
- [25] ZHOU Hai-Cheng(周海成), XU Jian(徐建), XU Sheng(徐晟), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2002**,**18**(8):815-818
- [26] Zou G, Li H, Zhang D, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2006**,**110**(4): 1632-1637
- [27] Nyquist A, Kagel R O. *Infrared Spectra of Inorganic Compounds*. New York, London: Academic Press Inc., **1971**. 220-221
- [28] HE Xiao-Yan(何晓燕), CAO Min-Hua(曹敏花), WU Xing-Long(吴兴隆), et al. *Chem. J. Chinese Univeristies(Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2005**,**26**(6):1024-1026
- [29] YANG Peng-Fei(杨鹏飞), WANG Ming-Gang(王明刚), MENG Fan-Jun(孟凡军). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2005**,**21**(4):607-611
- [30] ZHU Qi-An(朱启安), ZHANG Qi(张琪), LIU Gui-Song(刘桂松), et al. *Chem. J. Chinese Univeristies(Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2007**,**28**(6):1021-1023
- [31] Wen X G, Zhang W X, Yang S H, et al. *Nano Lett.*, **2002**,**2** (12):1397-1401
- [32] Lu C H, Qi J H, Zhang D Y, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, **108**(46):17825-17831
- [33] ZHU Jun-Wu(朱俊武), ZHANG Wei-Guang(张维光), WANG Heng-Zhi(王恒志), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2004**,**20**(7):863-867