

微波热解法制备 Cu/Cu₂O 纳米材料

郭琦^{a,b} 缪建军^a 耿珺^{a,b} 朱俊杰^{a*}

(^a生命分析化学教育部重点实验室, 南京大学化学化工学院 南京 210093; ^b江苏教育学院化学系 南京)

摘要 在乙二醇溶剂体系中利用微波介电加热分解醋酸铜前体, 进一步还原得到 Cu₂O 和 Cu 纳米粒子以及 Cu/Cu₂O 核壳结构。采用 X 射线衍射、透射电子显微镜、扫描电子显微镜和紫外吸收光谱测试技术对产物的形貌、结构和组成进行了研究, 结果表明, 得到的 Cu/Cu₂O 核壳结构直径为 500 nm 左右。对比实验研究了不同聚合度乙二醇系列溶剂、反应时间以及表面活性剂或配位剂对产物形貌、组成的影响, 表明低聚合度乙二醇和长的反应时间有利于醋酸铜还原形成铜。

关键词 Cu, Cu₂O, 核壳结构, 微波法, 热解法

中图分类号: O614.1

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2010)12-1438-06

DOI: 10.3724/SP.J.1095.2010.00281

金属铜(Cu)和氧化亚铜(Cu₂O)均具有优良的物理化学性能, Cu₂O 是一种重要的 p 型金属氧化物半导体材料, 在太阳能转换和催化中具有非常重要的应用^[1-5]。例如, Cu₂O 可在光电池中作为光电材料, 还可以作为锂电池中负极的优良传导材料, 研究表明氧化亚铜在可见光的照射下能催化分解水而得到 H₂ 和 O₂, 展示出其在太阳能转换方面潜在的应用前景^[4]。Cu 具有优良的导电性, 是当前电路中应用最多的金属, 也将是未来纳米元器件的关键成份之一^[6]。金属及金属氧化物纳米粒子因其具有大的表面体积比、高的活性、特殊的电学性能和独特的光学性质而引起了科学界的广泛关注。通过对这些纳米粒子的尺寸进行控制, 可以对其各种性能在一定范围内进行调控, 从而使其在各类器件的构建中得到更为广泛的应用。至今为止已经发展了若干种方法用于合成不同形貌尺寸的 Cu 和 Cu₂O 纳米材料, 例如微波法^[7]、电化学合成法^[8]、气相沉积法^[9]、超声化学法^[10]、溶剂热法^[11]和液相合成法等^[12-17]。

微波介电加热已经被广泛地应用于化学领域, 包括分子筛制备^[18-19]、放射性药物的合成^[20-21]、无机配合物的合成与嵌入反应^[22-24]、干燥条件下的有机反应^[25-26]、等离子体化学^[27]、分析化学中的样品预处理^[28]及催化^[29]等。近年来, 微波介电加热因其具有特殊效应已引起了材料科学界的极大关注。与传统方法相比, 微波辐射法具有反应速度快、反应条件温和及反应效率高等优点, 而且产品具有较高的纯度、窄的粒径分布和均一的形态, 并适于推广到大规模的工业生产中去, 因而在纳米材料合成领域中显示了良好的发展态势和广阔的应用前景。本文在乙二醇类溶剂体系中利用微波介电加热分解醋酸铜前体, 并进一步还原可得到 Cu₂O 和 Cu 纳米粒子及其复合物, 反应体系简单, 反应时间短, 并且通过控制反应条件可以选择性合成 Cu₂O 和 Cu 纳米粒子及 Cu/Cu₂O 核壳结构, 目前尚没有发现用微波辐射合成 Cu/Cu₂O 核壳结构的报道。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

水合醋酸铜(Cu(CH₃COO)₂·H₂O), 聚乙烯吡咯烷酮(PVP), 乙二醇(DEG), 三乙二醇(TEG), 聚乙二醇 200(PEG-200), 氨水(NH₃·H₂O), 油酸(C₁₈H₃₄O₂), 乙二胺(C₂H₈N₂), 以上试剂均为分析纯, 无需进一步提纯直接使用。

JEM-200CX 型透射电子显微镜(日本 JEOL 公司);加速电压为 200 kV;4000EX 型扫描电子显微镜(日本 JEOL 公司);X'pert 型 X 射线粉末衍射仪(荷兰 Philip 公司),使用 Cu 靶(CuK α 发射线为 $\lambda = 0.15418$ nm);Ruili 1200 型紫外可见吸收光谱仪(北京瑞利分析仪器公司);WP650 型微波炉(南京三乐电器公司),650 W,经改装连接有回流装置。

1.2 实验方法

将 0.5 g Cu(CH₃COO)₂·H₂O 和 2.0 g 表面活性剂 PVP 溶于 50 mL DEG,然后将装有溶液的 100 mL 圆底烧瓶置于微波反应器中,接上回流装置,微波功率为 525 W,反应时间为 4 min,得到砖红色沉淀物,待溶液冷却至室温以后进行离心分离(9000 r/min, 10 min),用蒸馏水、乙醇和丙酮依次洗涤沉淀物,然后将所得到的沉淀物置于 60 °C 烘箱中烘干,得到砖红色 Cu/Cu₂O 粉末。

2 结果与讨论

2.1 Cu/Cu₂O 的表征

图 1 为 Cu/Cu₂O 的 XRD 谱图。通过与标准谱图对比,发现产物是由 Cu(JCPDS 03-1005)和 Cu₂O(JCPDS 70-2076)2 种成份组成。其中 Cu₂O 的衍射峰明显宽化,说明 Cu₂O 是由很小的粒子组成的,根据 Scherrer 公式估算其大小约为 12.9 nm,Cu 的峰比较尖锐,说明 Cu 是由较大的粒子组成。图 2 为产物 Cu/Cu₂O 的透射电子显微镜图。由图 2 可见,产物为准球形颗粒,粒子大小在 500 nm 左右,粒子呈现较明显的核壳结构,壳部分较浅一些,看上去是由更小的粒子组成,核部分的衬度比较深,核壳之间部分的衬度很浅,表明核壳之间为空洞结构。

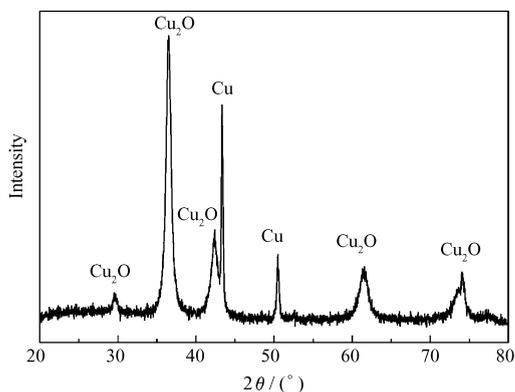


图 1 产物 Cu/Cu₂O 的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD pattern of the as-prepared Cu/Cu₂O

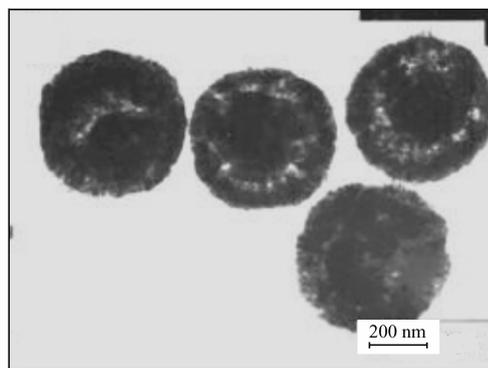


图 2 产物 Cu/Cu₂O 的透射电子显微镜图

Fig. 2 TEM images of the as-prepared Cu/Cu₂O

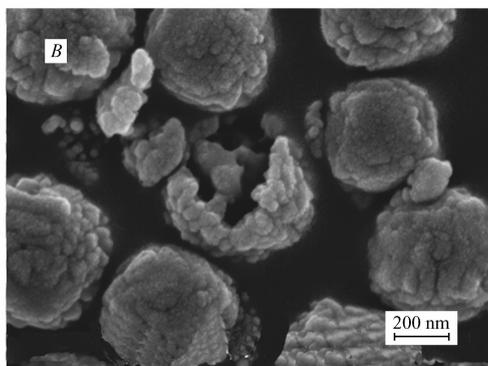
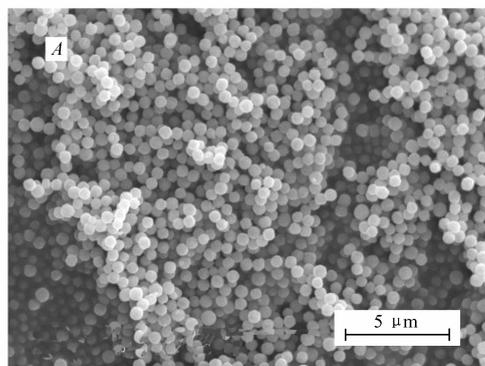


图 3 产物 Cu/Cu₂O 的低分辨(A)和高分辨(B)扫描电子显微镜图

Fig. 3 Low-magnification(A) and high-magnification(B) SEM images of the as-prepared Cu/Cu₂O

图 3A 为产物的低分辨扫描电子显微镜图。由图 3A 可以看到,产物均为球形颗粒,分散很好,粒子大小为 500 nm 左右,与 TEM 结果相一致。图 3B 为产物的高分辨扫描电子显微镜图。从图 3B 可以看到,准球形产物的表面并不光滑,是由一些小粒子紧密堆积融合组成,在产物中也观察到几个表面破损的球形结构,可以看到里面的空心部分,甚至还可以看到内部的核,这个内核看不出是由小粒子组成,这种核壳结构与透射电子显微镜观察的结果一致。图 4 为产物的紫外可见吸收光谱图,456 nm 处的吸收峰是 Cu_2O 的典型吸收峰^[7]。

用氨水对产物进行了处理,溶解掉产物中的 Cu_2O ,所得产物的扫描及透射电子显微镜图如图 5 所示。由图 5 可见,产物为不规则粒子,大小为 200 nm 左右。

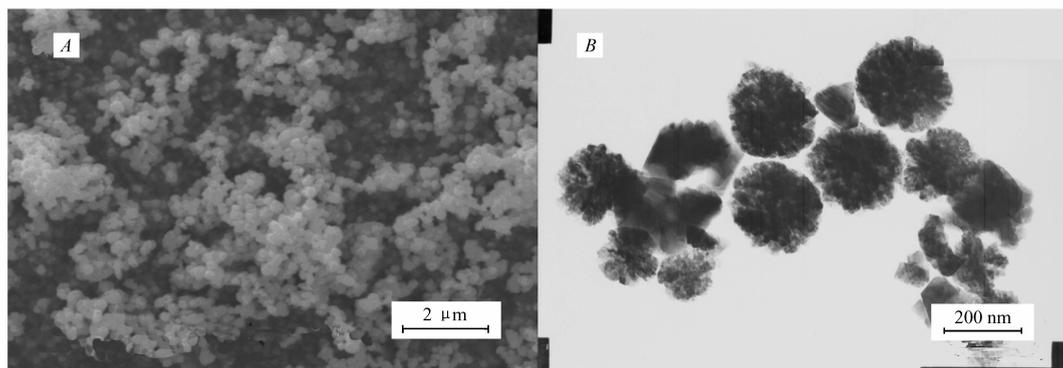


图 5 经氨水处理后产物的扫描(A)及透射(B)电子显微镜图

Fig. 5 SEM(A) and TEM(B) images of product after soaking the as-prepared product in $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

实验中发现不同产家的 DEG 以及同一产家不同批次的 DEG 对实验结果均有影响,包括形貌和产物结构。图 6 为用不同 DEG 在相同反应条件下得到的 $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ 的透射电子显微镜图。从图 6 可以看到,产物是规则球形,大小在 800 ~ 1000 nm 之间。产物大小结构与前面观察结果差别很大,估计是由于 DEG 中的含水量和其它乙二醇系列杂质含量不同引起的。羟基醇的还原性早有报道^[30],在本文工作中也是利用 DEG 的还原性还原二价铜得到一价的 Cu_2O 和 Cu 的,在本课题组前面的工作中已经发现,乙二醇的含水量对它的还原性有很大影响,并进而影响产物形貌。

2.2 时间的选择

本文以 DEG 为溶剂,做了一系列时间条件实验,发现时间对产物影响很大,图 7 为不同反应时间的产物的 XRD 图。从图 7 可以看到,反应时间很短时,产物为纯的 Cu_2O ,反应时间延长至 3.5 min 时,产物为 Cu_2O 铜和金属 Cu 的混合物,当反应时间为 7 min 时,产物为纯的金属 Cu 。且从 XRD 图上可以

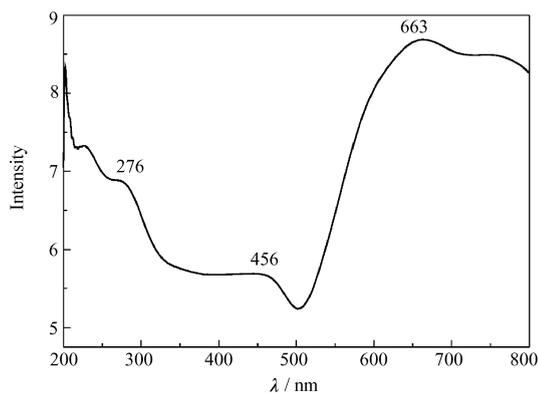


图 4 产物 $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ 的紫外可见吸收光谱图

Fig. 4 UV-Vis spectrum of the as-prepared $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$

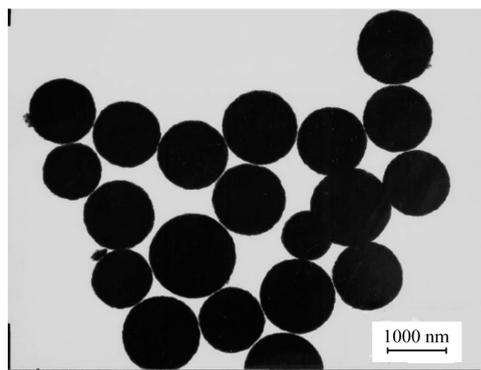


图 6 不同二乙二醇得到的产物的透射电子显微镜图

Fig. 6 TEM image of product using different DEG

看到, Cu₂O 的衍射峰均是宽化的, 经 Scherrer 公式估算 2.5 min 所得 Cu₂O 是由 9.6 nm 的小粒子组成的, 3.5 min 得到的 Cu₂O 是由 12.5 nm 大小的粒子组成, 说明随着反应时间的延长, 这些小的纳米粒子也在不断长大, 同时 Cu₂O 也不断转变为金属 Cu。不同反应时间的产物颜色也有较大区别, 2.5 min 产物为鲜艳的砖红色, 是 Cu₂O 的颜色, 随着 Cu 的产生, 3.5 min 的产物颜色加深, 至 7 min 时转变成纯 Cu 的红色, 并具有金属光泽。透射电子显微镜观察发现 2.5 min 的产物为均一的圆球, 大小为 1 μm, 3.5 min 的产物大小在 200 nm 至 1 μm 之间, 外形有些不规则, 7 min 的产物为不规则粒子, 3 个产物均没有观察到核壳结构。

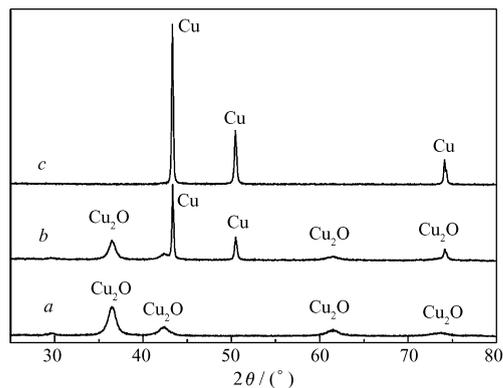


图7 不同反应时间得到的产物的 XRD 图

Fig. 7 XRD patterns of products obtained at different reaction time

Time/min; a. 2.5; b. 3.5; c. 7

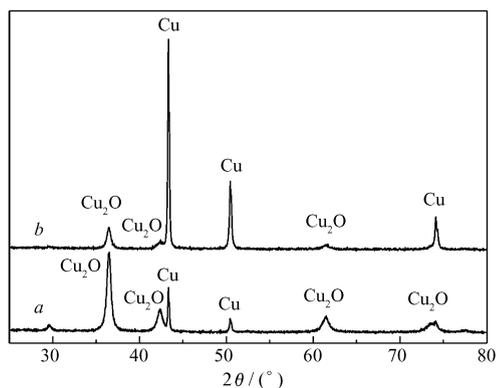


图8 以三乙二醇和聚乙二醇 200 为溶剂得到产物的 XRD 图

Fig. 8 XRD patterns of products prepared in TEG and PEG-200

a. PEG-200; b. TEG

2.3 乙二醇聚合度实验

不同聚合度的乙二醇对反应产物影响也很大, 图 8 为反应时间仍为 5 min, 但采用不同聚合度乙二醇溶剂得到产物的 XRD 图。当溶剂的聚合度由 200 降低至 3 时, 相同反应时间得到的产物中铜的衍射峰增强, 即产物中铜的含量增加, 这说明乙二醇的聚合度越低, 还原性越强, 得到铜的速度越快。图 9A 为使用三乙二醇作为溶剂得到的产物的透射电子显微镜图。从图 9A 可以看到, 产物结构与前面观察到的核壳结构类似, 只是形貌稍差。图 9B 为扫描电子显微镜图。从图 9B 可以看到, 产物均为球状结构, 表面有部分凹陷。

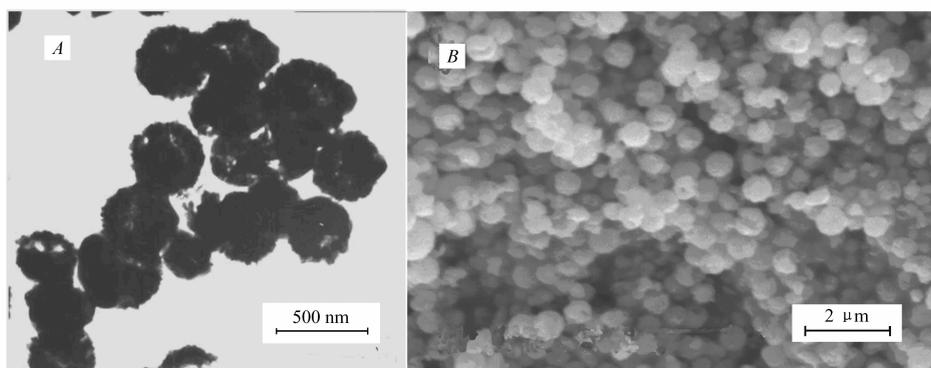


图9 使用三乙二醇为溶剂得到的产物的透射电子显微镜(A)和扫描电子显微镜(B)图

Fig. 9 TEM(A) and SEM(B) images of products prepared in TEG as solvent

2.4 表面活性剂或配位剂条件实验

通常可通过在反应体系中,加入一定量的表面活性剂或配位剂来控制产物的形貌结构或组成,在本文中选择了常用的油酸和乙二胺。图 10 为所得产物的 XRD 图。当在体系中加入 6 mL 油酸时,反应同样的时间,产物均为纯 Cu_2O ,没有出现铜。说明油酸阻碍了 Cu_2O 进一步还原成 Cu ,油酸具有良好的吸附吸能,在量子点制备中常常被用作表面覆盖剂来稳定量子点,在本实验中,可能因为油酸具有很好的吸附作用,一旦 Cu_2O 纳米粒子生成就被油酸包裹,阻碍了乙二醇与它的接触,从而不被进一步还原。而乙二胺效果恰恰相反,当在反应体系中加入 5 mL 乙二胺时,反应相同时间得到的产物为纯 Cu 。透射电子显微镜观察发现,加入油酸时的产物为 300 nm 至 1 μm 的圆球。

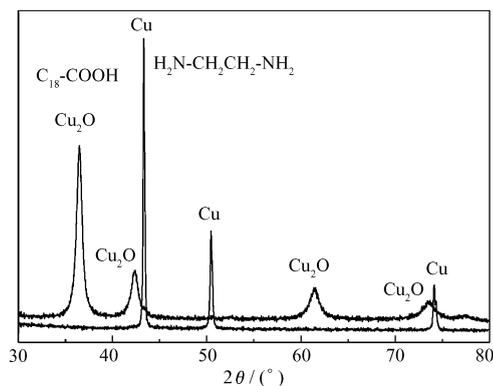


图 10 加入油酸和乙二胺得到的产物的 XRD 图
Fig. 10 XRD patterns of products prepared in DEG with the addition of oleic acid or ethylenediamine

3 结 论

在乙二醇系列溶剂体系中利用微波介电加热分解醋酸铜前体,进一步还原得到 Cu_2O 和 Cu 纳米粒子以及 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ 复合结构,发现不同反应溶剂、时间以及表面活性剂或配位剂对产物形貌组成具有很大影响。得到的 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ 纳米粒子以及 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ 核壳结构可以作为光电材料应用在太阳能电池研究中。

参 考 文 献

- Huang L M, Wang H T, Wang Z B, Mitra A, Zhao D Y, Yan Y S. *Chem Mater*[J], 2002, **14**:876
- Chen Z Z, Shi E W, Zheng Y Q, Li W J, Xiao B, Zhuang J Y. *J Cryst Growth*[J], 2003, **249**:294
- Bordiga S, Paze C, Berlier G, Scarano D, Spoto G, Zecchina A, Lamberti C. *Catal Today*[J], 2001, **70**:91
- De Jongh P E, Vanmaelkelbergh D, Kelly J J. *Chem Commun*[J], 1999, **12**:1069
- Bohannan E W, Shumsky M G, Switzer J A. *Chem Mater*[J], 1999, **11**:2289
- Monson C F, Woolley A T. *Nano Lett*[J], 2003, **3**:359
- Zhao Y, Zhu J J, Hong J M, Bian N S, Chen H Y. *Eur J Inorg Chem*[J], 2004, **20**:4072
- Liu R, Oba F, Bohannan E W, Ernst F, Switzer J A. *Chem Mater*[J], 2003, **15**:4882
- Liu Z W, Bando Y. *Adv Mater*[J], 2003, **15**:303
- Kumar R V, Mastai Y, Diamant Y, Gedanken A. *J Mater Chem*[J], 2001, **11**:1209
- Tang X L, Ren L, Sun L N, Tian W G, Cao M H, Hu C W. *Chem Res Chinese Univ*[J], 2006, **22**:547
- Li X D, Gao H S. *Nano Lett*[J], 2004, **4**:1903
- Zhang X, Xie Y, Xu F, Liu X H, Xu D. *Inorg Chem Commun*[J], 2003, **6**:1390
- Wang D B, Mo M S, Yu D B, Xu L Q, Li F Q, Qian Y T. *Cryst Growth Des*[J], 2003, **3**:717
- Salzemann C, Lisiecki I, Urban J, Pileni M P. *Langmuir*[J], 2004, **20**:11772
- Kim J Y, Rodriguez J A, Hanson J C, Frenkel A I, Lee P L. *J Am Chem Soc*[J], 2003, **125**:10684
- Yin M, Wu C K, Lou Y B, Burda C, Koberstein J T, Zhu Y M, O'Brien S. *J Am Chem Soc*[J], 2005, **127**:9506
- Arafat A, Jansen J C, Ebaid A R, Bekkum H V. *Zeolites*[J], 1993, **13**:162
- Wu C G, Bein T. *Chem Commun*[J], 1996, **8**:925
- Zijlstra S, Groot T J, Kok L P, Visser G M, Vaalburg W. *J Org Chem*[J], 1993, **58**:1643
- Taylor M D, Roberts A D, Nickels R J. *Nuc Med Biol*[J], 1996, **23**:605
- Patil D, Mutsuddy B, Grrard R. *J Microwave Power Electromagn Eng*[J], 1992, **27**:49

- 23 Landry C C, Barron A R. *Science*[J], 1993, **260**:1653
- 24 Komarneni S, Rajha R K, Katsuki H. *Mater Chem Phys*[J], 1999, **61**:50
- 25 Hicks R, Majetich G. *J Microwave Power Electromagn Eng*[J], 1995, **30**:27
- 26 Abramovitch R A. *Org Prep Proc Int*[J], 1991, **23**:683
- 27 Dinesen T R J, Tse M Y, Depew M C, Wan J K S. *Res Chem Intermed*[J], 1991, **15**:113
- 28 Pare J R J, Belanger J M R. *Trends Anal Chem*[J], 1994, **13**:176
- 29 Bond G, Moyes R S, Whan D A. *Catal Today*[J], 1993, **17**:427
- 30 Li C C, Cai W P, Cao B Q, Sun F Q, Li Y, Kan C X, Zhang L D. *Adv Funct Mater*[J], 2006, **16**:83

Synthesis of Cu/Cu₂O Nanomaterials by Microwave Thermo-decomposition Method

GUO Qi^{a,b}, MIAO Jian-Jun^a, GENG Jun^{a,b}, ZHU Jun-Jie^{a*}

(^aCollege of Chemistry and Chemical Industry, Key Laboratory of Analytical Chemistry for Life Science, Nanjing University, Nanjing 210093;

^bDepartment of Chemistry, Jiangsu Institute of Education, Nanjing)

Abstract Copper acetate was decomposed by microwave heating to form Cu₂O and Cu nanoparticles and Cu/Cu₂O core/shell nanostructures. The crystal structures, compositions and morphologies of the products were characterized by powder X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM) and scanning electron microscopy (SEM). The diameter of the as-prepared Cu/Cu₂O core/shell nanostructures is about 500 nm. Controlled experiments found that polymerization degree of ethylene glycol, reaction time, surfactant or ligand have great effects on the morphology and composition of the products. Lower polymerization degree and longer reaction time facilitate the reduction of copper acetate to form Cu nanoparticles.

Keywords Cu, Cu₂O, core/shell structure, microwave, heat decomposition