

Synthesis of Spherical and Monodispersed Cu_2O Nanometer Powders*

Guisheng Zhu[#], Dongliang Yan, Huijuan Yang, Yunyun Zhao, Kang Gao

Guangxi Key Laboratory of Information Materials, Guilin University of Electronic Technology, Guilin
Email: [#]zgs9539@163.com

Received: Feb. 18th, 2012; revised: Mar. 16th, 2012; accepted: Mar. 19th, 2012

Abstract: Spherical and monodispersed cuprous oxide (Cu_2O) powder with 200 nm particle size and $5.1 \text{ m}^2/\text{g}$ special surface area were prepared by reacting $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ with appropriate amount of $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, glucose and NaOH. Characterizations of X-ray diffraction, laser particle size analysis, scanning electron microscopy and Brunauer-Emmett-Teller analysis confirmed that the as-prepared powder is monodispersed. It has been found increasing the $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ concentration (from 0 to 4.0 mol/l) and the initial $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ concentration (from 0.5 mol/l to 1.5 mol/l) is propitious to preparation of monodispersed Cu_2O powders with small particle size. Additionally, reaction temperature and dosage of glucose affect the powder particle size and dispersion behavior.

Keywords: Cuprous Oxide (Cu_2O); Monodispersed; Nanopowders

球形单分散 Cu_2O 纳米粉体的制备*

朱归胜[#], 颜东亮, 杨会娟, 赵昀云, 高 康

广西信息材料重点实验室, 桂林电子科技大学, 桂林
Email: [#]zgs9539@163.com

收稿日期: 2012年2月18日; 修回日期: 2012年3月16日; 录用日期: 2012年3月19日

摘 要: 硫酸铜和适量氨水反应形成铜氨络合物并加入葡萄糖溶液, 最后加入 NaOH 溶液, 制备了平均粒径为 200 nm, 比表面积为 $5.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 的球形氧化亚铜粉体, 由 SEM、激光粒度测试仪和 BET 三种方法分析得到的粉末平均粒径相吻合, 证明制备得到的粉末是单分散状态的。XRD 显示产物为立方相的氧化亚铜, 未出现金属铜的衍射峰。实验发现, 产物粒径随氨水用量和硫酸铜初始反应浓度的增加而减小, 葡萄糖用量和反应温度对产物粒径和均匀性也有着重要影响。

关键词: 氧化亚铜(Cu_2O); 单分散; 纳米粉体

1. 引言

氧化亚铜(Cu_2O)作为一种 P 型半导体材料, 纳米氧化亚铜可用作制备导电铜粉的前驱体、负极材料和光催化材料, 同时, 氧化亚铜又是一种少有的能被可见光激发的半导体材料, 其 2.0 eV 的禁带宽度可以被

波长为 600~400 nm 的可见光激发, 再加上其无毒、制备成本低, 理论利用率高等优点, 因此在太阳能的开发和利用方面具有很大的应用潜能^[1-3]。目前制备超细氧化亚铜的主要方法是湿化学法, 其中水热法还原法在近年来得到了较大的发展, 并在制备纳米氧化亚铜粉体上表现出了干法和电解法所不能比拟的优势^[4,5], 但该法制备氧化亚铜粉体对设备要求严格且成本高; 而采用葡萄糖还原法制备氧化亚铜具有环境友

*资助信息: 2011 年国家自然科学基金项目(No.61166008 和 No.21176051), 2011 教育部重点项目(No.211141)。

[#]通讯作者。

好、工艺简单、成本低等优点而受到研究者的关注, zhang、Liang^[6-8]等采用葡萄糖还原法制备了不同形貌的氧化亚铜如八面体、星花状、方形等。王岳俊、蒋志刚^[9,10]等采用葡萄糖还原法获得了平均粒径在 0.9~2 μm 的氧化亚铜粉体, 粉体颗粒较粗, 主要针对导电铜粉应用, 而电池材料、光催化领域的应用需要更细的粉体。本工作以硫酸铜和氨水反应形成铜氨络合物, 并加入葡萄糖, 最后再加入 NaOH 溶液, 并通过控制反应温度和时间, 得到了高球形度、高分散性的纳米氧化亚铜粉体。

2. 实验部分

2.1. 粉体的制备

实验先将 CuSO₄·5H₂O 加热搅拌溶解, 控制浓度分别为 0.5 mol/L、1 mol/L、1.5 mol/L, 随后按 CuSO₄·5H₂O:NH₃·H₂O = 1:4(摩尔比)加入适量的 NH₃·H₂O 使其生成铜氨络合物, 将溶液温度升至 85 °C 后加入定量的葡萄糖, 最后加入定量的氢氧化钠溶液, 在控温状态下反应 15 min 加入冷纯水急剧冷却至 50 °C 以下, 经过滤、洗涤、真空干燥后即得产物。

2.2. 粉体表征

采用扫描电镜(SEM, XL30 & DX-4I, Philips Co.)分析产物的形貌和粒径及其分布, 测算平均粒径时, 对照片内任意 50 个以上颗粒的粒径取平均; 采用激光粒度仪(LS-300, Coulter Co.)分析产物的团聚体尺寸和分布, 采用 X 射线衍射仪(XRD, D/Max 2200, Rigaku Co.)分析产物的晶型, 采用比表面积测试仪(BET, Flowsorb 2300, Coulter Co.)测试粉体的比表面积。

3. 结果与讨论

硫酸铜 1 mol/L, 氨水 4 mol/L, 葡萄糖 1.3 mol/L, 氢氧化钠溶液 2.5 mol/L, 85 °C 反应 15 min 获得的产物测试结果见图 1。SEM 结果可以直接反应单个颗粒的粒径, 从图 1(a)可以看出粉体形貌为高球形度, 分散性好, 平均粒径为 200 nm, 激光粒度测试结果可以反映粉末团聚体的尺寸, 从图 1(b)可以看出, 团聚体平均尺寸为 210 nm, 且呈现正态分布; 图 1(c)为产物的 XRD 图, 图谱中的衍射峰峰位在 2θ 值为: 29.602°,

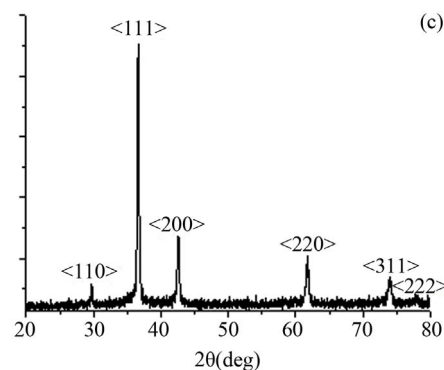
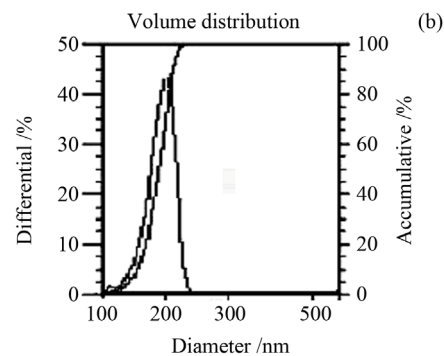
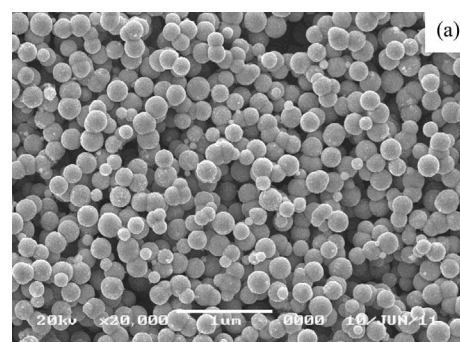


Figure 1. Characterization of as-prepared Cu₂O powder: (a) SEM; (b) Particle size and distribution by laser; (c) XRD
图 1. Cu₂O 粉末的表征: (a) 扫描电镜图; (b) 粒度分布图; (c) 衍射图

36.524°, 42.440°, 61.536°及 73.685°处, 其对应的晶面指数分别为(110), (111), (200), (220)和(311), 与 Cu₂O 的标准谱图基本一致, 表明产物为立方晶型的氧化亚铜, 且未出现金属铜的衍射峰。

3.1. 氨水浓度对产物的影响

图 2(a)~(d)分别为加入氨水 0 mol/L, 2 mol/L, 4 mol/L, 6 mol/L 的 SEM 图, 从图中可以看出未加氨水的产物粒径较大, 平均粒径为 1 μm, 均匀性和分散性较差; 产物随着氨水加入量的增加, 粒径变小, 产物的分散性和均匀性也变好, 当加入 4 mol/L 的氨水时, 产物粒平均粒径为 210 nm, 分散性和均匀性都较好;

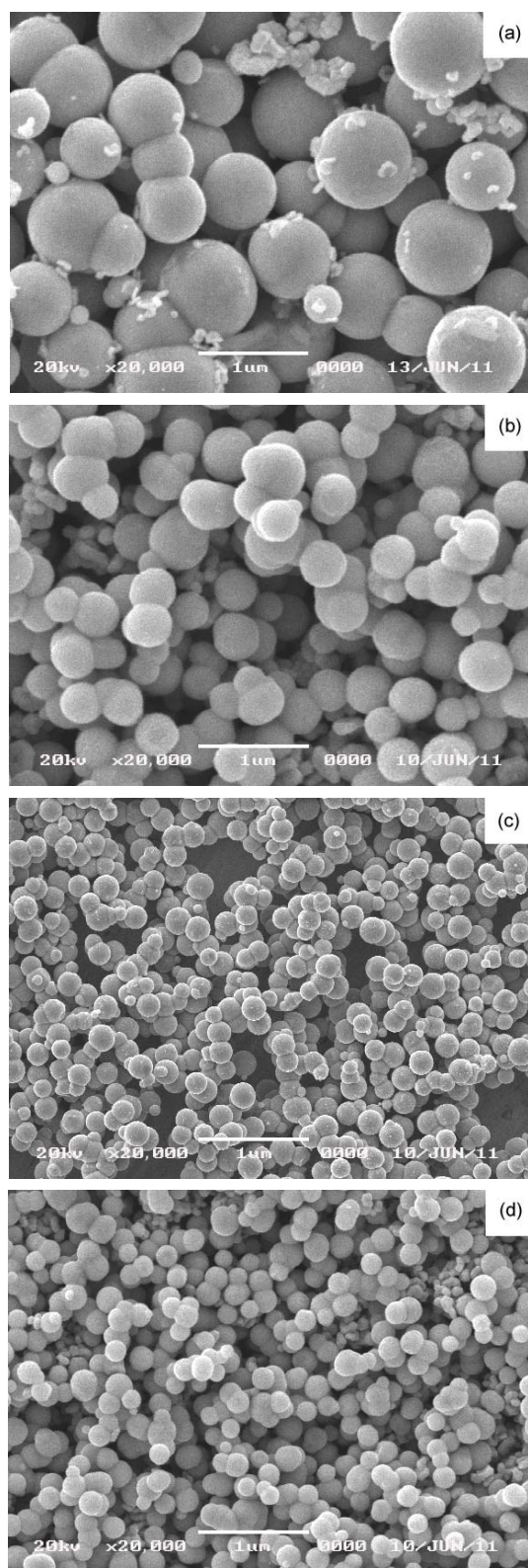


Figure 2. SEM micrographs of Cu₂O powders formed at different NH₃·H₂O concentrations: (a) 0 mol/L; (b) 2 mol/L; (c) 4 mol/L; (d) 6 mol/L

图 2. 不同氨水浓度下产物的 SEM 照片: (a) 0 mol/L; (b) 2 mol/L; (c) 4 mol/L; (d) 6 mol/L

但过量的氨水加入量会影响产物的分散性和均匀性(图 2(d)), 原因是过量的氨水会与铜离子进一步反应, 生成氢氧化铜, 实验中也发现, 过量的氨水会出现微量的沉淀物。氨水的加入, 可以使 CuSO₄·5H₂O 和 NH₃·H₂O 形成铜氨络合物, 此时加入葡萄糖对可以促使氧化亚铜的均匀形核, 最后再加入强碱性的 NaOH 溶液促使氢氧化铜的快速还原成氧化亚铜, 并促进氧化亚铜的均匀生长, 而后的快速冷却可以防止氧化亚铜进一步还原成金属铜。与王岳俊、蒋志刚^[9,10]等采用葡萄糖还原法制备的氧化亚铜粉体相比较, 本文采用加入 NH₃·H₂O 形成铜氨络合物, 通过引入低成本的氨水即获得了粒径分布均匀的单分散纳米氧化亚铜粉体。

3.2. 硫酸铜初始浓度对产物的影响

图 3 为在不同的硫酸铜初始反应浓度下得到产物的 SEM 图, 当硫酸铜浓度为 0.5 mol/L 时, 产物粒径较 1 mol/L 时小, 平均粒径为 110 nm, 见图 3(a); 当硫酸铜浓度为 1.5 mol/L 时, 产物粒径变大并且出现了大小不均的颗粒, 见图 3(b)。硫酸铜的初始反应

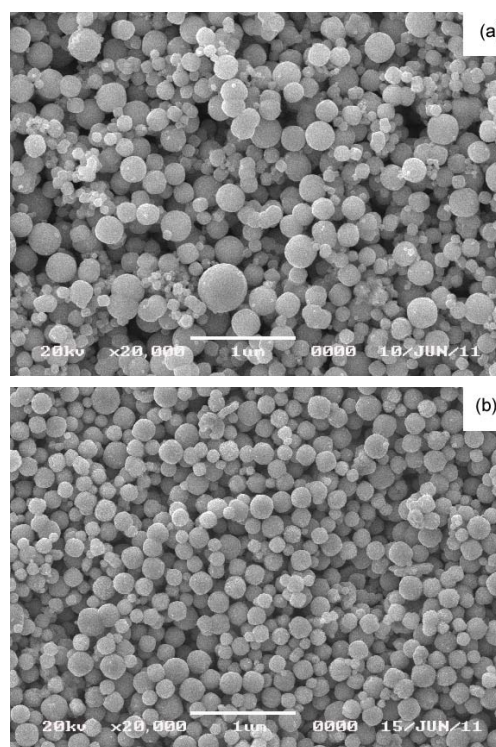


Figure 3. SEM micrographs of Cu₂O powders formed at different CuSO₄·5H₂O concentrations: (a) 0.5 mol/L; (b) 1.5 mol/L

图 3. 不同硫酸铜初始浓度下产物的 SEM 照片: (a) 0.5 mol/L; (b) 1.5 mol/L

浓度对产物的粒径有着较大影响, 在本实验范围内产物粒径随硫酸铜浓度增大而变小。其主要原因是: 1) 随着反应物浓度增大, 晶核形成速率增快, 形核速率远远大于长大速率, 因此有利于生成细小的氧化亚铜颗粒; 2) 当反应物浓度为 1.5 mol/L 时, 一方面增加了单位时间内的形核数量, 另一方面浓度的提高大大加快了新生氧化亚铜扩散到原有氧化亚铜晶核表面的速率, 从而使得氧化亚铜的粒径均匀性降低。实验表明硫酸铜浓度在 1 mol/L 时产物(见图 1(a))的分散性、均匀性及粒径都相对理想, 且对产品的工业化生产也是有利的。

3.3. 反应温度对产物的影响

在固定反应条件: 硫酸铜 1 mol/L, 氨水 4 mol/L, 葡萄糖 1.3 mol/L, 氢氧化钠溶液 2.5 mol/L, 改变葡萄糖反应温度以考察其对产物的影响。葡萄糖的还原能力随反应温度的升高而增强, 在不同的反应温度下, Cu₂O 的生成速率会有很大的差别, 从而导致粉体粒径上的差异。葡萄糖对产物的形貌及粒径有较大的影响, 从图 4 可以看出当葡萄糖反应温度为 65℃时, 粉体粒径为 430 nm, 主要原因是在该温度下, 葡萄糖的还原能力较弱, Cu₂O 的生成和增长都比较缓慢; 在 65℃~75℃之间, 粉体粒径随葡萄糖反应温度的升高而增大, 而当葡萄糖反应温度大于 80℃时, 葡萄糖的还原能力迅速增强, 反应时生成的 Cu₂O 颗粒的数量增多, Cu₂O 颗粒互相碰撞长大的机会变小, 因此生成的产物粒径变小, 而当葡萄糖反应温度大于 90℃,

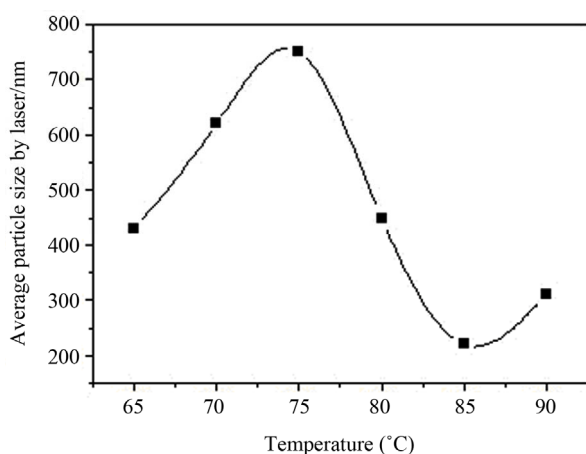


Figure 4. The influence of reaction temperature of glucose on size of Cu₂O powder

图 4. 葡萄糖反应温度对氧化亚铜粉体粒度的影响

粉体粒径变得很细但粉体团聚度增加, 因此用激光粒度测试仪所测试的粒径结果变大。

3.4. 葡萄糖和氢氧化钠用量对产物的影响

在其他反应条件不变的情况下改变葡萄糖的用量, 考察葡萄糖用量对粉体粒径和分散性的影响, 图 5 为在不同的葡萄糖用量下, 产物的 SEM 图, 从图中可以看出当葡萄糖的用量为 1 mol/L 时, 得到的颗粒球体表面不光滑, 附着有一些不规则的小颗粒, XRD 结果显示为 Cu₂O; 当葡萄糖用量为 1.5 mol/L 时得到的产物中出现了金属 Cu 颗粒, 见图 6 XRD 结果。实验表明, 当葡萄糖的用量为 1.3 mol/L 时得到的氧化亚铜粉体表面光滑, 大小均匀且分散性好, 见图 1(a)。葡萄糖在还原过程中会被氧化成葡萄糖酸, 且葡萄糖具有一定的还原能力, 因此葡萄糖用量对氧化亚铜粉体的形成是有一定影响的。此外, 在该反应体系中, 葡萄糖被还原成葡萄糖酸会消耗掉一部分氢氧化钠, 同时在反应体系中过量一定量的氢氧化钠以维持系统的稳定对反应的顺利进行是有利的。实验发现, NaOH 用量对产物的粒径影响不大, 但对产物的表面形貌和

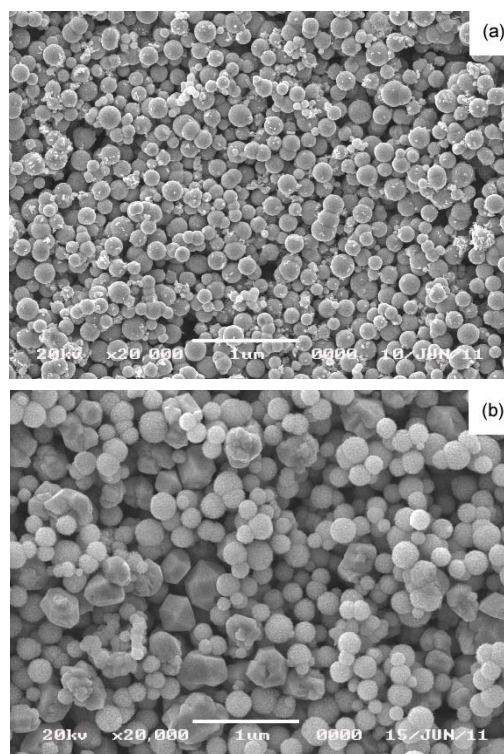


Figure 5. The SEM of particle of Cu₂O with different dosage of glucose: (a) 1 mol/L; (b) 1.5 mol/L

图 5. 不同葡萄糖用量下产物的 SEM 图: (a) 1 mol/L; (b) 1.5 mol/L

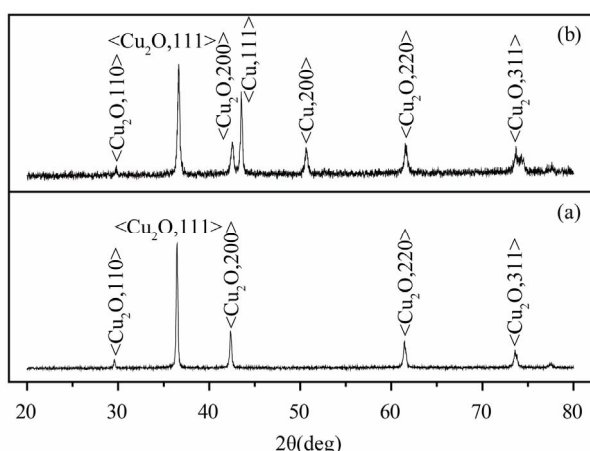


Figure 6. The XRD of particle of Cu_2O with different dosage of glucose: (a) 1 mol/L; (b) 1.5 mol/L

图 6. 不同葡萄糖用量下产物的 XRD 图: (a) 1 mol/L; (b) 1.5 mol/L

分散性有一定的影响, 在实验范围内随 NaOH 用量的增加, 颗粒的表面形貌和分散性变好, 当 NaOH 为 2.5 mol/L 时产物的表面形貌光滑且分散性好。

4. 结论

采用硫酸铜和氨水反应形成铜氨络合物, 并改变加料顺序, 制备了球形度高、分散性好, 具粒度可控的纳米氧化亚铜粉末, 其平均粒径为 210 nm, 比表面积为 $5.1 \text{ m}^2/\text{g}$; 该方法具有成本低、工艺简单的特点, 适合于工业生产。在实验范围内, 产物粒径随氨水加入量和硫酸铜初始反应浓度的增加有而变小, 反应温度主要影响葡萄糖的还原性, 反应温度和葡萄糖用量对产物的粒径和分散性和形貌有着重要的影响, 氢氧化钠用量对产物的粒径影响较小, 但对产物的表面形

貌和分散性有一定的影响。

5. 致谢

本文感谢 2011 年国家自然科学基金项目 (No. 61166008 和 No.21176051) 以及 2011 教育部重点项目 (No.211141) 的资助。感谢成钧老师、周秀娟老师在测试上的帮助。

参考文献 (References)

- [1] S. Kakuta, T. K. Abe. Photocatalytic activity of Cu_2O nanoparticles prepared through novel synthesis method of precursor reduction in the presence of thiosulfate. *Solid State Science*, 2009, 11(8): 1465-1469.
- [2] K. Akimoto, S. Ishizuka, M. Yanagita, et al. Thin film deposition of Cu_2O and application for solar cells. *Solar Energy*, 2006, 80(6): 715-722.
- [3] C. Wang, H. Daimon, Y. Lee, et al. Synthesis of monodisperse Pt nanocubes and their enhanced catalysis for oxygen reduction. *Journal of American Chemical Society*, 2007, 129(22): 6974-6975.
- [4] 朱红飞, 陈乾旺等. 在酸性条件下合成氧化亚铜纳米立方体 [J]. *无机化学学报*, 2004, 120(10): 1172-1176.
- [5] 陈之战, 施而畏等. 水热条件下 Cu_2O 的连生习性 [J]. *人工晶体学报*, 2001, 30(4): 369-374.
- [6] X. J. Zhang, Z. L. Cui. One-pot growth of Cu_2O concave octahedron microcrystal in alkaline solution. *Materials Science Engineering B*, 2009, 162(2): 82-86.
- [7] Z. H. Liang, Y. J. Zhu. Synthesis of uniformly sized Cu_2O crystals with star-like and flower-like morphologies. *Materials Letters*, 2005, 59(19/20): 2423-2425.
- [8] J. S. Xu, D. F. Xue. Five branching growth patterns in the cubic crystal system: A direct observation of cuprous oxide microcrystals. *Acta Materialia*, 2007, 55(7): 2397-2406.
- [9] 王岳俊, 周康根, 蒋志刚. 葡萄糖还原氢氧化铜制备球形氧化亚铜及其粒度控制研究 [J]. *无机化学学报*, 2011, 27(12): 2405-2412.
- [10] 蒋志刚, 王岳俊, 周康根. 以氢氧化铜为前驱体制备单分散球形氧化亚铜粉末 [J]. *材料开发与应用*, 2010, 25(3): 17-21.