

不同还原剂制备氧化亚铜及其电化学性能研究

宣振华¹, 张嘉树², 沈永森³

- (1. 新昌制药厂, 浙江 新昌 312500;
2. 绍兴市纳诺高科有限公司, 浙江 绍兴 312000;
3. 绍兴文理学院 化学化工学院, 浙江 绍兴 312000)

摘要:基于绿色化学的思想,运用软模板法成功的实现了环境友好型的不同还原剂如葡萄糖、麦芽糖等在水中还原 Cu^{2+} ,制得了形貌不同的纳米氧化亚铜(Cu_2O)晶体,用X射线衍射仪(XRD)和原子力显微镜(AFM)对所得产物进行表征,并研究了纳米 Cu_2O 修饰电极的电化学行为。该制备方法简单易行,为纳米 Cu_2O 的绿色合成提供了新的途径。

关键词:绿色化学;软模板法;不同还原剂;纳米氧化亚铜;电化学性能

中图分类号:O614.121

文献标识码:A

文章编号:1671-5322(2013)02-0073-06

氧化亚铜(Cu_2O)是一种p型半导体材料,其禁带宽度约为2.0 eV。由于量子尺寸效应,随着粒径的减小,超细 Cu_2O 展现出奇特的光学、电学及光电化学性质和催化活性^[1-2],在太阳能转换、电子学、磁储存装置、生物传感及催化方面有着广泛的应用^[3-6]。另外,纳米 Cu_2O 无毒,制备成本低,原料来源广泛,所以近年来对纳米 Cu_2O 的合成及应用研究已经成为了热点。

目前纳米 Cu_2O 的制备方法主要有化学还原法、电解沉积法、络合沉淀法、沉淀转化法、固相合成法、高能射线辐照法、水热法等^[7-11],其中,化学还原法以其化学反应过程容易控制、条件温和、原料设备简单等优势而被广泛使用^[12-15]。然而,很多合成工艺仍采用一些毒性较大的物质为还原剂,如亚硫酸钠、水合肼、次亚磷酸钠等^[16-18]。一方面,如果这些还原剂用量少,铜离子不能全部被还原;另一方面,如果还原剂过量,水合肼或亚硫酸钠的毒性较大,则会使环境治理的成本较高。因此,探索环境友好的制备纳米 Cu_2O 的方法仍然是材料科学领域的研究目标之一。本文从还原剂的种类入手,选择天然的还原剂或者环境友好的材料,通过软模板的方法来制备 Cu_2O ,并利用X射线衍射仪(XRD)和原子力显微镜(AFM)对合成的纳米材料进行了表征,最后将使用不同还

原剂制备的纳米 Cu_2O 修饰到电极上,研究了其电化学行为。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

五水硫酸铜,氢氧化钠,麦芽糖,果糖由国药集团化学试剂有限公司提供;十六烷基三甲基溴化胺(CTAB)购买于天津市远航化学品有限公司;BR缓冲溶液(自制);抗坏血酸(AA),葡萄糖,无水乙醇,乙醚由上海化学试剂有限公司提供;Nafion(5%)购自于Sigma-aldrich公司;实验所用试剂均为分析纯,实验用水均为二次去离子水。

5500型原子力显微镜(AFM,美国安捷伦科技有限公司);D8 ADvANCE型X射线衍射仪(XRD,德国BRUKER/AXC公司);CHI 660D电化学工作站(上海辰华仪器有限公司);电化学测量采用三电极系统:玻碳电极($\Phi=3\text{ mm}$)或修饰电极为工作电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,铂丝电极为对电极;KQ-100E型超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司);BSZ24S型分析天平(北京赛多利斯仪器系统有限公司);GL-16 II型离心机(上海安亭科学仪器厂)。

1.2 纳米氧化亚铜的制备

将2.5 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和一定量的NaOH溶

收稿日期:2013-05-23

作者简介:宣振华(1983-),男,浙江绍兴人,主要研究方向为原料药及化学中间体生产管理。

入到 100 mL 蒸馏水中,超声混合,然后加入一定量的 CTAB,搅拌 30 min。然后在剧烈搅拌下加入不同的还原剂(还原剂不同,加入量不同)。反应完全后,有大量的红色物质析出。过滤并依次用二次去离子水,无水乙醇,乙醚洗涤;最后在 60 °C 下真空干燥 3 h。

1.3 修饰电极的制备

首先将电极在鹿皮上用 Al_2O_3 粉抛光至镜面,分别用蒸馏水,无水乙醇和二次蒸馏水超声清洗 1 min。洗净的电极再用二次蒸馏水冲洗,最后用 N_2 吹干,备用。然后分别称取用不同还原剂制备的纳米 Cu_2O 4 mg,与 2 mL 含 0.05% Nafion 的乙醇溶液混合超声至一种稳定的红色溶液。移取该混合溶液 10 μL 滴涂于清洁的玻碳电极表面,置于红外灯下干燥 2 h,即制得纳米 Cu_2O 修饰的玻碳电极。

1.4 实验方法

实验采用三电极体系,以 BR 缓冲溶液作为支持电解质,采用循环伏安法进行测试。电位扫描范围为 $-0.8 \text{ V} \sim 0.8 \text{ V}$ (vs. SCE),扫描速率为 100 mV/s;电化学测量均在室温条件下进行。

2 结果和讨论

2.1 葡萄糖作为还原剂制备纳米 Cu_2O

在实验中,我们发现加入 CTAB 后,溶液变为深绿色,当逐渐加入葡萄糖时,溶液的颜色逐渐变黑,继续加入葡萄糖,溶液中有大量红色物质出现,等溶液变为橘红色时,停止加样,此时加入葡萄糖的质量为 6.0 g(根据差量法计算得出)。图 1a 为用该法制备的 Cu_2O 粉末,可以看到 Cu_2O 呈砖红色,这和文献[19]报道的 Cu_2O 的颜色相符合。当用无水乙醇超声溶解后溶液变为橘红色。图 1b 为该纳米 Cu_2O 的 XRD 谱图,从图中可以看出,该纳米 Cu_2O 样品有 6 个峰, 2θ 值依次为 29.600, 36.523, 42.440, 61.537, 73.685 和 77.740,对应的晶面分别为 $\langle 110 \rangle$, $\langle 111 \rangle$, $\langle 200 \rangle$, $\langle 220 \rangle$, $\langle 311 \rangle$ 和 $\langle 222 \rangle$,与国际标准卡片相比较,确定为 Cu_2O 晶体。XRD 图显示该样品没有杂质峰,表明制备出了纯的 Cu_2O 晶体。图 1c 为 Cu_2O 的 AFM 图,从图中可以看出,该纳米 Cu_2O 呈椭圆形,大小比较均匀,粒径大约为 4 nm。

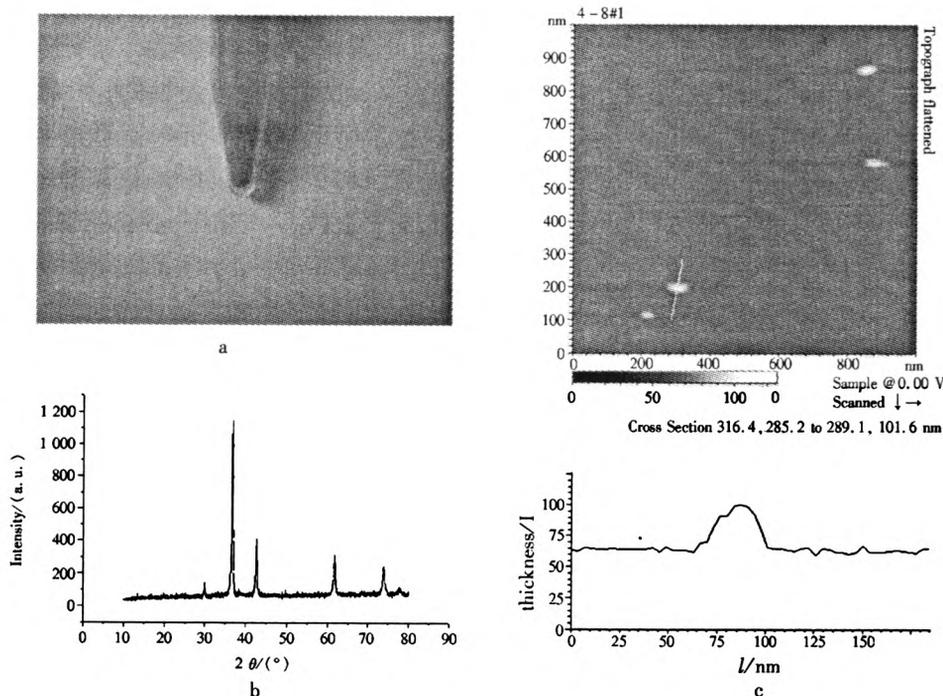


图 1 用葡萄糖作为还原剂制备的纳米 Cu_2O 的表征图

Fig. 1 The picture (a), XRD (b) and AFM (c) characterization of nano - cuprous oxide with glucose as reducing agents

2.2 果糖作为还原剂制备纳米 Cu_2O

在用果糖作为还原剂制备纳米 Cu_2O 时,出现的现象同葡萄糖,溶液变为橘红色时,加入的果糖的质量也为 6.0 g。但是制备出来的 Cu_2O 粉末呈土红色(图 2a),用无水乙醇溶解后可得到均

匀分散的橘红色液体。图 2b 为用该方法制备的 Cu_2O 的 XRD 谱图,从该谱图也可以确定制备的为纯 Cu_2O 晶体。但是 AFM 图同葡萄糖作还原剂时完全不同,从图 2c 中可以看到,该纳米 Cu_2O 呈晶须状,直径为 1 nm 左右,长度不等。

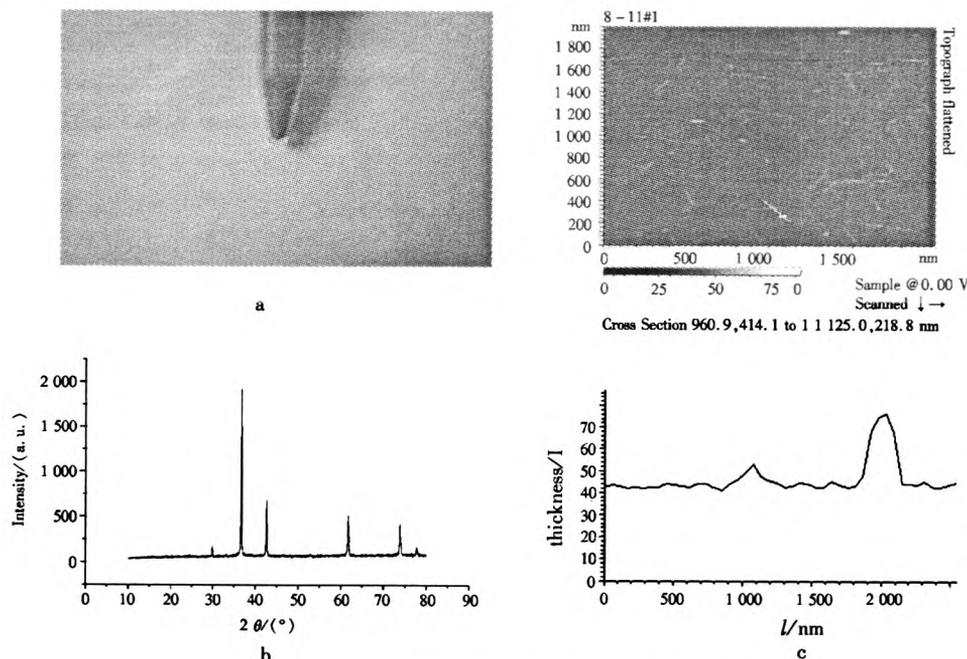


图2 用果糖作为还原剂制备的纳米 Cu_2O 的表征图

Fig. 2 The picture (a), XRD (b) and AFM (c) characterization of nano-cuprous oxide with fructose as reducing agents

2.3 麦芽糖作为还原剂制备纳米 Cu_2O

用麦芽糖作为还原剂时出现的现象以及加入的量同葡萄糖和果糖一样。图 3a 为真空干燥后的 Cu_2O 粉末和用无水乙醇超声溶解后的 Cu_2O 悬浮液。纳米 Cu_2O 粉末的 XRD 表征结果见图 3b,图中峰的相对强度与顺序与文献值^[19]基本吻合,且无 Cu 和 CuO 的峰,表明所制备的纳米 Cu_2O 的纯度很高。该方法制备的纳米 Cu_2O 的 AFM 表征如图 3c 所示,从图中可以看到用该法制备的纳米 Cu_2O 的粒径较小,约为 2.5 nm,颗粒无团聚,分散比较均匀。

2.4 AA 作为还原剂制备纳米 Cu_2O

在用 AA 作为还原剂制备纳米 Cu_2O 时,加入 CTAB 后,溶液同样也变为深绿色,当逐渐加入 AA 时,溶液的颜色先变黑然后出现大量的红色物质,等溶液变为橘红色时,停止加样,此时加入的 AA 的质量为 0.769 5 g。图 4a 为真空干燥后的 Cu_2O 粉末,从图中可以看出该样品也呈现出砖红色,用无水乙醇溶解后可得到均匀分散的橘

红色液体。相比于葡萄糖作为还原剂制备的 Cu_2O 的颜色要浅些。从 XRD 谱图中(图 4b)可以看出该 Cu_2O 样品中有 6 个峰, 2θ 值依次为 29.600, 36.523, 42.440, 61.537, 73.685 和 77.740。与国际标准卡片相比较,确定为纯 Cu_2O 晶体,并且所有强且尖锐的衍射峰能够很容易地指示为纯相的立方结构的 Cu_2O 。计算的晶格常数 $a = 0.4275$ nm,与标准数据十分接近($a = 0.4269$ nm),此外,没有检测到其他杂质。图 4c 为 Cu_2O 的 AFM 图,从图中可以看出用该法所制备的纳米 Cu_2O 也呈椭圆形,粒径为 7 nm 左右,颗粒分散很好,但是大小不均一。

2.5 电化学性能研究

将使用不同还原剂制备的 Cu_2O 修饰在玻碳电极表面,并作为工作电极,置于 0.2 mol/L BR 缓冲溶液中,采用循环伏安法在 -0.8 V ~ 0.8 V 范围内研究其电化学行为。研究表明,在不同的 pH 情况下,循环伏安曲线有明显的不同,其

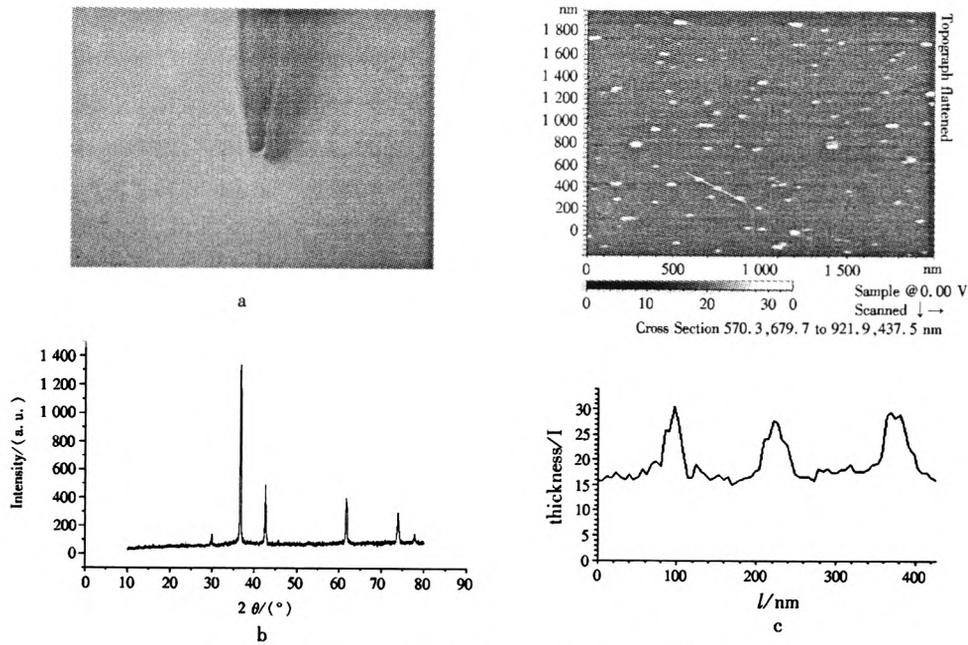


图 3 用麦芽糖作为还原剂制备的纳米 Cu₂O 的表征图

Fig.3 The picture (a), XRD (b) and AFM (c) characterization of nano - cuprous oxide with maltose as reducing agents

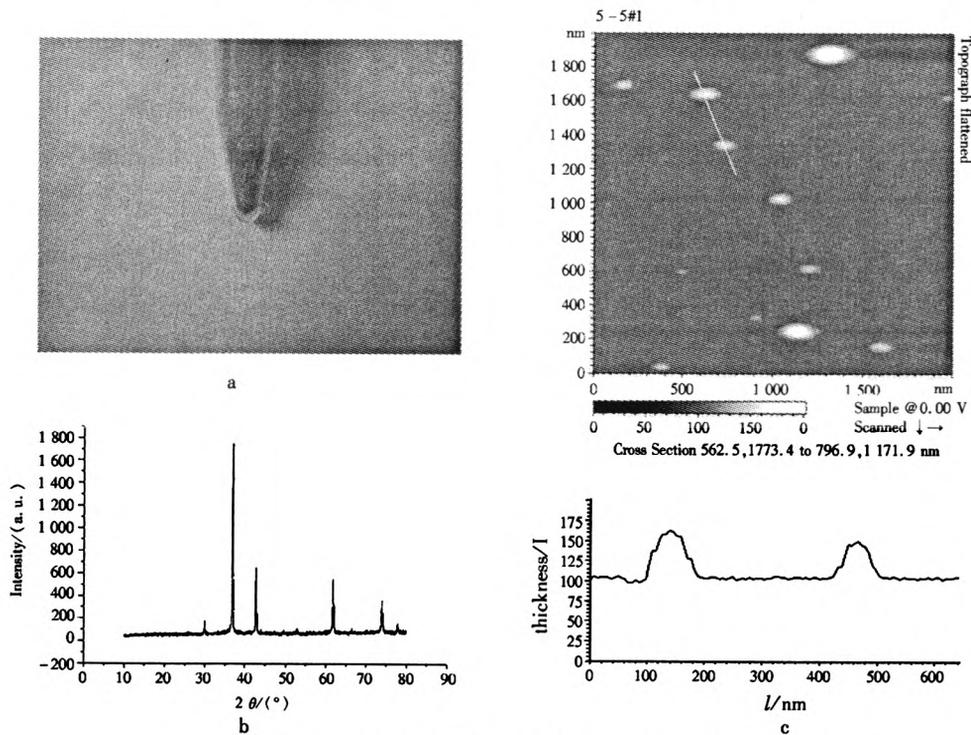


图 4 用 AA 作为还原剂制备的纳米 Cu₂O 的表征图

Fig.4 The picture (a), XRD (b) and AFM (c) characterization of nano - cuprous oxide with AA as reducing agents

中在 pH 为 4.5 的 BR 缓冲溶液中电化学行为最好,所以本实验选用 pH 4.5 的 BR 缓冲溶液进行进一步研究。图 5 为不同还原剂制备的纳米 Cu₂O 修饰电极在 pH 4.5 的 BR 缓冲溶液中的循环

伏安图。从图中可以看出,所有的纳米 Cu₂O 修饰电极在 -0.8 V ~ 0.8 V 的电位窗口内出现了较强的氧化还原峰。该峰对应于纳米 Cu₂O 的 Cu(II)/Cu(I)的氧化还原,这和文献报道的相一致^[20]。

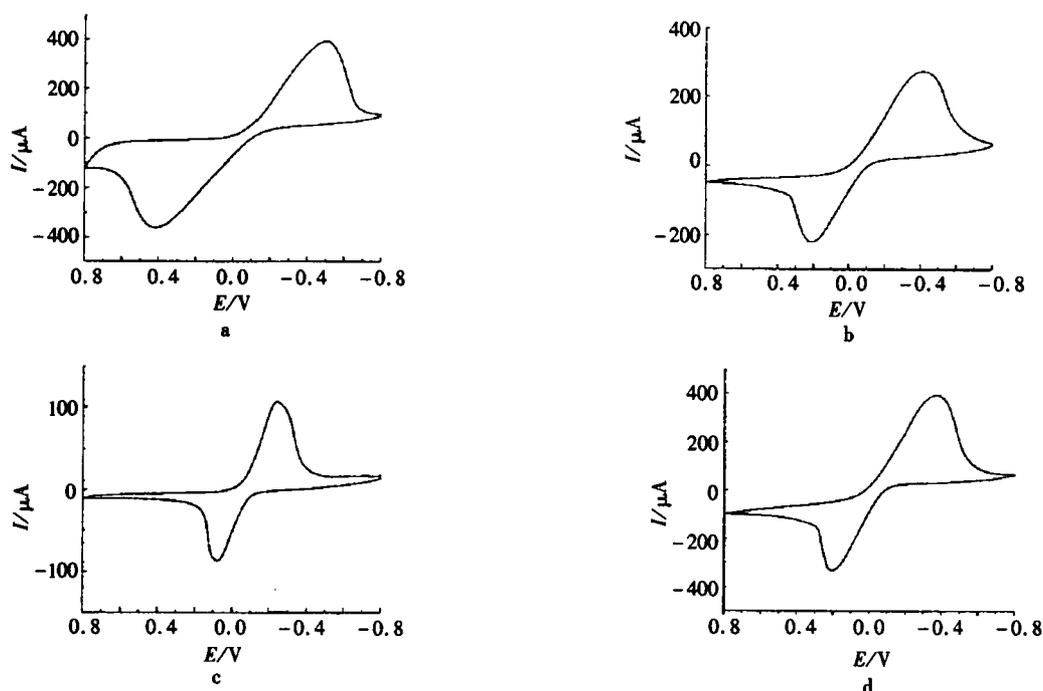
图5 不同还原剂制备的纳米 Cu_2O 修饰电极的循环伏安图

Fig. 5 Cyclic voltammograms of different nanocuprous oxide modified electrode

用葡萄糖作为还原剂制备的 Cu_2O 修饰电极的循环伏安图如图5a所示,从图中可以看到,该修饰电极在0.45和-0.45附近出现了一对很强的还原氧化峰。而用果糖作为还原剂制备的 Cu_2O 修饰电极的循环伏安图在0.2和-0.4 V附近分别出现了一对 Cu_2O 的还原氧化峰(5b)。同葡萄糖作为还原剂制备的 Cu_2O 修饰电极相比,氧化峰电位位移了0.25 V,还原峰电位变化不大。图5c为用麦芽糖作为还原剂制备的 Cu_2O 修饰电极的循环伏安图,从图中可以发现,该修饰电极在0.1和-0.2 V附近分别出现了一对很强的还原氧化峰。同葡萄糖作为还原剂制备的 Cu_2O 修饰电极相比,不但氧化峰电位发生了明显的负移,还原峰电位也发生了明显的改变。用AA作为还原剂制备的 Cu_2O 修饰电极的循环伏安图在0.2和-0.4附近分别出现了一对很强的还原氧化峰(图5d),同用果糖作为还原剂制备的 Cu_2O 修饰电极的循环伏安图类似。综合比较以

上4个循环伏安图,可以看出,用葡萄糖作为还原剂制备的 Cu_2O 修饰电极的电化学信号最高,而用麦芽糖作为还原剂制备的 Cu_2O 修饰电极的可逆性最好。这可能是由于还原剂不同,制备得到的粒子大小、形貌也不同,甚至组成也不同,导致电化学信号的差异。

3 结论

在低温下,以软模板法成功的研究了用不同还原剂制备纳米 Cu_2O 的方法,并且对所制备的样品进行了XRD和AFM表征,分析结果都表明所得产物均为 Cu_2O 纯相。值得一提的是,本实验采用的还原剂均为天然还原剂或者环境友好材料,使用该方法制备 Cu_2O 具有环保、操作简单、反应速度快等优点。最后将制备的不同纳米 Cu_2O 修饰到电极上,三电极体系循环伏安法研究了不同纳米 Cu_2O 修饰电极的电化学行为,并且做出了比较。

参考文献:

- [1] Burda C, Chen X, Narayanan R, El-Sayed M A. Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes[J]. Chem. Rev, 2005,105(4):1 025 - 1 102.
- [2] Li X D, Gao H S, Murphy C J, et al. Nanoindentation of Cu_2O Nanocubes[J]. Nano. Letters, 2004,4(10):1 903 - 1 907.
- [3] 马丽丽,余颖,黄文娅,等.多元醇法制备 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CNTs}$ 复合材料的研究化学学报[J]. 2005,63(18):1641 - 1645.

- [4] Yu Y, Ma L L, Huang W Y, et al. Coating MWNTs with Cu_2O of different morphology by a polyol process[J]. *J. Solid State Chem*, 2005,178(5):1 488 - 1 494.
- [5] Liu Y L, Liu Y C, Mu R, et al. The structural and optical properties of Cu_2O films electrodeposited on different substrates [J]. *Semiconductor Science and Technology*, 2005,20(1):44 - 49.
- [6] Liu R, Kulp E A, Oba F, et al. Epitaxial Electrodeposition of High - Aspect - Ratio Cu_2O (110) Nanostructures on InP (111)[J]. *Chem. Mater*, 2005,17:725 - 929.
- [7] Lee J, Tak Y. Selective electrodeposition of ZnO onto Cu_2O [J]. *Electrochem. Commun*, 2000,2:765 - 768.
- [8] Tang Y W, Chen Z G, Jia Z J, et al. Electrodeposition and characterization of nanocrystalline cuprous oxide thin films on TiO_2 films[J]. *Mater. Lett*, 2005,59:434 - 438.
- [9] 朱红飞,陈乾旺,牛和林,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*,2004,20:1 172 - 1 176.
- [10] Xu H L, Wang W Z, Zhu W. Shape evolution and size - con - trollable synthesis of Cu_2O octahedra and their morphology - dependent photocatalytic properties[J]. *J. Phys. Chem. B*, 2006,110:13 829 - 13 834.
- [11] Qu Y L, Li X Y, Chen G H, et al. Synthesis of Cu_2O nano - whiskers by a novel wet - chemical route[J]. *Mater. Lett*, 2008,62:886 - 888.
- [12] 郭雨,石国亮,王军锋,等. 均相还原法制备八面体氧化亚铜晶体[J]. *合成化学*,2008,16(3):340 - 341.
- [13] Huang L, Peng F, Yu H, et al. Synthesis of Cu_2O nanoboxes, nanocubes and nanospheres by polyol process and their adsorption characteristic[J]. *Materials Research Bulletin*, 2008,43(11):3 047 - 3 053.
- [14] Zhu J W, Bi H P, Wang Y P, et al. Solution - phase synthesis of Cu_2O cubes using CuO as a precursor[J]. *Mater. Lett*, 2008,62(14):2 081 - 2 083.
- [15] Song H C, Cho Y S, Huh Y D. Morphology - controlled synthesis of Cu_2O microcrystal[J]. *Mater. Lett*, 2008,62(10 - 11):1 734 - 1 736.
- [16] Jimenez - Cadena G, Comini E, Ferroni M, et al. Synthesis of Cu_2O bi - pyramids by reduction of $\text{Cu}(\text{OH})_2$ in solution [J]. *Mater. Lett*, 2010,64(3):469 - 471.
- [17] Wang N, He H C, Han L. Room temperature preparation of cuprous oxide hollow microspheres by a facile wet - chemical approach[J]. *Applied Surface Science*, 2010,256(23):7 335 - 7 338.
- [18] Zhang H G, Zhu Q S, Wang Y, et al. Low - cost synthesis of hollow Cu_2O octahedral with more than one shell[J]. *Mater. Lett*, 2007,61:4 508 - 4 511.
- [19] 刘传银,胡军福,李学强. 纳米氧化亚铜的制备及其电化学性质[J]. *化学研究学报*,2005,16(4):55 - 57.
- [20] You T Y, Niwa O, Tomita M, et al. Characterization and Electrochemical Properties of Highly Dispersed Copper Oxide/Hydroxide Nanoparticles in Graphite - like Carbon Films Prepared by RF Sputtering[J]. *Electrochem. Commun*, 2002,4:468 - 471.

Preparation of Nano - cuprous Oxide with Different Reducing Agents and its Electrochemical Behavior

XUAN Zhen-hua¹, ZHANG Jia-shu², SHEN Yong-miao³

(1. Xinchang Pharmaceutical Factory, Zhejiang, Xinchang 312500, China;
2. Shaoxing Nanuo Gaoke Co Ltd, Shaoxing Zhejiang 312000, China;
3. Department of Chemistry, Shaoxing University, Shaoxing Zhejiang 312000, China)

Abstract: Based on the idea of green chemistry, we have used soft template method to achieve the reduction of Cu^{2+} in water with glucose, maltose, etc. Different nano - cuprous oxide crystals had been prepared and characterized by XRD and AFM methods, and the electrochemical behavior of nano - cuprous oxide were investigated. This method was simple and green, and it provided a new way for preparation of nano - cuprous oxide.

Keywords: Green chemistry; Soft template method; Different reducing agents; Nano - cuprous oxide; Electrochemical behavior

(责任编辑:沈建新)