

纳米氧化亚铜的制备方法研究

余 颖 杜飞鹏

(华中师范大学物理科学与技术学院 武汉 430079)

摘 要 近年来, 国内外专家学者对纳米材料的制备表现出很大的兴趣, 并通过不同的物理、化学方法制备出了许多纳米材料, 纳米氧化亚铜就是其中之一。本文着重综述了近年国内外制备纳米氧化亚铜粉末、薄膜及纳米线的方法。

关键词 纳米氧化亚铜 制备 进展

Progress of Research on Preparation Methods of Nano-Cuprous Oxide

Yu Ying, Du Feipeng

(College of Physical Science and Technology Wuhan 430079)

Abstract Nano-cuprous oxide, which has been received much attention in recent years, has many promising applications in various fields. The aim of this paper is to give a preliminary review on the preparation of nano-granule, nano-membrane and nano-thread for cuprous oxide.

Key words Nano-cuprous oxide, Preparation, Research development

氧化亚铜(Cu_2O)是 p 型半导体材料, 用途广泛。除在有机合成中可作为催化剂使用外, 也可作为船舶防腐涂料及杀虫剂, 更应用于陶瓷和电子器件方面。由于量子尺寸效应, 纳米级氧化亚铜具有特殊的光学、电学及光电化学性质, 在太阳能电池、传感器、超导体^[1~5]、制氢^[6~8]和电致变色^[9]等方面有着潜在的应用, 甚至有专家预言^[10,11]纳米氧化亚铜可以在环境中处理有机污染物, 因此研究制备纳米氧化亚铜的方法就成为当前的研究热点之一。本文主要对近年来制备纳米氧化亚铜粉末、薄膜及纳米线的方法进行了详细综述。

1 制备纳米氧化亚铜粉体的方法

1.1 化学沉积法

化学沉积法是在化学反应中加入沉淀分散剂来得到所需微粒。本法较其它方法实验条件要求简单, 但合适的添加剂很重要。

Dong 等^[12]的研究表明, 反应体系中不添加有机添加剂得到的氧化亚铜不纯, 因为体系中的还原剂 N_2H_4 是强还原剂, 很容易把 Cu^{2+} 还原为 Cu 单质; 添加十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)得到的是六边形纯单晶氧化亚铜; 添加葡萄糖得到的是多晶纯氧化亚铜, 而且随添加量由小到大

余 颖 女, 博士, 副教授。 E-mail: yythata@yahoo.com.cn

国家自然科学基金资助项目(20207002)

2003-04-08 收稿

变化时,晶形从立方形向球形转化,微粒大小也由 30nm 减小到 9nm。其可能的机理是,添加 CTAB 起到两个作用:一是 Cu_2O 核吸附溶液中的 OH^- 而带负电荷,CTAB 带正电荷吸附 Cu_2O 核而形成覆盖层,抑制了 N_2H_4 把 Cu^+ 还原为 Cu , 其二是形成的覆盖层由于同荷排斥作用,阻止核与核之间聚集。添加葡萄糖不仅仅是有 OH^- 的缘故,主要是由于位阻效应, OH^- 配体形成了笼子,把 Cu^{2+} 关在里面,只有小分子的 OH^- 能自由渗透。当 N_2H_4 把 Cu^{2+} 还原为 Cu^+ , 就迅速的和 OH^- 结合得到 CuOH , 最后得到纯氧化亚铜。

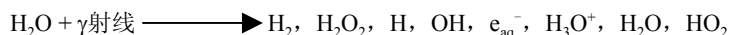
Borgohain 等^[13]在聚乙烯吡咯烷酮存在下,加热铜的酒石酸钾钠与葡萄糖溶液,离心,真空干燥,得到 10~45nm 的氧化亚铜。随着晶体尺寸的减小,晶体颜色由红色向橙色变化。

1.2 电化学法

电化学法也称电解法,是制备纳米氧化亚铜比较常用的一种方法。Borgohain 等^[13]用电化学方法制备氧化亚铜时,在电解池中铜电极作阴极,Pt 电极作阳极, CH_3CN 和 THF 的加入比例为 4/1,支持电解质四正辛基溴化铵(TOAB)作为稳定剂。在合成前,把 N_2 通入电解池中以除去溶解的 O_2 ,使电解在 N_2 氛围下进行,且池中多余的 O_2 用于氧化得到氧化亚铜。在一定的电流作用下,阴极溶解变为 Cu^{2+} ,又迅速被还原得 Cu^+ ,同时被活性 TOAB 保护起来,得到纯的绿色氧化亚铜晶体,大小为 2~8nm。

1.3 辐照法

近几年在中国科技大学建立起来的 γ 辐射合成方法不需要真空、高温等条件,在常温和常压下即可操作,而且合成工艺简单,成本低廉,是一种很有发展前途的纳米材料合成方法。这种方法已经在纳米金属材料、纳米合金材料和纳米氧化物材料的制备方面显示了它的优越性。辐射化学合成方法制备纳米材料所用 γ 辐射源主要是 ^{60}Co 源。其基本原理^[14]如下:水接受辐射后被激发,并发生电离,其初级过程可总结为下式:



其中 $\cdot\text{H}$ 和 e_{aq}^- 活性粒子是还原性的, e_{aq}^- 的标准还原电位为 -2.77V, $\cdot\text{H}$ 的某些还原电位为 -2.13V,具有很强的还原能力,可以还原水溶液中的某些金属离子。加入异丙醇或异丁醇清除氧化性自由基 $\cdot\text{OH}$,水溶液中的 e_{aq}^- 和 $\cdot\text{H}$ 可以逐步把溶液中的金属离子还原为金属原子或低价金属离子,然后新生成的低价金属离子化合物聚集成核,形成胶体,由胶体再生长成纳米颗粒,从溶液中沉淀出来。用 γ 射线辐照法生成 14nm 氧化亚铜的原理^[15]为:调节化学配方使 Cu^{2+} 在辐照过程中的还原控制在 Cu^+ 阶段, Cu^+ 迅速与 OH^- 反应生成 CuOH ,因其不稳定而随即分解为 Cu_2O 。

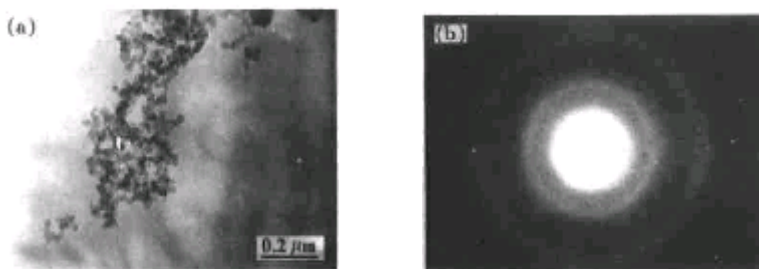


图 1 纳米氧化亚铜的 TEM 分析^[16]

Fig.1 TEM morphology(a) and electron diffraction pattern(b) of Cu_2O ultrafine powder^[16]

陈祖耀等^[16]采用紫外射线辐照法制备了氧化亚铜超细粉：在 0.001~0.1mol/L 硫酸铜溶液中加入缓冲溶液控制 pH 在 4.6 左右，再加入适量异丙醇、十二烷基磺酸钠或聚乙烯醇等分散剂和表面活性剂后，超声脱气并通入氮气以尽可能降低溶液中的氧含量，采用紫外光辐照。结果产生的粒子分布均匀，呈球形，平均尺寸小于 20nm(如图 1)。在紫外射线辐照反应中并存两种效应，即光化学吸收引起反应物激发而还原和受紫外射线辐照产生水合电子进行还原，它们在不同反应阶段起主导作用。

微波辐照法^[17]具有加热速率快，反应时间短，可以提供更均匀的温度分布和增大产物的结晶度等优点而格外受到重视。翟幕衡等^[18]用水合肼作还原剂来还原含有酒石酸钾钠的醋酸铜溶液，在水浴中，由微波炉满功率微波辐照升温到 95℃，制备了均匀分散的氧化亚铜纳米粒子。实验显示，改变醋酸铜和水合肼及酒石酸钾钠的浓度，可影响粒子的大小及晶型，当醋酸铜浓度降至 5×10^{-4} mol/L 时，制得了立方晶系的纳米粒子，直径为 6nm 及 30nm。微波加热是一种体加热，由此产生的内热效应可使化学反应体系均匀升温，避免了普通加热所产生的温度梯度，从而有利于反应体系均匀地产生 Cu_2O ，并迅速生长为晶粒，因此可以得到均匀分散的纳米粒子(如图 2)。

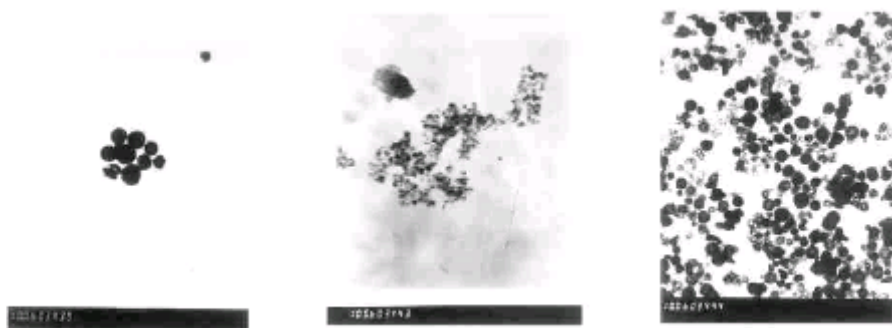


图 2 不同反应时间(0h, 0.5h, 1h)得到的 Cu_2O 的 TEM 分析^[18]
Fig.2 TEM morphology of nano- Cu_2O for different reaction times(0h,0.5h,1h)^[18]

1.4 多元醇法

以多元醇为介质的方法类似于溶胶-凝胶法，在最初主要是利用高沸点的多元醇(如乙二醇，丙三醇等)的还原性来制备元素金属或合金。但这种方法也适合制备二元或三元氧化物。Feldmann 等^[19]用多元醇来制备 Cu_2O 微粒，得到粒子的大小为 30~200nm。具体方法是，把二乙烯乙二醇与 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3)_2$ 混合后充分搅拌，把透明溶液加热到 140℃；随后加入去离子水，再加热到 180℃，混合物经冷却、离心分离，再用乙醇处理，以去除剩余的二乙烯乙二醇，最后得到 Cu_2O 粒子。

此方法制备氧化亚铜比较简单，易操作，但制得的纳米粒子粒径较大，且粒径范围较宽。

2 制备氧化亚铜薄膜的方法

2.1 气相沉积法

化学气相沉积法也叫气相化学反应法，是利用挥发性金属化合物蒸气的化学反应来合成所需物质的方法。用此法制氧化亚铜的特点是：(1)由于前驱物具有挥发性，所得超微粒子纯度高，

(2)生成的微粒子分散性好；(3)控制反应条件可获得粒径分布狭窄的纳米粒子；(4)有利于合成高熔点无机化合物。气相中颗粒的形成是在气相条件下的均匀成核及生长的结果。为了获得纳米粒子，就需要产生更多的核；而成核速度与过饱和度有关，故必须有较高的过饱和度。

Ramirez-Ortiz 等^[10]用前驱体乙酰丙酮化铜($\text{Cu}(\text{acac})_2$)以 $8\mu\text{m}$ 的玻璃纤维板作底物制备了氧化亚铜膜。所得到氧化亚铜薄膜纯度与底物的温度有关，在 320°C 的底物上，能得到清晰的精细的氧化亚铜晶体，粒径为 8.3nm ；当底物温度为 325°C 时得到 $6\text{CuO}\cdot\text{Cu}_2\text{O}$ ，为 7.0nm ；当底物温度为 340°C ，得到 CuO 膜，大小为 7.9nm 。利用该方法要想得到精细纳米氧化亚铜膜，关键在于控制好底物温度。

2.2 喷雾热解法

喷雾热解法是以水，乙醇或其他溶剂将原料配成溶液，再通过喷雾装置将反应液雾化并导入反应器内，使溶液迅速挥发，反应物发生热分解，或者同时发生燃烧和其他化学反应，生成与初始反应物完全不同的具有新化学组成的纳米粒子。

喷雾热解法可以把 Cu_2O 沉积在各种底物上做成膜，底物可以是 SnO_2 ， In_2O_3 ， CuO 和 CdS 等。这种方法，所需仪器简单，同时能形成大尺寸的薄膜。另外，在热解中反应物能很好的控制薄膜的结构和形态。Kosugi 等^[20]把 $\text{Cu}(\text{Ac})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 溶于水中，作为反应开始物，把异丙醇添加到上述溶液中，溶液通过气动喷雾系统雾化，将雾滴转到热的玻璃底物上。条件最优化后表明：当 $\text{Cu}(\text{Ac})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ 为 0.02mol/L 、葡萄糖为 0.02mol/L 及异丙醇为 20%且底物温度为 280°C 时，获得圆形的氧化亚铜微粒，大小为 50nm ，厚度为 300nm ，表面粗糙度为 30nm 左右。

本方法的优点在于：(1)干燥所需时间短，因此每一颗多组分细微液滴在反应过程中来不及发生偏析，从而可以获得组分均匀的纳米粒子；(2)由于原料是在溶液状态下均匀混合，所以可以精确地控制所合成的化合物组成；(3)可以通过不同的工艺条件来制得各种不同形态和性能的超微粒子，此法制得的纳米粒子表观密度小、比表面积大、粉体烧结性能好；(4)操作简单，反应一次完成，可连续进行生产。

2.3 活性反应蒸发法



图 3 纳米氧化亚铜薄膜的 TEM^[21]

Fig.3 A typical transmission electron micrograph of nanocrystalline Cu_2O thin film sample prepared with an oxygen flow rate of 8s/cm and $T_s=30^\circ\text{C}$ ^[21]

O_2 流速为 8s/cm ， $T_s=30^\circ\text{C}$

活性反应蒸发法被用作生长 Cu 的氧化物纳米微粒，尺寸范围为 $8\sim 10\text{nm}$ 。Balamurugan 等^[21]建立了活性反应蒸发系统制备氧化亚铜纳米膜，实验是在真空室进行，一个精细的钨丝用作电子发射极，阴极上铜碟作为收集极，以便制得等离子体。先把真空室抽真空至 $5\times 10^{-6}\text{Torr}$ ，然

后通氧气制得等离子体, 热的发射电子加速到阴极, 离解氧气, 导致等离子体在两电极之间形成, 等离子体进一步蒸发高纯度的铜, 以使纳米晶体氧化亚铜膜生长在玻璃、硅及其它底物上。结果表明: 沉积膜在室温下有很好的立方相, 在 150~200°C 有单晶氧化亚铜立方相, 通过改变氧气的流量和底物的温度, 得到晶相大小为 4.9~9.0nm 的氧化亚铜(如图 3)。

Balamurugan 等^[22]通过活性反应蒸发方法得到氧化亚铜后, 用 XPS 进行观察, 发现纳米氧化亚铜微粒上覆盖着一层 CuO 微粒, 使得氧化亚铜更稳定。

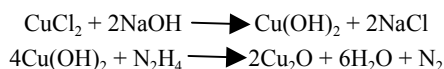
3 制备氧化亚铜纳米线的方法

由于准一维纳米材料具有许多特殊的性质, 导致它们在光电设备和其它领域具有广泛的应用前景^[23,24], 如极低能耗的纳米线光发射设备^[25], 也使准一维纳米材料的制备受到广泛的关注。目前, 氧化亚铜准一维纳米材料的制备只有纳米线有报道, 制备的方法包括微乳液-还原法和电沉积法两种。

3.1 微乳液-还原法

与其它方法比较, 这种方法对温度的要求低, 没有特殊的条件和繁琐的步骤。利用在微乳液乳滴中的化学反应生成固体, 以制得所需的超微粉末。由于微乳滴中水体积及反应物浓度可以控制, 单分散性较好, 可控制成核及控制生长, 因而可获得各种粒径的单分散纳米粒子。此法的独特之处是在体系中形成表面活性剂和助表面活性剂包覆的“微反应器”。

Wang 等^[26]选择合适的表面活性剂聚乙烯乙二醇(PEG), 在室温下, 通过还原反应制得纳米线, 这种方法不需要复杂的仪器或技术, 合成时间短。大部分纳米线的直径在 8nm 左右, 长度为 10~20μm, 也发现有小于 5nm 的纳米线。在 PEG 存在下, 具体反应为:



3.2 电沉积法(液晶相及自组装)

制纳米线的化学或物理沉积通常大多需要模板, 硬模板效果好, 但不容易制造, 同时为了得到纳米线又需要分离开模板, 表面活性剂中间相在制备纳米线时充当“软”模板。最近反相六边形液晶相被用做模板合成 ZnS 纳米线(γ射线激发)^[27]。Huang 等^[28]也从易溶的反相六边形液晶相出发电沉积制备氧化亚铜, 此反应首先制备反相晶相, 再开始电沉积形成纳米线。电沉积完后, 用乙醇洗涤以除去液晶相。结果显示, 当沉积时间为 1h, 得到了直径为 25~45nm、长度为 3~5μm 的纳米线; 延长沉积时间, 纳米线的长度增加, 同时直径也增大。



图 4 反相六边形液晶相电沉积氧化亚铜纳米线的 SEM(反应时间分别为 1h, 2h, 2h)^[28]

Fig.4 SEM images of cuprite nanowires electrodeposited from reverse hexagonal liquid crystalline phase for different deposition times:(a)1h,(b)2h,and(c)2h^[28]

Kenane 等^[29]也用电沉积法在微孔膜上自组装 Cu/Cu₂O 纳米线,结果发现在固定电极电流下,电极电势自发振荡,通过变化电流强度控制振荡周期。当振荡产生时,Cu/Cu₂O 纳米线沉积出来;相反,纯的 Cu 或 Cu₂O 纳米线在振荡区域之外获得。

电沉积法是较好的制纳米线方法,因为它仅仅通过改变电沉积时间就可以控制纳米线的生长,并获得较高的比表面积。

4 结语

制备氧化亚铜粉体、膜及准一维材料的方法比较多,由于工艺条件的不同,得到的粒子大小也不同,甚至组成也不同。即使是同种方法,得到的粒子大小也不同。在目前制备纳米级氧化亚铜的方法中,能够得到均细分散的纳米级粒子的方法比较少,这就导致了氧化亚铜在光学、电学性质方面的难确定性。

要得到可控性的纳米氧化亚铜粒子,开发纳米氧化亚铜的潜在应用,必须进一步寻找更好的制备方法或工艺条件来制备氧化亚铜的粉体、膜及纳米线或棒,并最终实现工业化生产。另一方面,由于纳米氧化亚铜具有特殊的光学、电学等方面性质,也可以进一步开发性能更优异的氧化亚铜纳米复合材料。

参考文献

- [1] D Trivich, E Y Wang, R J Komp et al. Proceedings of the 12th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (Baton Rouge, LA, 1976).
- [2] A Rows, T Karlsson, C G Ribbing. Proc. Soc. Photo-Opt. Instrum. Eng., 1983, 400: 115~121.
- [3] M Ristov, G J Sinadinovski, M Mitreski. Thin Solid Films, 1988, 167: 309~316.
- [4] S P Sharam. J. Vac. Sci. Technol., 1979, 16: 1557~1559.
- [5] S X Zhen, D S Dessau. Physica Rep., 1995, 235: 1~162.
- [6] M Hara, H Hasei, M Yashima et al. Applied Catalysis A: General, 2000, 190: 35~42.
- [7] T Takata, S Ikeda, A Tanaka et al. Applied Catalysis A: General, 2000, 200: 255~262.
- [8] H Maruska, A K Ghosh. Solar Energy, 1978, 20: 443~458.
- [9] N Ozer, F Tepehan. Solar Energy Materials and Solar Cell, 1993, 30: 13.
- [10] J Ramirez-Ortiz, T Ogura, J Medina-Valtierra et al. Applied Surface Science, 2001, 174: 177~184.
- [11] P E De Jongh, D Vanmaekelbergh, J J Kelly. J. Elect. Soc., 2000, 147 (2): 486~489.
- [12] Y Dong, Y Li, C Wang. J. Col. & Interf. Sci., 2001, 243: 85~89.
- [13] K Borgohain, N Murase, S Mahamuni. J. App. Phys., 2002, 92 (3): 1292~1297.
- [14] 张曼维. 辐射化学入门. 合肥:中国科技大学出版社, 1993.
- [15] Y Zhu, Y Qian, Zhang et al. Mater. Res. Bull., 1994, 29: 377.
- [16] 陈祖耀, 朱玉瑞 等. 金属学报, 1997, 33(3): 330~335.
- [17] 吴华强, 邵名望, 顾家山 等. 无机化学学报, 2003, 19(1): 108~110.
- [18] 翟慕衡, 张文敏, 郑伟威 等. 化学世界, 2000, 12: 632~637.
- [19] C Feldmann, H O Jungk. Angew. Chem. Int. Ed., 2001, 40(2): 359~362.
- [20] T Kosugi, S Kaneko. J. Am. Ceram. Soc., 1998, 81 (12): 3117~3124.
- [21] B Balamurugan, B R Mehta. Thin Solid Film, 2001, 396: 90~96.
- [22] B Balamurugan, B R Mehta, S M Shivaprasad. Appl. Phys. Lett., 2001, 79 (19): 3176~3178.
- [23] C M Lieber. Solid State Commun., 1998, 107: 607.
- [24] J Hu, M Ouyang, P Yang et al. Nature, 1999, 399: 48.
- [25] A P Alivisatos. Science, 1996, 271: 933.
- [26] W Z Wang, G H Wang, X S Wang. Adv. Mater., 2002, 14 (1): 67~69.
- [27] J X iang, Y Xie, J Lu. Chem. Mater., 2001, 13: 1213.
- [28] H L uang, H Wang, Z Wang. Chem. Mater., 2002, 14: 876~880.
- [29] S Kenane, L Piraux. J. Mater. Res., 2002, 17 (2): 401~406.