

乙二醇对反向微乳辐照法制备纳米级氧化亚铜形貌的影响

杨士国, 陈庆德, 沈兴海*

北京分子科学国家实验室, 北京大学化学与分子工程学院应用化学系, 北京 100871

摘要 在乙二醇存在下, 采用反向微乳辐照法制备了纳米级氧化亚铜(Cu_2O)立方体。利用吸收光谱、X射线粉末衍射(XRD)、透射电镜(TEM)、高分辨透射电镜(HRTEM)、扫描电镜(SEM)等对所得产物进行了表征。吸收光谱显示随着乙二醇用量逐渐增加, Cu_2O 的半导体激子吸收特征峰逐渐增强并且红移, 初步表明所得产物的粒径逐渐增大。常规透射电镜的结果表明所得 Cu_2O 的纳米颗粒的粒径逐渐增大, 并且变得规整。实验结果表明, 乙二醇对 Cu_2O 纳米粒子的形貌具有重要影响。乙二醇的存在增大了微乳水池粘度, 而粘度大小影响水化电子的反应性, 从而影响 Cu_2O 的生成速率、结晶过程。它还可以降低微乳界面刚性, 增大水池间的物质交换而影响 Cu_2O 的成核和结晶; 此外, 它对 Cu_2O 特定晶面的吸附影响其最终形貌。

关键词 Cu_2O ; γ -辐照; 反向微乳; 纳米立方体

中图分类号: O644.1 文献标识码: A 文章编号: 1000-0593(2007)11-2155-05

引言

形貌规整和尺寸均一的纳米粒子对其化学物理性质具有重要影响, 因此制备不同形状和晶相的无机纳米材料成为当今研究的热点^[1, 2]。氧化亚铜(Cu_2O)是一种重要的p型金属氧化物半导体, 其直接禁带宽度仅为2.17 eV^[3, 4], 在太阳能转化^[5]、水的可见光光解^[6]、电极材料^[7]等方面具有重要的应用前景。因此合成不同形貌和大小^[8]的 Cu_2O 颗粒, 如合成纳米八面体^[8]、准纳米立方体^[9, 10]、空心准纳米立方体^[11]、八面体笼^[12]等已引起人们的强烈兴趣。

微乳液^[13, 14]是制备尺寸可控的纳米材料的一种重要的微型反应器。 γ -射线辐照^[15, 16]是不同于常规化学法的另外一种合成纳米材料的方法。两种方法的结合便成为合成纳米材料的一个重要的方法。最近, 我们研究小组采用反向微乳辐照法成功合成了纳米级 Cu_2O 八面体^[8]和银纳米粒子并通过光致发光现象考察了其生长过程^[17], 同时还对 γ 值(水与表面活性剂的物质的量之比)效应, 前驱体阴离子的影响, 苯环对 Cu^{2+} 的还原产物的影响等进行了研究^[18]。结果表明, 水化电子(e_{aq}^-)产额影响还原产物的价态, 而所得纳米颗粒的形貌受 e_{aq}^- 、表面活性剂、前驱体阴离子、 γ 值等共同影响。

多元醇和水有很多共同点, 如分子体积小, 可以形成氢键网络但又不同于水的氢键网络, 并且多元醇本身具有高内聚能和较低的介电常数^[19]。最近利用多元醇和水的混合溶

剂成功合成了 CeO_2 纳米颗粒^[20], 亚稳态 MoO_2 纳米颗粒^[21], Te纳米棒^[22], 球霏石 CaCO_3 准纳米颗粒^[19], 非球形纳米 Ag颗粒^[23], Cu纳米线^[24]等。多元醇和水的混合溶剂形成的反向微乳合成形貌规整的纳米颗粒在文献中还鲜有报道。本文旨在研究乙二醇存在下, 反向微乳辐照法还原硝酸铜制备纳米级氧化亚铜粒子及其形貌的转变并探讨其作用机理。

1 实验部分

所用试剂硝酸铜、环己烷、乙二醇(EG)、乙醇、丙酮均为分析纯试剂, Brij 30($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_4\text{OH}$)为Acros产品, 水为三次蒸馏水。

1.1 Cu_2O 立方体的制备

在表面活性剂和环己烷(物质的量之比为1:29)的混合物中加入 $0.028 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Cu}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液(γ 值为3.2), 再加入乙二醇, 其量以RH(醇和水的体积比)表示, 电磁搅拌至无色透明, 通高纯度氮气30 min以除去体系中的氧气。然后经⁶⁰Co辐射源辐照, 吸收剂量为40 kGy。

1.2 产物表征

以相应的未辐照的反向微乳液为参比, 用U-3010 Spectrophotometer(Hitachi, Japan)测定辐照过的反向微乳液的紫外-可见吸收光谱。辐照后的样品, 采用乙醇破乳, 并用乙醇对沉淀充分洗涤, 然后将其分散在乙醇中。将上述分散液

收稿日期: 2006-10-06, 修订日期: 2007-2-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(90206020, 29901001)和北京大学大型仪器开放测试基金项目资助

作者简介: 杨士国, 1979年生, 北京大学化学与分子工程学院硕士研究生 *通讯联系人 e-mail: xshen@pku.edu.cn

滴在铜网上,于室温下干燥制得电镜样品,用 JEOL JEM-200CX 型透射电镜 (TEM)、高分辨透射电镜 FEI TECNAI F30, FEI strata dual beam 235 纳米加工工作站观察其形貌,工作电压分别为 160, 300 和 15 kV。将辐照过的微乳液离心 ($4\ 000\ \text{r} \cdot \text{min}^{-1}$) 30 min 后,弃去上清液,用丙酮洗涤数次后分散于其中,滴于载玻片上富集,制得 X 射线衍射样品,在 RigakuDmax/2400 型 X 射线衍射 (Cu K 靶) 上进行表征 ($\lambda = 0.15406\ \text{nm}$)。

2 结果与讨论

2.1 实验结果

图 1 是微乳辐照后的吸收光谱。当 RH 为 0 时,在 350 和 430 nm 有 2 个吸收峰。根据我们小组的工作^[8]可知,位于 350 nm 附近的吸收峰是粒径 $\sim 3\ \text{nm}$ 的 Cu_2O 小颗粒的吸收峰。而位于 430 nm 的吸收峰是 Cu_2O 半导体激子特征吸收峰^[8, 18]。随着 RH 增大,位于 350 nm 附近的吸收峰逐渐减弱,而位于 430 nm 的吸收峰逐渐增强并且红移。当 RH 为 0.40 时,350 nm 附近的吸收峰消失,而 Cu_2O 半导体激子特征吸收峰红移至 480 nm。以上结果初步表明随着 RH 增大,生成的纳米粒子的粒径逐渐增大。图中没有位于 $\sim 570\ \text{nm}$ 的纳米铜颗粒等离子振荡特征吸收峰^[18],这表明在本体系中并没有纳米铜的生成。

图 2 是 Cu^{2+} 在 RH 为 0.40 的微乳液中辐照还原产物的 XRD 谱图,图中的衍射峰依次对应于立方 Cu_2O 的 (110) (111) (200) (220) (311) 晶面 (JCPDS file no. 05-0667),表明产物是 Cu_2O ,且有比较好的结晶。图中没有其他产物的衍射峰出现,表明所得产物为纯的 Cu_2O 。这与吸收光谱的结果一致。

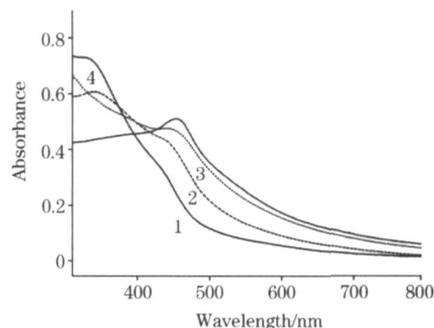


Fig 1 Absorption spectra of irradiated microemulsions in the presence of EG at various RH values
RH values, 1: 0; 2: 0.1; 3: 0.25; 4: 0.40

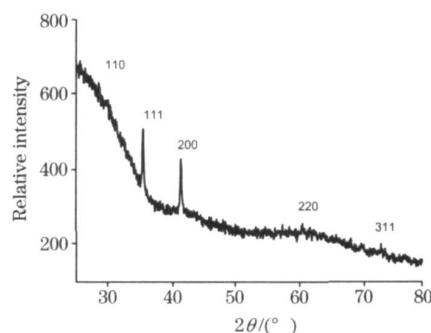


Fig 2 XRD pattern of the reduction product of Cu^{2+} in the microemulsion in the presence of EG at RH=0.40

辐照产物 Cu_2O 的透射电镜照片如图 3 所示。从图中可以看出,未加乙二醇的辐照还原产物的形貌不规整,如图 3 (a) 所示。随着乙二醇的加入,产物的形貌逐渐发生转变。当

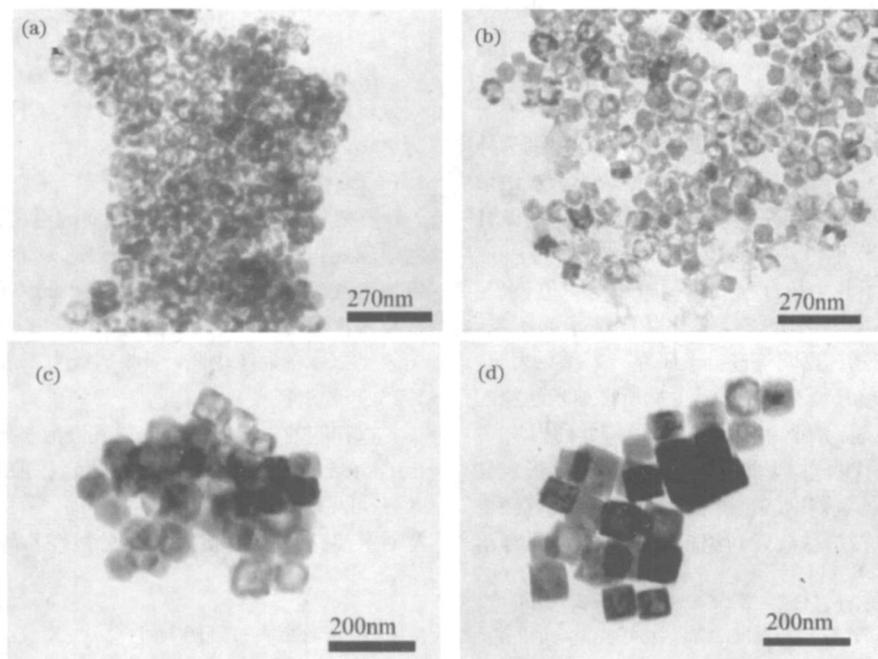


Fig 3 TEM images of the irradiation products in the microemulsions with different RH values from (a) to (d) is 0, 0.10, 0.25 and 0.40 respectively

RH = 0.10 时, 所得 Cu_2O 的形貌趋于规整, 但是为多种形貌混杂。当 RH = 0.25 时, 所得产物的形貌大部分为四边形投影, 但是有少量其他形貌的氧化亚铜存在。当 RH = 0.40 时, 产物基本呈现四边形投影, 其形貌可能是立方体。另外, 从图 3 还发现, 随着小分子的加入, 产物的粒径逐渐增大, 由 ~50 nm 增大到 ~80 nm。这与图 1 中的吸收光谱的结果一致。

图 4 是 RH = 0.40 的微乳辐照还原产物的高分辨电镜结

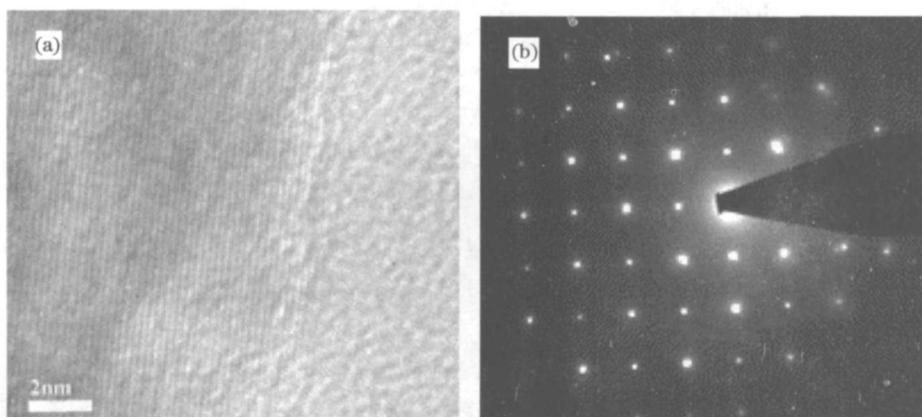


Fig 4 HRTEM image and SAED pattern of the reduction product in the microemulsion with the RH value of 0.40

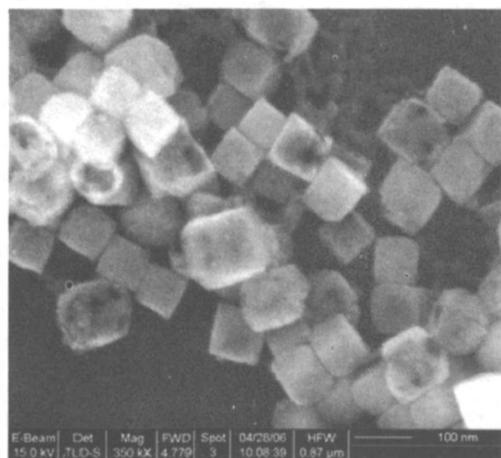
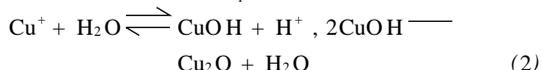


Fig 5 SEM image of the irradiation products in the microemulsions with the RH value of 0.40

2.2 讨论

在我们的体系中, 增溶的铜离子 (Cu^{2+}) 位于微乳水池中。水池中的 Cu^{2+} 首先被 e_{aq}^- 还原成 Cu^+ (Eq. 1), Cu^+ 经过水解得到 Cu_2O (Eq. 2)^[18]。同时, Cu^+ 也可被进一步还原成铜或是发生歧化反应。后两个竞争反应可以通过降低 e_{aq}^- 的产额而得到有效抑制。研究表明



经辐射源照射, 微乳液中水化电子 (e_{aq}^-) 有两个来源^[25-27]。一是水的直接辐解, 二是微乳水池捕获的油相辐解产生的大量

果和选区电子衍射。图 4(a) 中的晶格条纹清晰可见, 平均晶格间距为 0.21 nm, 对应于立方 Cu_2O 的 (200) 晶面间距 (JCPDS file no. 05-0667), 表明所得产物为 Cu_2O 。这和吸收光谱的结果符合得很好。图 4(b) 的选区电子衍射 (SAED) 表明所得 Cu_2O 纳米粒子为单晶。为了进一步研究所得 Cu_2O 的真实形貌, 对所得产物进行了 SEM 表征, 如图 5 所示, 结果表明所得 Cu_2O 为立方体。

电子。其中后者是 e_{aq}^- 的主要来源。我们在研究 CuSO_4 的微乳辐照还原时发现, 通过降低 e_{aq}^- 的产额, 可以实现还原产物从 Cu 到 Cu_2O 的转变^[18]。在我们的体系中 NO_3^- 是一个好的 e_{aq}^- 捕获剂^[28]。水化电子产额的降低有利于得到 Cu_2O 。

根据上述实验结果, 我们认为乙二醇通过以下 3 个方面对 Cu_2O 的形貌产生影响: (1) 微乳水池的粘度; (2) 微乳界面刚性; (3) 乙二醇及其表面活性剂对 Cu_2O 特定晶面的吸附。Calvo-Perez^[29] 等在研究 AOT 反向微乳液时发现水池粘度增大使得 e_{aq}^- 的反应性降低。在我们的体系中, 随着乙二醇 (20 时其粘度为 $19.9 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$, 水的粘度为 $10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$) 含量的不断增大, 微乳水池的粘度也逐渐增大, 从而降低了 e_{aq}^- 的反应性, 导致 Cu_2O 的生成速率降低。此外, 由于水池中 Cu^{2+} 和表面活性剂的物质的量之比约为 1 : 600, 每个微乳水池中 Cu^{2+} 的量很少, 所以 Cu_2O 纳米粒子的生长必然需要不同水池间的物质交换。乙二醇的加入会降低微乳界面刚性^[30], 从而有利于不同水池间的物质交换。显然以上两个相反的因素对 Cu_2O 晶核的生成及其初级粒子的生长共同起作用。当 Cu_2O 晶核的生长及初级粒子的生长速度受到合适的控制时, 进一步生长的纳米颗粒的形貌才有可能得到有效调控。Khilar^[31] 等在研究水池间物质交换速率对纳米颗粒的影响时发现, 交换速率过高或过低都不利于纳米粒子的生长。

Cu_2O 纳米粒子的形貌除了受微乳水池粘度和水油界面刚性的影响外, 还受乙二醇及表面活性剂对 Cu_2O 特定晶面的吸附影响。Celik^[32] 等指出 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{10}\text{OH}$ 的聚氧乙烯链可以和过渡金属离子水合物形成氢键。另外, Huang^[33] 等在研究二甘醇存在下磁性粒子包覆的苯乙烯时

指出, 二甘醇可以吸附在苯乙烯的表面, 并且二甘醇的羟基主要位于磁性粒子的表面。可以推测, 在我们的体系中, 乙二醇和非离子表面活性剂的乙氧基吸附于 Cu_2O 初级粒子的特定晶面上, 限制 Cu_2O 晶体在该方向的生长, 从而影响了纳米颗粒的形貌。

在以前的工作中, 我们通过在乙二醇和水为极性核的 Brij 56($(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{10}\text{OH})$) 反向微乳中辐照 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 得到了 Cu_2O 准纳米立方体空心结构^[34], 而不加醇时得到的是直径在 300 ~ 500 nm 的亚微米方形粒子。我们认为 Cu_2O 最终形貌由水化电子对 Cu^{2+} 的还原速率与混合溶剂的逃逸速率两者的平衡决定, 而 EG 的存在降低了微乳界面刚性和上述平衡, 从而导致了 Cu_2O 不同的形貌。两个体系具有相同的 RH 值, 但是在本文体系中得到的是实心纳米立方体, 这可能是由于 Brij 30 中的乙氧基的数目少, 影响了 Cu^{2+} 的还原速率与混合溶剂的逃逸速率平衡而造成的。

另外, 所得纳米颗粒的大小还受溶剂介电常数的影响。Kim^[35]等在醇和水的混合溶剂中制备 TiO_2 微米球时发现, 在水中得到的是粒径约为 0.05 μm TiO_2 小粒子, 而在醇中得到的是微米级球形大颗粒。这是因为在醇溶液中, 粒子的电势相对较低, 而低的粒子电势和分散液的介电常数有利

于超细颗粒在醇中的聚集生长。乙二醇的介电常数为 38.6, 明显低于水(78.5)。因此, 在反向微乳液中低介电常数的乙二醇的加入, 也会使得辐照还原得到的 Cu_2O 纳米粒子增大, 这与其紫外光谱和透射电镜结果一致。

在纳米材料的可控合成日益受到广泛关注的今天^[1,2,36], 反向微乳液辐照法无疑是一种有效和非常有特色的方法。在此领域的深入研究, 将有助于对纳米粒子的生长及形貌实现有效调控。

3 结 论

本文在乙二醇和水为极性核的 Brij 30 反向微乳液中, 利用辐照法还原硝酸铜得到了纳米级 Cu_2O 立方体。乙二醇对 Cu_2O 纳米粒子的形貌具有重要影响。乙二醇影响微乳水池粘度, 而粘度大小影响水化电子的反应性, 从而影响 Cu_2O 的生成速率、结晶过程; 它还可以降低微乳界面刚性, 增大了水池间的物质交换, 而影响 Cu_2O 的成核和结晶; 此外, 它对 Cu_2O 特定晶面的吸附影响其最终形貌。这一研究为反向微乳辐照法调控纳米粒子形貌提供了一个很好的途径。

参 考 文 献

- [1] Burda C, Chen X B, Nara Yanan R, et al. Chem. Rev., 2005, 105: 1025.
- [2] Jose-Yacama M, Ascencio J A, Liu H B, et al. J. Vac. Sci. Technol. B, 2001, 19: 1091.
- [3] Grozdanov I, et al. Mater. Lett., 1994, 19: 281.
- [4] Shen M Y, Yokouchi T, Koyama S, et al. Phys. Rev. B, 1997, 56: 13066.
- [5] Briskman R N. Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 1992, 27: 361.
- [6] Hara M, Kondo T, Komoda M, et al. Chem. Commun., 1998(3): 357.
- [7] Poizot P, Laruelle S, Grugeon S, et al. Nature, 2000, 407: 496.
- [8] He P, Shen X H, Gao H C. J. Colloid Interface Sci., 2005, 284: 510.
- [9] Gou L F, Murphy C J. Nano Lett., 2003, 3: 231.
- [10] ZENG Xiao-wei, ZHANG Yu-hong, LUO Cheng-cai, et al(曾小魏, 张玉红, 骆成才, 等). Chinese Journal of Inorganic Chemistry(无机化学学报), 2005, 21: 1515.
- [11] Luo F, Wu D, Gao L, et al. J. Cryst. Growth, 2005, 285: 534.
- [12] Lu C H, Qi L M, Yang J H, et al. Adv. Mater., 2005, 17: 2562.
- [13] Eastoe J, Warne B. Current Opinion in Colloid Interface Science, 1996, 1(6): 800.
- [14] Pileni M P. J. Phys. Chem., 1993, 97: 6961.
- [15] Belloni J, Mostafavi M, Remita H, et al. New J. Chem., 1998, 22: 1239.
- [16] Henglein A. J. Phys. Chem., 1993, 97: 5457.
- [17] HE Ping, SHEN Xing-hai, GAO Hong-cheng(何平, 沈兴海, 高宏成). Acta Physico-Chemica Sinica(物理化学学报), 2004, 20: 1200.
- [18] Chen Q D, Shen X H, Gao H C. J. Colloid Interface Sci., 2007, 308: 491.
- [19] Qi R J, Zhu Y J. J. Phys. Chem. B, 2006, 110: 8302.
- [20] Chen H I, Chang H Y. Colloid Surface A, 2004, 242: 69.
- [21] Chen X Y, Zhang Z J, Li X X, et al. Chem. Phys. Lett., 2006, 418: 105.
- [22] Mayers B, Xia Y N. J. Mater. Chem., 2002, 12: 1875.
- [23] Poondi D, Subramanian R, Otooni M, et al. J. Mater. Synth. Process., 1998, 6: 89.
- [24] Liu Z P, Yang Y, Liang J B, et al. J. Phys. Chem. B, 2003, 107: 12658.
- [25] Wong M, Gratzel M, Thomas J K. Chem. Phys. Lett., 1975, 30: 329.
- [26] Gebicki J L, Gebicka L, Kroh J. J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1994, 90: 3411.
- [27] Joshi R, Mukherjee T. Radiat. Phys. Chem., 2003, 66: 397.

- [28] Buxton G V, Greenstock C L, Helman W P, et al. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1988, 17: 513.
- [29] Calvo-Perez V, Beddard G S, Fendler J H, *J. Phys. Chem.*, 1981, 85: 2316.
- [30] Garcia-Rio L, Leis J R, Mejuto J C, et al. *Langmuir*, 1994, 10: 1676.
- [31] Bagwe R P, Khilar K C. *Langmuir*, 1997, 13: 6432.
- [32] Celik O, Dag O. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2001, 40: 3799.
- [33] Huang Z B, Tang F Q. *J. Colloid Interface Sci.*, 2004, 275, 142.
- [34] Chen Q D, Shen X H, Gao H C. *J. Colloid Interface Sci.*, 2007, 312, 272.
- [35] Park H K, Kim D K, Kim C H. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1997, 80: 743.
- [36] SUN Ping, XIONG Bo, ZHANG Guo-qing, et al(孙萍,熊波,张国清). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2007, 27(1): 143.

The Effect of Ethylene Glycol on the Morphology of Cu₂O Nanoparticles Synthesized in W/O Microemulsion by γ -Irradiation

YANG Shi-guo, CHEN Qing-de, SHEN Xing-hai*

Department of Applied Chemistry, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China

Abstract Cuprous oxide nanocubes were successfully prepared in w/o microemulsions by γ -irradiation in the presence of ethylene glycol (EG). Absorption spectrum, XRD, TEM, HRTEM and SEM were used to characterize the as-prepared nanoparticles. The characteristic peak of Cu₂O of absorption spectra of the irradiated microemulsions red-shifts apparently with the EG increasing, showing that the as-prepared Cu₂O particle size becomes larger. TEM images verify this point and indicate that Cu₂O nanoparticles become uniform with the increase of EG. The results indicated that EG played an important role in the structures of cuprous oxide nanoparticles. Firstly, EG increased the viscosity of water-pools of microemulsions which affected the reactivity of hydrated electrons and finally influenced the reduction of Cu²⁺ and the precipitation of Cu₂O. Secondly, EG reduced the rigidity of the interface of microemulsions and enhanced the mass exchange among water pools which impacted the nucleation and precipitation of Cu₂O. Thirdly, EG adsorbed certain crystal faces of Cu₂O and influenced the final morphology of Cu₂O.

Keywords Cuprous oxide; γ -irradiation; Microemulsions; Nanocubes

(Received Oct. 6, 2006; accepted Feb. 20, 2007)

*Corresponding author