

## 高反应浓度下制备不同形貌氧化亚铜的简易方法

赵华涛 王 栋 张兰月 白志平\* 吴有庭\*

(南京大学化学化工学院, 配位化学国家重点实验室,  
南京大学-金川公司金属化学联合实验室, 南京 210093)

**摘要:** 在常压, 70 °C, 高反应浓度和不加任何添加剂的条件下, 硫酸铜经与 NaOH 反应后用葡萄糖还原获得了球形、立方体、多面体、星形和正八面体形貌的  $\text{Cu}_2\text{O}$  粒子。用 X 射线粉末衍射, 扫描电镜和激光粒度仪对所制备的产品进行了表征。改变反应原料的加料方式和 NaOH 的浓度可获得不同形貌的  $\text{Cu}_2\text{O}$  粒子。在恒温下先加 NaOH 溶液再加浓度为  $0.1 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$  的葡萄糖溶液的分步加料方式下, 当 NaOH 的浓度依次为 0.15、0.225、0.3 和  $0.45 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$  时分别得到立方体、多面体、星形、和正八面体; 在室温下, NaOH 和葡萄糖分步加料后程序升温, 得到球形; 恒温, 氢氧化钠和葡萄糖同时加料方式下产物主要为球形。

**关键词:** 氧化亚铜; 形貌; 高反应浓度

中图分类号: O614.121

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)01-0142-05

## A Simple Method for the Preparation of $\text{Cu}_2\text{O}$ with Different Morphologies in High Reaction Concentrations

ZHAO Hua-Tao WANG Dong ZHANG Lan-Yue BAI Zhi-Ping\* WU You-Ting\*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, State Key Laboratory of Coordination Chemistry,  
The Joint Lab of Metal Chemistry, Nanjing University and Jinchuan Group Ltd, Nanjing 210093)

**Abstract:** Spherical, cubic, polyhedral, starlike, and octahedral cuprous oxide ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) particles were synthesized in high reaction concentrations by reacting copper sulfate with NaOH and then reducing them with glucose subsequently at atmospheric pressure and 70 °C without any surfactant. The products were characterized by X-ray powder diffraction (XRD), scan electron microscopy (SEM) and particle size distribution. The different adding manners of reactants and different concentrations of NaOH resulted in  $\text{Cu}_2\text{O}$  particles with different morphologies. Cubic, polyhedral, starlike and octahedral  $\text{Cu}_2\text{O}$  particles were obtained respectively by adding NaOH solutions of: 0.15, 0.225, 0.3 and  $0.45 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$  followed by the adding of a  $0.1 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$  glucose solution at a fixed temperature. Spherical  $\text{Cu}_2\text{O}$  particles were prepared by adding NaOH and glucose solutions in turn and programming the temperature rise subsequently. Most of the particles prepared by adding NaOH solution and glucose solution at the same time were spherical.

**Key words:**  $\text{Cu}_2\text{O}$ ; morphology; high reaction concentration

氧化亚铜是一种典型的 P 型半导体, 能带隙为 2.0~2.2 eV, 有着独特的光学性质<sup>[1,2]</sup>, 在磁存储装置等方面有着潜在的应用前景<sup>[3]</sup>。在太阳能转换和催化剂方面也有广泛的应用, 譬如, 据报道微米级氧化亚铜用作锂电池负极材料有更好的充放电性

能<sup>[4]</sup>, 亚微米级氧化亚铜在可见光下对水的分解有更好的催化性能<sup>[5]</sup>。由于粒子表现的宏观物理、化学性质与其形貌关系密切, 如正八面体比正方体有更好的吸附能力和光催化活性<sup>[6]</sup>, 因此不同形貌氧化亚铜的大量合成方法是工业应用的前提。文献上已

收稿日期: 2008-09-26。收修改稿日期: 2008-11-18。

国家自然科学基金(N0.J0630425)。

\*通讯联系人。E-mail: baizp@nju.edu.cn; Tel(Fax): 025-83595619

第一作者: 赵华涛, 男, 26 岁, 硕士研究生; 研究方向: 金属及金属氧化物功能材料。

有一些在低浓度下控制合成不同形貌  $\text{Cu}_2\text{O}$  的方法报道,主要集中在纳米  $\text{Cu}_2\text{O}$  的合成,如李亚栋在  $2.5 \times 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$  的反应浓度下加入不同的有机添加剂分别制备出纳米级球形和立方体的  $\text{Cu}_2\text{O}$ <sup>[7]</sup>;陈学太在  $5.0 \times 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$  的反应浓度下改变不同分子量的 PEG 得到纳米级球形和立方体的  $\text{Cu}_2\text{O}$ <sup>[8]</sup>;Huh 等在浓度为  $3.42 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$  的体系下改变络合剂 TMEDA 的浓度得到微米级八面体、星形和立方体的  $\text{Cu}_2\text{O}$ <sup>[9]</sup>。上述反应体系浓度低,并需加入大量添加剂,增加了后处理的难度,并对氧化亚铜的纯度和物理性质产生影响,生产效率低,成本高不适合大规模生产。在高浓度下合成具有应用价值的微米级氧化亚铜,由于传质和传热的不均匀性必然导致粒子的不均匀性和形貌的难以控制。据作者所知,还未见有在高浓度下氧化亚铜特别是微米级氧化亚铜形貌控制合成的详细研究报道。令人感兴趣的是 Hayashi 在高浓度下 ( $0.5 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ) 作为制备铜粉的前驱体制备了  $\text{Cu}_2\text{O}$ <sup>[10]</sup>,但他没有对其形貌作具体研讨。本文在此基础上,在高浓度下 ( $0.33 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ),采用不同加料方式和调节反应物浓度比例,合成出了不同形貌的  $\text{Cu}_2\text{O}$ 。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

试剂:五水硫酸铜( $\geq 99\%$ , A.R., 南京化学试剂一厂)、氢氧化钠( $\geq 96\%$ , A.R., 南京化学试剂有限公司)、葡萄糖( $\geq 91\%$ , A.R., 国药集团化学试剂有限公司)。

仪器:S-212 恒速搅拌器(上海申胜), 76-1 玻璃恒温水浴(常州国华), 超声清洗仪(昆山超声仪器), 蠕动泵(保定兰格), 激光粒度仪(英国马尔文 Mastersizer 2000, 氦氖气体红光光源, 波长 633 nm, 扫描速度每秒 1 000 次), 扫描电子显微镜(日本岛津 SSX-550, 加速电压 15 kV), X-射线衍射仪(日本岛津 XRD-6000, Cu 靶, 管流 30 mA, 管压 40 kV)。

反应器:采用内径为 6 cm 的圆筒型圆底玻璃容器,上口为磨口加盖,盖上开有标准磨口接口,安装机械搅拌、进料口和采样口,整个反应器安装在恒温水浴槽中,进料通过蠕动泵定量进料,一次性进料方式采用通过进料口用漏斗导入原料,温度控制通过恒温水浴调节温度进行。

### 1.2 实验步骤

分别配制 60 mL 浓度为  $0.33 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$  的  $\text{CuSO}_4 \cdot$

$5\text{H}_2\text{O}$  溶液记为 A, 60 mL 浓度分别为 0.15、0.225、0.3、0.45  $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$  的 NaOH 溶液记为 B1、B2、B3、B4, 及 80 mL 浓度为 0.1  $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$  的  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  溶液记为 C。

#### 1.2.1 定温同步加料法

将溶液 A 加入反应器并通过水浴加热到 70  $^{\circ}\text{C}$  恒定,机械搅拌 500 rpm,将溶液 B1 和溶液 C 用两台蠕动泵从加料口分别以 0.4 和 0.3  $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$  的速度 40 min 内加入反应体系中,加料完毕后继续搅拌反应 1 h,然后静置 2 h,去上清液,用蒸馏水清洗后分散于乙醇体系中,超声 10 min,最后在常压 50  $^{\circ}\text{C}$  下干燥得到样品 a。

#### 1.2.2 程序升温分步加料法

将溶液 A 加入反应器中加热至 27  $^{\circ}\text{C}$  恒定,机械搅拌 500  $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ ,将溶液 B1 温度升到 27  $^{\circ}\text{C}$  后通过漏斗一次性加入反应溶液中,反应液自然升温至 34  $^{\circ}\text{C}$ ,此时反应溶液变成悬浊液,将溶液 C 升温至 34  $^{\circ}\text{C}$  并通过漏斗一次性加入反应溶液中,在 40 min 内恒速升温至 70  $^{\circ}\text{C}$ ,保持 15 min,然后静置 2 h,去上清液,用蒸馏水清洗后分散于乙醇体系中,超声 10 min,最后在常压 50  $^{\circ}\text{C}$  下干燥得到样品 b。

#### 1.2.3 定温分步加料法

分别将 4 份相同的 A 溶液以 500 rpm 的速度强力机械搅拌并加热到 70  $^{\circ}\text{C}$ ,用蠕动泵以 1.5  $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$  的速度 40 min 内分别加入配制好的溶液 B1、B2、B3、B4,然后以 0.3  $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$  的速度 266 min 内滴加 C 溶液,滴加完毕后在 500 rpm 的搅拌速度和 70  $^{\circ}\text{C}$  下反应 1 h,然后静置 2 h 去上清液,用蒸馏水清洗后分散于乙醇体系中,超声 10 min,最后在 50  $^{\circ}\text{C}$  下干燥分别得到样品 c、 $\text{c}_1$ 、 $\text{c}_2$ 、 $\text{c}_3$ 。

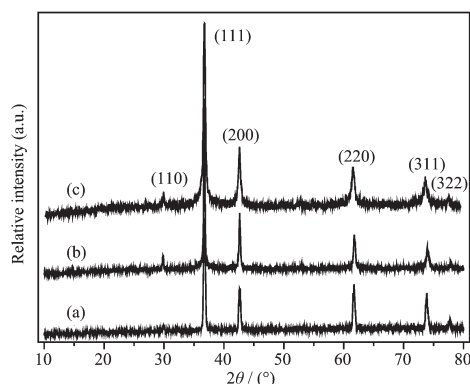
## 1.3 表征

取 0.1 g 干燥后的氧化亚铜粉末平铺在载玻片上直径为 2 cm 的圆形凹槽内,压紧进行 X-射线衍射测试;取 20 mL 刚反应完毕的浆液用激光粒度仪测量其粒度分布;取 1 mL 刚反应完毕的浆液移至小样品瓶中静置,去上清液,用蒸馏水清洗后加入 10 mL 的乙醇,超声分散 10 min 后滴加到 SEM 样品台上,等干燥后进行 SEM 扫描。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 分析

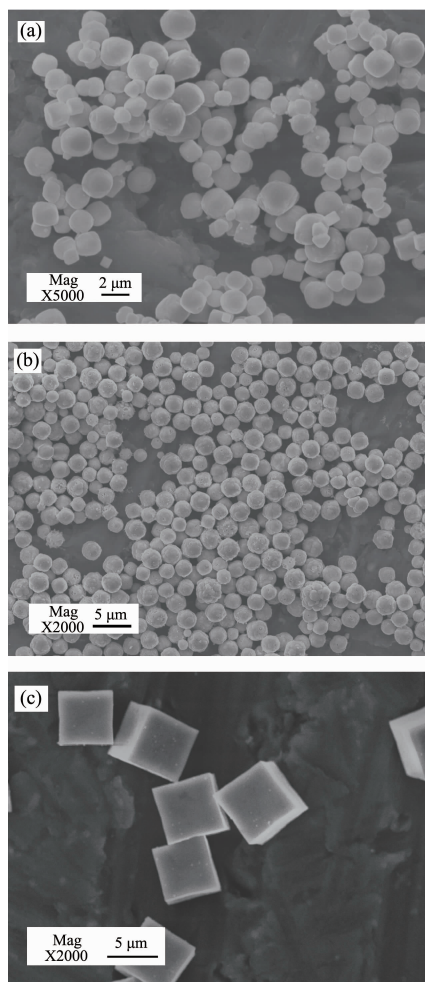
图 1 是 3 种加料方式所制备的  $\text{Cu}_2\text{O}$  粒子的 XRD 结果。由于分步加料法所得 4 种形貌的产品 XRD 图衍射峰位置都一样,仅选取其中一个结果作



(a) Adding reactants at the same time at a fixed temperature; (b) Adding the reactants in turn, then programming the temperature rise subsequently; (c) Adding the reactants in turn at a fixed temperature

图 1 3 种加料方式制得氧化亚铜粉末的 XRD 结果

Fig.1 XRD results of  $\text{Cu}_2\text{O}$  grain prepared by three charging manners



(a) Adding reactants at the same time at a fixed temperature; (b) Adding the reactants in turn, then programming the temperature rise subsequently; (c) Adding the reactants in turn at a fixed temperature

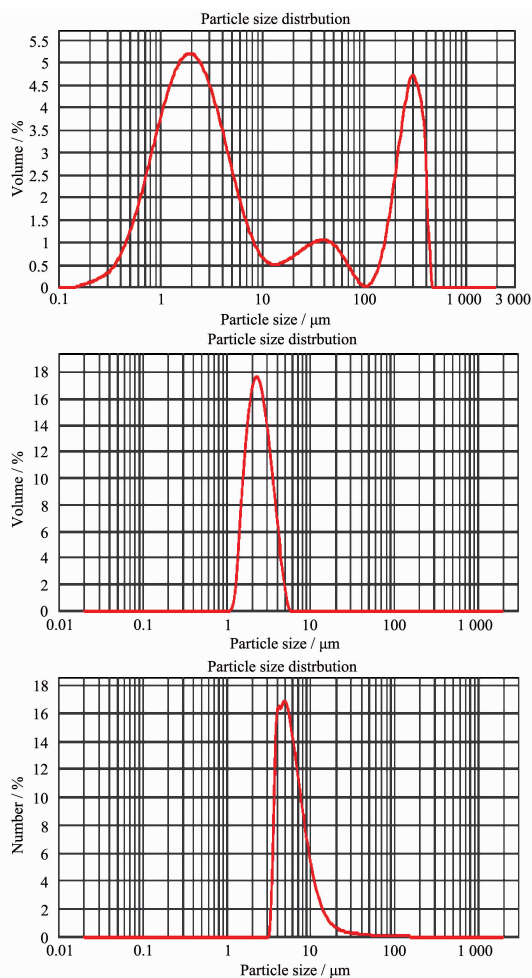


图 2 不同加料方式制备的氧化亚铜 SEM 和激光粒度分布图

Fig.2 SEM and particle size distribution images of  $\text{Cu}_2\text{O}$  particles prepared by adding the reactants in different ways

讨论。由图 1 看到, (a) 定温同步加料法、(b) 程序升温分步加料法、(c) 定温分步加料法所制备的 3 种样品的衍射峰位置相同, 衍射峰的  $2\theta$  角都出现在  $29.9^\circ$ 、 $36.76^\circ$ 、 $42.72^\circ$ 、 $61.8^\circ$ 、 $74.04^\circ$ 、 $77.8^\circ$  分别对应于  $\text{Cu}_2\text{O}$  晶面 (110)、(111)、(200)、(220)、(311)、(322), 与立方相标准谱图 PDF No.78-2076 对比没有出现  $\text{Cu}_2\text{O}$  特征峰以外的峰, 表明所制备的为纯立方相  $\text{Cu}_2\text{O}$ 。

## 2.2 加料方式对形貌的影响

图 2 是不同加料方式下样品的 SEM 和粒度分布图, 定温同步加料法制备的  $\text{Cu}_2\text{O}$  (图 2a) 形貌主要为球形, 同时含有少量的立方体, 粒度大小分布在 1.8、40、300  $\mu\text{m}$  3 个主要的峰, 出现团聚。程序升温分步加料法制备的  $\text{Cu}_2\text{O}$  (图 2b), 形貌为球形, 粒径在  $2 \pm 1 \mu\text{m}$  的比例在 80% 以上, 粒度分布良好。定温分步加料法制备的  $\text{Cu}_2\text{O}$  (图 2c) 为规整的立方体形

状, 粒径在  $5 \pm 1 \mu\text{m}$  的比例在 60% 以上, 粒度分布良好。表 1 总结了不同加料方式和不同 NaOH 浓度下获得的不同形貌和粒径的  $\text{Cu}_2\text{O}$  对应的实验条件。

表 1 不同形貌  $\text{Cu}_2\text{O}$  的实验条件

Table 1 Summary of the experimental conditions and corresponding morphologies of  $\text{Cu}_2\text{O}$

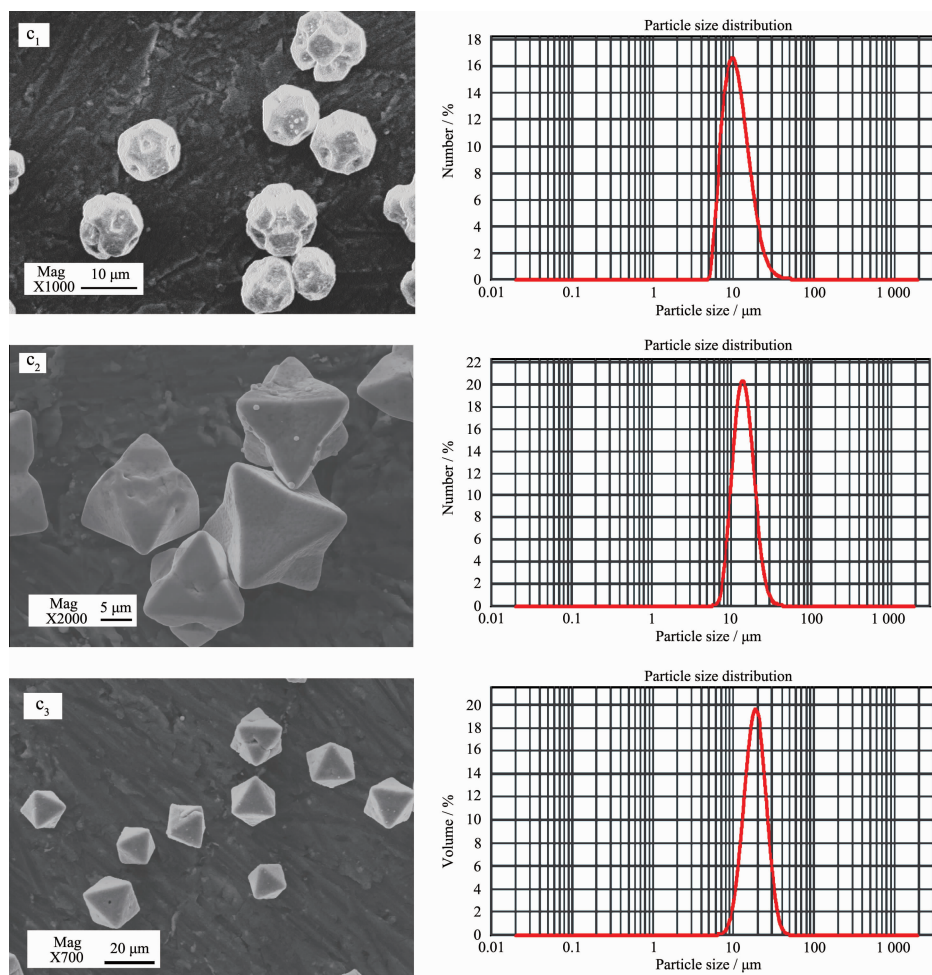
| Sample | Adding manner | Concentration/ ( $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ) | Morphology       | Size / $\mu\text{m}$ |
|--------|---------------|----------------------------------------------------|------------------|----------------------|
| a      | SFT*          | 0.15                                               | Spherical, cubic | Agglomerate          |
| b      | TPT**         | 0.15                                               | Spherical        | 2.5                  |
| c      | TFT***        | 0.15                                               | Cubic            | 5                    |
| $c_1$  | TFT***        | 0.225                                              | Polyhedral       | 10                   |
| $c_2$  | TFT***        | 0.3                                                | Starlike         | 15                   |
| $c_3$  | TFT***        | 0.45                                               | Octahedral       | 18                   |

\* Adding reactants at the same time at a fixed temperature; \*\* Adding the reactants in turn, then programming the temperature rise subsequently; \*\*\* Adding the reactants in turn at a fixed temperature.

### 2.3 氢氧化钠浓度对形貌的影响

在 3 种加料方式中, 发现定温分步加料法能够获得球形以外形貌的  $\text{Cu}_2\text{O}$ 。为了进一步考察反应浓度的影响, 在此基础上, 将 NaOH 浓度由原来的

$0.15 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$  依次提高为 0.225、0.3 和  $0.45 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$  时, 得到如图 3 所示的多面体、星形、正八面体形状的  $\text{Cu}_2\text{O}$ , 对应粒度峰值在 10、15 和  $18 \mu\text{m}$  处, 粒度分布良好。

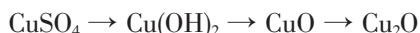


( $c_1$ )  $0.225 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ; ( $c_2$ )  $0.3 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ; ( $c_3$ )  $0.45 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$

图 3 不同 NaOH 浓度下所制备的  $\text{Cu}_2\text{O}$  粒子的 SEM 图

Fig.3 SEM images of  $\text{Cu}_2\text{O}$  grains prepared at various concentrations of NaOH

本实验总的反应流程为  $\text{CuSO}_4$  在碱性条件下用葡萄糖还原生成  $\text{Cu}_2\text{O}$ , 即:



$\text{CuSO}_4$  溶液在碱性条件下生成  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , 部分在高温下失水变成  $\text{CuO}$ , 最后被葡萄糖还原成  $\text{Cu}_2\text{O}$ 。 $\text{Cu}_2\text{O}$  粒子在成核和生长过程中, 容易受共存物种的影响<sup>[9,11]</sup>。

在定温同步加料法体系中,  $\text{CuSO}_4$  对于  $\text{NaOH}$  和葡萄糖大大过量,  $\text{OH}^-$  被  $\text{Cu}^{2+}$  消耗, 反应体系接近中性,  $\text{OH}^-$  浓度太低对晶体各面的生长速度没有影响, 产品主要为球形, 另外  $\text{NaOH}$  和葡萄糖缓慢滴加,  $\text{OH}^-$  和葡萄糖酸作为分散剂的功能被削弱, 因此容易发生团聚; 在程序升温分步加料法体系中, 由于在加入  $\text{NaOH}$  后, 葡萄糖是一次性加入反应体系的, 所以  $\text{Cu}_2\text{O}$  成核过程是爆发式的, 核的数量多, 因此粒度比较小为  $2.5 \mu\text{m}$  左右, 相对粒子的生长时间很短,  $\text{OH}^-$  在晶体生长过程中起作用的时间短, 颗粒为球形; 在定温分步加料体系中, 由于  $\text{NaOH}$  和硫酸铜反应后, 过量的  $\text{OH}^-$  全部在反应体系中, 同时葡萄糖在 266 min 的时间内缓慢滴加, 使得开始生成的  $\text{Cu}_2\text{O}$  核数量少, 相对粒子的生长时间拉长, 吸附在粒子表面的  $\text{OH}^-$  有足够长的时间在晶体的生长过程中发挥作用, 获得了微米级立方体  $\text{Cu}_2\text{O}$ 。

为了进一步考察  $\text{OH}^-$  浓度的影响, 在定温分步加料法中, 改变  $\text{OH}^-$  浓度进行了实验, 结果表明, 随着  $\text{OH}^-$  浓度的增加, 终产物微米级  $\text{Cu}_2\text{O}$  的形貌从立方体变成了多面体、星形和正八面体。在  $\text{OH}^-$  浓度保持不变的情况下, 改变葡萄糖的浓度时, 终产物微米级  $\text{Cu}_2\text{O}$  的形貌的未见变化, 仅有粒度的改变。因此在反应过程中  $\text{OH}^-$  是形貌控制的关键因素。

根据 Fan 总结, 晶体在生长过程中选择性吸收溶液中的分子或离子能够改变沿晶轴各个方向的生长速度, 以决定颗粒的形貌<sup>[11]</sup>; Huh 等在不同浓度的 TMEDA 下得到不同形貌的  $\text{Cu}_2\text{O}$ <sup>[9]</sup>。本研究的结果与此相符, 实验结果表明在生长的过程中吸附在  $\text{Cu}_2\text{O}$  晶体表面的  $\text{OH}^-$  浓度不同, 影响了在不同晶面

上的生长速度, 经过粒子的生长, 产生了球形、立方体、多面体、星形和正八面体形貌的  $\text{Cu}_2\text{O}$  粒子, 需要获得良好的球形以外的形貌的  $\text{Cu}_2\text{O}$ , 相对于成核, 需要拉长粒子的生长时间。

### 3 结 论

本文在高反应浓度下通过改变反应物的加料方式和浓度制备出不同形貌的微米级  $\text{Cu}_2\text{O}$  粒子, 粒子成长过程中, 表面吸附的  $\text{OH}^-$  具有控制形貌和防止凝聚的作用。该方法不需要加入添加剂、反应条件温和, 对大规模生产不同形貌的氧化亚铜粉末提供了一种低成本的简便方法, 具有较高的工业应用价值。

### 参考文献:

- [1] Gross E F, Zhilich A G, Zakharchenya B P, et al. *Fizika Tverdogo Tela*(Sankt-Peterburg), **1961**, **3**:1445~52
- [2] Tachibana Y, Muramoto R, Matsumoto H, et al. *Research on Chemical Intermediates*, **2006**, **32**(5~6):575~583
- [3] Yoshioka K, Kuwata-Gonokami M. *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics*, **2006**, **73**(8):081202/1~081202/4
- [4] Polzot P, Laruelle S, Grugeon S, et al. *Nature (London)*, **2000**, **407**(6803):496~499
- [5] Hara M, Kondo T, Komoda M, et al. *Chem. Commun. (Cambridge)*, **1998**, **3**:357~358
- [6] Xu H, Wang W, Zhu W. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, **110**(28):13829~13834
- [7] Dong Y, Li Y, Wang C, et al. *Colloid Interface Sci.*, **2001**, **243**(1):85~89
- [8] Chen S J, Chen X T, Xue Z, et al. *J. Cryst. Growth*, **2002**, **246**(1~2):169~175
- [9] Song H C, Cho Y S, Huh Y D. *Mater. Lett.*, **2008**, **62**(10~11):1734~1736
- [10] Hayashi T, Nakamura Y, Shimamura H. *Fine Copper Powder and Manufacture Thereof*. 97-146336(10330801), 19970604, **1998**.
- [11] Ng C H B, Fan W Y. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, **110**(42):20801~20807