



氧化亚铜的可控制备及光学性能测试 创新实验设计

郭江娜, 周 明, 张云怀
(重庆大学 化学化工学院, 重庆 401331)

摘要: 开发了一种简单易行的液相还原法制备氧化亚铜(Cu_2O)的新策略, 通过改变温度和表面活性剂等反应动力学参数, 成功实现了对尺寸与形貌的精准调控, 制备了具有八面体和立方体形貌, 尺寸在 100~650 nm 范围内可调的 Cu_2O 半导体材料。实验发现尺寸和形貌的精准调节能显著影响 Cu_2O 产物的颜色, 这主要源于对其吸光和载流子传输特性的调控。实验建立了材料合成参数、微观结构与光学性能之间的关联规律。该实验绿色安全、现象直观、可操作性强, 应用于本科创新型综合实验教学, 有助于学生在实验实践中强化对材料化学知识的理解和运用。

关键词: Cu_2O ; 液相还原法; 生长调控; 光学性能; 创新实验设计

中图分类号: G642

文献标志码: A

DOI: 10.12179/1672-4550.20230365

Innovative Experimental Design for Controllable Synthesis and Optical Performance of Cuprous Oxide

GUO Jiangna, ZHOU Ming, ZHANG Yunhuai

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 401331, China)

Abstract: A sample, facile, liquid phase reduction approach is developed for the synthesis of Cu_2O . In this experiment, the size and morphology of Cu_2O could be precisely tuned by readily changing the conditions of reaction kinetics, such as temperature and surfactant. Specially, cubic and octahedral Cu_2O are successfully synthesized, respectively, together with tunable particle size in the ranged of 100 nm to 650 nm. It is found that the color of Cu_2O could be altered by fine-tuning the size and morphology, due to the obvious change in absorption of light and carriers transport characteristics based on the experimental observation and characterization. The experiment establishes the relationship among synthetic parameters, microstructures, and optical properties, and it could be easily extended to innovative and comprehensive experimental teaching used for the undergraduates because of its safe and green synthesis approach, straight-forward and observable experimental phenomenon, and easy to operate. It would greatly help students understand advanced scientific issues, stimulate their interest in learning, and resolve the practical difficulties in terms of learnt knowledge.

Key words: Cu_2O ; liquid phase reduction approach; growth regulation; optical performance; innovative experimental design

Cu_2O 是一种具有可见光响应的 p 型半导体材料, 其禁带宽度约为 2.2 eV, 可以直接利用太阳光进行光电转化, 且理论效率较高^[1-3]。此外, Cu_2O 低毒、易于合成、成本低廉, 是一种极具开发前景的绿色环保光催化剂, 在太阳能电池^[4]、光催化降解废水中有机污染物^[5-6]、 CO_2 还原^[7] 以及分解水产氢^[8] 等光催化技术中具有重要的应用价值。目前, 微纳米 Cu_2O 的合成方法有液相合成

法、电化学沉积法、水热合成法、溶胶-凝胶法、磁控溅射法、化学气相沉积法、微波法、模板法、低温固相法等^[9-12]。其中, 液相合成法具有成本低、条件温和、操作简单、对设备的要求低等优点。在本科实验教学中, 液相合成法是要求学生学习和掌握的基础方法。

大量研究表明, 材料的电子结构、表面能和物理化学特性不仅取决于物质的种类, 而且在很

收稿日期: 2023-08-11; 修回日期: 2024-05-24

基金项目: 国家重点研发计划青年项目(2022YFC2105700); 重庆市高等教育教学改革重点项目(212003); 教育部产学合作协同育人项目(202101392020)。

作者简介: 郭江娜(1988-), 女, 硕士, 讲师, 主要从事纳米材料与新能源领域方面的研究。E-mail: jnguo1223@cqu.edu.cn

大程度上依赖材料的尺寸、表面形貌和结晶形态^[13-14]。文献 [15] 用十二烷基硫酸钠作表面活性剂, 用盐酸羟胺还原氯化铜, 通过调节盐酸羟胺加入量得到了 6 种不同形貌的 Cu_2O 。随着盐酸羟胺加入量的增加, 从立方体形演化到菱形十二面体, 通过可见光下光催化降解的实验, 发现暴露 (110) 晶面的菱形十二面体展现出优秀的光催化活性。文献 [16] 在不加任何表面活性剂, 氨水和氢氧化钠两种碱液存在下, 用水合肼还原氯化铜, 得到了立方体、球形、八面体形貌的 Cu_2O 。吸附及可见光下降解的研究发现, 与暴露 (100) 晶面的立方体相比, 暴露 (111) 晶面的八面体的吸附和可见光催化活性要高得多。然而, 上述已报道的 Cu_2O 微纳米材料的合成往往具有成本高、条件苛刻、产率低、周期长等特点, 使基于微纳米材料合成—表征—应用的综合创新实验在本科教学中开设存在诸多困难。因此, 开发一种适用于本科教学成本低廉、条件温和、产率高、简单易行的 Cu_2O 可控制备方法, 进一步探究材料合成参数、微观结构、理化性能之间的关系对启发学生设计开发功能材料和认识材料科学的本质都具有重要意义。

本实验采用低温液相还原法制备 Cu_2O , 通过改变温度和表面活性剂等反应动力学条件, 实现了对材料尺寸和形貌的精准调控。利用扫描电镜 (SEM) 和 X 射线衍射 (XRD) 分析其形貌和结构, 以及紫外可见吸收光谱 (UV-Vis) 和光致发光光谱 (PL) 表征其光学性能, 建立了材料合成参数、微观结构、光学性能之间的关联规律。本实验是涉及材料制备、结构表征、性能测试的综合性实验, 将科研成果与本科实验教学相结合, 架起了基础实验教学第一课堂与创新实践之间的桥梁, 有助于学生理论联系实际, 加深对材料化学知识的理解, 拓展实验动手能力, 培养创新思维, 激

发科学研究的兴趣。实验材料便宜、绿色安全、现象直观、可操作性强, 易于推广应用。

1 实验过程

1.1 实验材料与表征方法

试剂: 氯化铜、氢氧化钠、聚乙烯吡咯烷酮 (PVP)、抗坏血酸、乙醇。所用药品均为分析纯, 所用水均为去离子水。

仪器: 电子天平 (BSA124S-CW, 赛多利斯科学仪器北京有限公司); 恒温磁力搅拌器 (DF-101S, 郑州长城科工贸有限公司); 超声仪 (PL-S60T, 东莞康士洁超声波科技有限公司); 离心机 (TG-16, 四川蜀科仪器有限公司); 真空干燥箱 (VOS-60A, 施都凯仪器设备上海有限公司); 扫描电子显微镜 (SEM, JXA-8530F Plus, 日本 JEOL 公司), 制样时粉末样品以硅片为基底; X 射线衍射仪 (XRD, Empyrean, 荷兰帕纳科公司), 测试条件为 Cu-K α 靶, 2θ 角扫描范围为 $5^\circ\sim 90^\circ$; 紫外可见分光光度计 (UV-Vis, TU-1901, 北京普析通用仪器有限责任公司), 以 BaSO_4 作为基底, 扫描波长范围为 200~900 nm; 瞬稳态荧光光谱仪 (PL, FLS 1000, 天美中国科学仪器有限公司), 以 He-Cd 激光器为激发光源, 激发光波长为 325 nm。

1.2 Cu_2O 的制备与晶体生长调控

取 0.01 mol/L 的 CuCl_2 溶液 250 mL 于 500 mL 的烧杯中, 并置于恒温水浴磁力搅拌器上进行控温; 待温度稳定后, 加入 2 mol/L 的 NaOH 溶液 25 mL; 反应 15 min 后, 滴加 0.6 mol/L 的抗坏血酸溶液 25 mL; 反应熟化 1 h 后, 离心, 用超纯水和无水乙醇分别洗涤 3 次后, 将所得产物放至真空干燥箱中 80°C 干燥 1 h, 得到的固体粉末称量并计算产率。选择 PVP 和温度为单一变量进行 4 组正交实验, 各组条件如表 1 所示。

表 1 各组实验条件表

| 实验组 | 反应条件 | 实验产物命名 |
|-----|---------------------------------|---------------------------|
| A | 55°C 恒温水浴 | CB- Cu_2O |
| B | 55°C 恒温水浴+8 g PVP | OB- Cu_2O |
| C | 0°C 冰水浴 | CS- Cu_2O |
| D | 0°C 冰水浴+8 g PVP | OS- Cu_2O |

2 结果与讨论

2.1 Cu_2O 的制备过程实验现象

不同实验条件下反应过程中溶液的颜色变化

存在显著差异, 如图 1 所示。在 55°C 恒温水浴条件下, 溶液的颜色变化为蓝→棕→红; 在 0°C 冰水浴条件下, 溶液颜色变化为蓝→绿→黄。在 55°C 条件下, 未加入 PVP 的 Cu_2O 溶液颜色呈砖红

色, 加入 PVP 的 Cu_2O 溶液颜色呈橙红色; 在 $0\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下, 未加入 PVP 的 Cu_2O 溶液颜色呈橙黄色, 加入 PVP 的 Cu_2O 溶液颜色呈黄色。待

4 组反应溶液熟化 1 h 后, A 组出现了较为明显的沉降。干燥后得到的固体粉末颜色分别为砖红色、橙色、黄色、黄褐色, 产率约达 85%~90%。


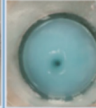
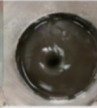
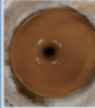
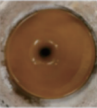
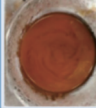



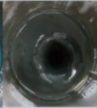
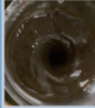




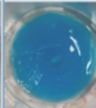
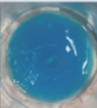

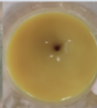
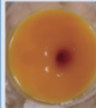



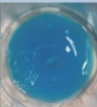

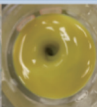
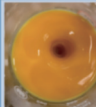

| 实验组 | CuCl_2 | 实验过程中溶液颜色变化 | | | | Cu_2O | 产物 | 产率/% |
|-----|---|---|---|---|---|--|---|-------|
| | | 加入 NaOH 后 | | 加入抗坏血酸后 | | | | |
| A |  |  |  |  |  |  |  | 84.62 |
| B |  |  |  |  |  |  |  | 85.38 |
| C |  |  |  |  |  |  |  | 88.93 |
| D |  |  |  |  |  |  |  | 89.27 |

图 1 不同实验条件下实验过程中溶液颜色变化及产物图

对比可得, 温度对反应过程中溶液颜色的变化影响较大, 影响溶液颜色的色系范围; PVP 的加入与否影响较小, 仅影响溶液颜色的深浅。温度使得反应过程中溶液颜色色系范围发生巨大变化的原因可能是改变了反应历程, 同时对晶体成核和生长的影响较大。

2.2 SEM 表征结果

不同实验条件下制得产物的 SEM 表征结果及尺寸分布图如图 2 所示。由图可知, 在 $55\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温水浴条件下, 产物的尺寸约为 $400\sim 600\text{ nm}$, 表面较为光滑, 棱角明显; 在 $0\text{ }^\circ\text{C}$ 冰水浴条件下, 产物的尺寸约为 $100\sim 200\text{ nm}$, 表面稍显粗糙, 棱角不明显。在未加入 PVP 条件下, 产物均为立方体形貌, 暴露晶面为(100); 在加入 PVP 条件下, 产物均为八面体形貌, 暴露晶面为(111)。根据布拉维法则, 在晶体生长过程中生长速度快的晶面最终会消失, 生长速度慢的晶面最终会保留。因此, 未加入 PVP 时, (100)晶面相对于(111)晶面的生长速率更慢; 而加入 PVP 后, (100)晶面相对于(111)晶面的生长速率更快, 晶体形貌由立方体转变为八面体。晶体形貌由各条件下制得的产物尺寸均呈现正态分布, 且较为均一、分散性良好。

对比可得, 温度的降低使得产物尺寸明显减

小; PVP 的加入使得产物形貌结构从正方体转变为八面体。温度的降低导致了成核速率和生长速率显著降低, 从而使产物的尺寸较小, 同时温度降低导致原子在表面的扩散速率减慢, 使得产物表面粗糙、棱角不明显。PVP 的加入则改变了反应过程中{111}和{100}晶面的相对生长速率^[17], 使产物从立方体演变为八面体。

2.3 XRD 表征结果

不同实验条件下制得产物的 XRD 表征结果如图 3 所示。由图可知, 2θ 分别为 29.62° 、 36.46° 、 42.36° 、 52.45° 、 61.41° 、 73.59° 、 77.46° 时的较强衍射峰分别对应于 Cu_2O 标准谱图(JPCDS05-0667)的{110}、{111}、{200}、{211}、{220}、{311}和{222}晶面^[18], 且半峰宽较窄, 由此可以判定 4 组实验条件下制得的产物均为 Cu_2O , 且产物纯度高, 结晶性良好。

2.4 光学性能测试结果

4 种条件下制得的 Cu_2O 的 UV-vis 吸收光谱图和 PL 谱图如图 4 所示。由图 4(a)可知, 不同条件下制备得到的相同形貌的 Cu_2O 吸收光谱曲线呈现出相似性。当入射光波长处于 $400\sim 450\text{ nm}$ 的区间时, Cu_2O 吸收强度较大; 当入射光波长处于 $450\sim 600\text{ nm}$ 的区间时, Cu_2O 吸收强度呈现大幅下降趋势。对比可知, 相同尺寸的八面体

形貌相比立方体，其吸光范围红移，相同形貌的小尺寸 Cu_2O 吸光范围显著蓝移，带宽变宽。因此，在该体系中尺寸是影响 Cu_2O 带宽的最主要因

素，大尺寸八面体形貌的 Cu_2O 具有更优异的光吸收特性，与实验现象和样品的颜色观察结果一致。

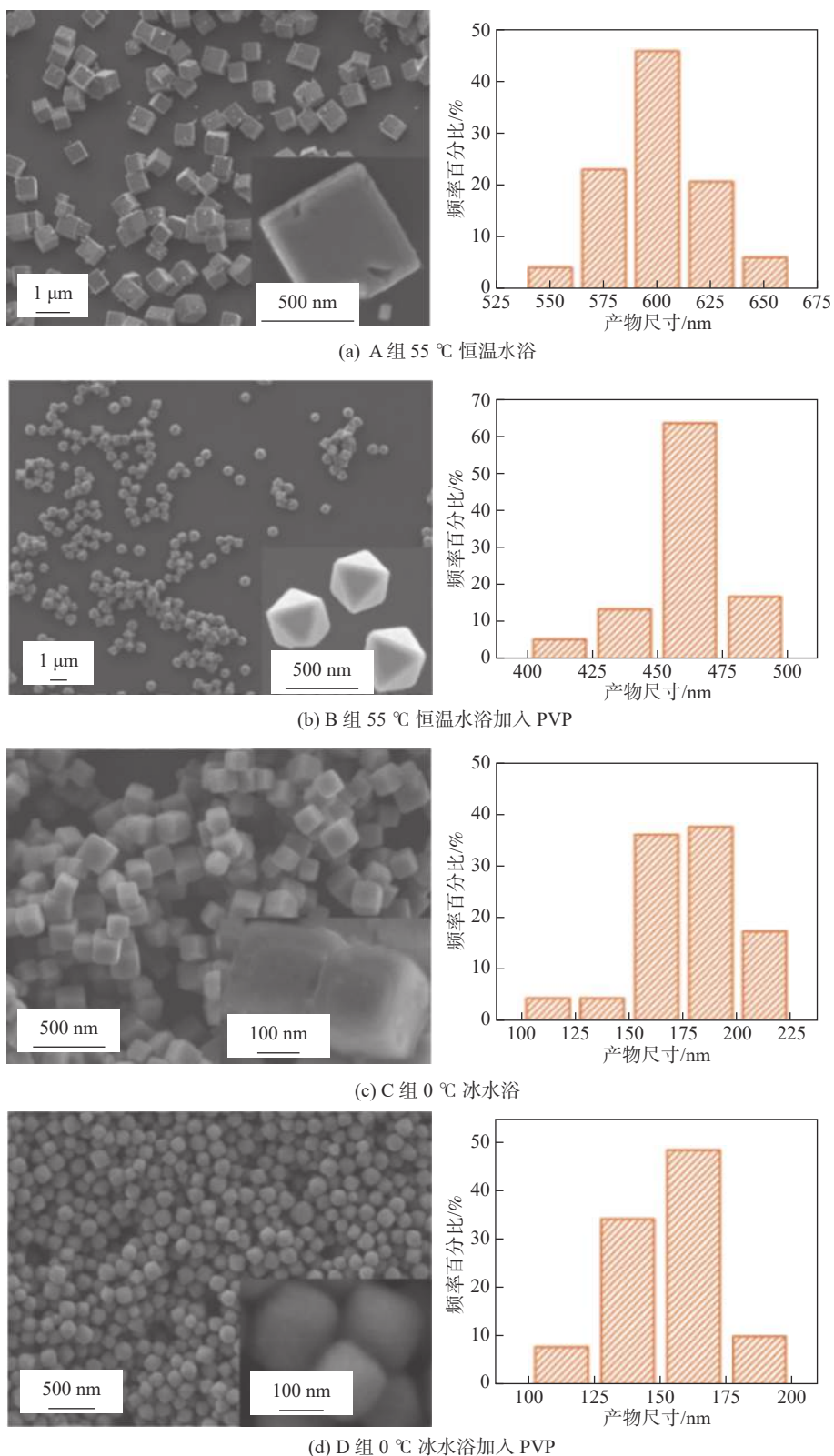


图 2 产物的 SEM 表征图及其尺寸分布图

由图4(b)可知, 在410~440 nm波长范围出现了光生载流子复合的荧光发射光谱峰, 根据峰的强度可以判断光生载流子的传输特性^[19-20]。对比可知, 不同形貌Cu₂O的光生载流子传输特性存在显著差异。大尺寸Cu₂O的立方体形貌相比八面体形貌, 更有利于光生载流子的传输; 小尺寸Cu₂O形貌的影响与大尺寸结论一致, 且差异更加显著, 可能是由于尺寸效应使这种规律趋势增大。综上所述, 在该体系中形貌是影响Cu₂O载流子传输特性的最主要因素, 小尺寸立方体形貌的Cu₂O具有更好的光生载流子传输特性。

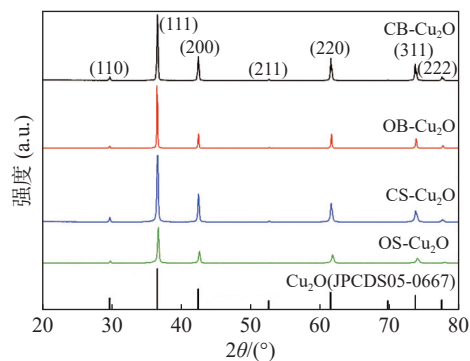
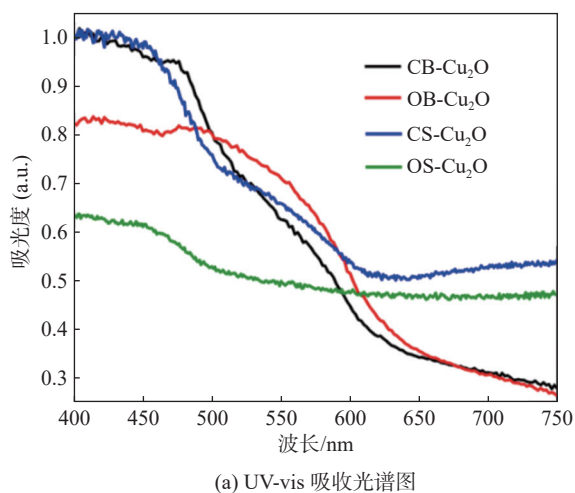


图3 4组实验条件下制得产物Cu₂O的XRD图

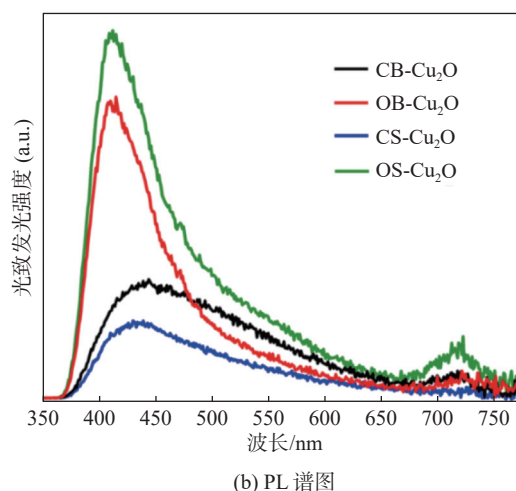


图4 4种条件下制得的Cu₂O

3 结束语

本实验通过改变温度和表面活性剂等反应动力学参数, 成功实现了对材料尺寸与形貌的调控。实验表明, 产物尺寸随温度的升高而增大, 表面活性剂PVP则主要用于调节微观形貌; 尺寸和微观形貌均对Cu₂O的吸光和载流子传输特性具有重要影响。大尺寸八面体Cu₂O具有更好的光吸收特性, 小尺寸立方体Cu₂O具有更优异的光生载流子传输特性。实验建立了材料合成参数、微观结构、光学性能之间的关系。本实验材料便宜、绿色安全、现象直观、可操作性强, 有利于学生在基于“制备—表征—性能”的综合实验中加深对无机合成化学、物理化学、半导体物理、仪器分析等多学科知识的理解和运用, 在材料科学基础实验教学中具有推广和实用价值。

参考文献

[1] PARACCHINO A, LAPORTE V, SIVULA K. Highly

active oxide photocathode for photoelectrochemical water reduction[J]. *Nature Materials*, 2011, 10(6): 456-461.

- [2] SUN S, ZHANG X, YANG Q, et al. Cuprous oxide (Cu₂O) crystals with tailored architectures: A comprehensive review on synthesis, fundamental properties, function modifications and applications[J]. *Progress in Materials Science*, 2018, 96: 111-173.
- [3] ZHANG Z, ZHONG C, DENG Y, et al. The manufacture of porous cuprous oxide film with photocatalytic properties via an electrochemical-chemical combination method[J]. *RSC Advances*, 2013, 3(19): 6763-6766.
- [4] WEE S H, HUANG P, LEE J, et al. Heteroepitaxial Cu₂O thin film solar cell on metallic substrates[J]. *Scientific Reports*, 2015(5): 16272.
- [5] 刘小玲, 陈金毅, 周文涛, 等. 纳米氧化亚铜太阳催化氧化法处理印染废水[J]. *华中师范大学学报*, 2002, 36(4): 475-477.
- [6] 张诺. 半导体纳米氧化亚铜光电催化在含氮农药降解分析中的应用研究[D]. 兰州: 兰州大学, 2010.
- [7] ZENG Z, YAN Y, CHEN J, et al. Boosting the

- photocatalytic ability of Cu_2O nanowires for CO_2 conversion by MXene quantum dots[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(2): 1806500.
- [8] HARA M, KONDO T, KOMODA M, et al. Cu_2O as a photocatalyst for overall water splitting under visible light irradiation[J]. *Chemical Communications*, 1998(3): 357–358.
- [9] KARTHIKEYAN S, CHITIPHON C, UMAMAHESH B, et al. Surfactant- and template-free hydrothermal assembly of Cu_2O visible light photocatalysts for trimethoprim degradation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 284: 119741.
- [10] WU G, ZHAI W, SUN F, et al. Morphology-controlled electrodeposition of Cu_2O microcrystalline particle films for application in photocatalysis under sunlight[J]. *Materials Research Bulletin*, 2012, 47(12): 4026–4030.
- [11] 张炜, 许小青, 郭承育, 等. 低温固相法制备 Cu_2O 纳米晶[J]. *青海师范大学学报(自然科学版)*, 2004(3): 53–56.
- [12] 郑燕, 万涛, 谢方玲, 等. 氧化亚铜光催化剂的制备方法及其研究进展[J]. *功能材料与器件学报*, 2021, 27(6): 536–548.
- [13] WANG Q, SHANG Y, YU L, et al. Facet-dependent Cu_2O nanocrystals in manipulating alignment of liquid crystals and photomechanical behaviors[J]. *Nano Research*, 2016(9): 2581–2589.
- [14] HUANG L, PENG F, YU H, et al. Preparation of cuprous oxides with different sizes and their behaviors of adsorption, visible-light driven photocatalysis and photocorrosion[J]. *Solid State Sciences*, 2009, 11(1): 129–138.
- [15] HUANG W, LYU L, YANG Y, et al. Synthesis of Cu_2O nanocrystals from cubic to rhombic dodecahedral structure and their comparative photocatalytic activity[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(2): 1261–1267.
- [16] XU H, WANG W, ZHU W. Shape evolution and size-controllable synthesis of Cu_2O octahedra and their morphology-dependent photocatalytic properties[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110(28): 13829–13834.
- [17] ZHANG D, ZHANG H, GUO L, et al. Delicate control of crystallographic facet-oriented Cu_2O nanocrystals and the correlated adsorption ability[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2009, 19: 5220–5225.
- [18] 毛文靖. 氧化亚铜纳米材料的可控制备及应用性能研究[D]. 西安: 陕西师范大学, 2020.
- [19] WEI J, ZANG Z, ZHANG Y, et al. Enhanced performance of light-controlled conductive switching in hybrid cuprous oxide/reduced graphene oxide ($\text{Cu}_2\text{O}/\text{rGO}$) nanocomposites[J]. *Optics Letters*, 2017, 42(5): 911–914.
- [20] HUANG M H. Facet-dependent optical properties of semiconductor nanocrystals[J]. *Small*, 2019, 15(7): 1804726.

编辑 张俊