

TỔNG HỢP VÀ NGHIÊN CỨU ĐẶC TRƯNG CỦA Cu_2O KÍCH THƯỚC NANO

Đến Tòa soạn 17-8-2006

VŨ ĐĂNG ĐỘ, TRIỆU THỊ NGUYỆT, PHẠM ANH SƠN, NGUYỄN THỊ LỰA,
NGUYỄN MINH HẢI

Khoa Hóa học, Trường ĐHKHTN, ĐHQGHN

SUMMARY

The nano-sized Cu_2O particles are synthesized by wet method in which CuCl_2 is reduced by hydrazine in the presence of a surfactant (PVA or PEG or LA). The products are identified by X-Ray power diffraction (XRD), Transmission Electronic Microscope (TEM), High Resolution Transmission Electronic Microscope (HRTEM). The results showed that with suitable conditions, size of Cu_2O particles is about 20 nm and diameter of Cu_2O wire is about 15 nm.

I - MỞ ĐẦU

Cùng với sự phát triển của công nghệ nano, Cu_2O nano đã được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau như: làm bộ cảm biến áp suất oxi màng mỏng, chất bán dẫn loại p, pin mặt trời màng mỏng, nguyên liệu cho công nghệ được phẩm và các thiết bị y tế.... Ngoài ra, Cu_2O nano có diện tích bề mặt lớn nên nó là vật liệu đầy triển vọng làm xúc tác cho các phản ứng hóa học [1, 2]. Cu_2O nano đã được tổng hợp bằng một số phương pháp khác nhau như: Oxi hóa nhiệt [3], thủy nhiệt, phân hủy hóa học pha khí [4], khử điện hóa [5] và chiếu tia γ [6].... Trong bài báo này chúng tôi tổng hợp Cu_2O nano bằng phương pháp khử muối đồng (II) trong dung dịch bằng hidrazin khi có mặt các chất hoạt động bề mặt khác nhau. Các đặc trưng của vật liệu được khảo sát bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD), các phương pháp hiển vi điện tử truyền qua (TEM) và hiển vi điện tử truyền qua độ phân giải cao (HRTEM).

II - THỰC NGHIỆM

1. Tổng hợp đồng (I) oxit

Cu_2O nano được tổng hợp dựa trên phương pháp của tác giả WenZhong Wang [7]. Trong công trình này, ngoài PEG chúng tôi còn sử dụng PVA và LA làm chất hoạt động bề mặt.

Cho một lượng chất hoạt động bề mặt (PEG: Polyetylen glycol, PVA: Polyvinylancol, hoặc LA: Laurylsunfat) với lượng đã tính toán trước cho từng thí nghiệm và 0,179 g $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ vào 200 ml nước, khuấy đều hỗn hợp trên máy khuấy từ với tốc độ không đổi trong 15 phút. Sau đó thêm từ từ một lượng KOH 6 M đã tính trước cho mỗi thí nghiệm để thu được kết tủa màu xanh $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Khuấy thêm 15 phút nữa, cho từ từ một lượng hidrazin ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 100%) tính trước (cho mỗi thí nghiệm cụ thể), khi kết tủa chuyển hoàn toàn sang màu đỏ gạch thì ngừng khuấy, đem ly tâm và rửa vài lần bằng nước cất, sấy khô ở 60°C trong tủ sấy chân không khoảng 3 giờ. Sản phẩm được bảo quản trong không khí.

2. Các phương pháp vật lý nghiên cứu đặc trưng vật liệu Cu_2O nano

Sản phẩm thu được được nghiên cứu bằng các phương pháp sau:

- Nhiễu xạ tia X (XRD): Sản phẩm được ghi

nhiều xạ tia X trên hệ nhiễu xạ D8 ADVANCE (Bruker-Đức, Khoa Hóa học, ĐHKHTN) với bức xạ CuK α ($\lambda = 0,15406$ nm, 40 kV, 40 mA), góc đo 25 - 80 $^\circ$.

- Ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM) của mẫu được ghi trên máy EM125 của Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam, ảnh hiển vi điện tử truyền qua độ phân giải cao (HRTEM) được ghi trên máy JEM-4000EX (ghi tại Đức).

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

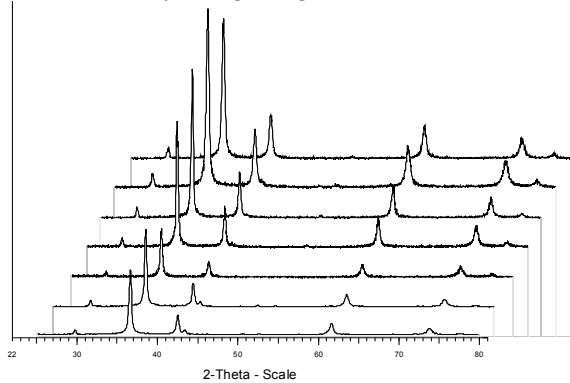
1. Kết quả nhiễu xạ tia X

Kết quả thu được từ phương pháp nhiễu xạ tia X được trình bày trên hình 1, 2 và 3.

Giản đồ nhiễu xạ tia X thu được hoàn toàn trùng khớp (vị trí và cường độ pic) với phổ của Cu $_2$ O trong thư viện phổ chuẩn. Do đó có thể khẳng định sản phẩm thu được là Cu $_2$ O đơn pha, không bị lẫn tạp chất và bền trong không khí. Kích thước hạt trung bình được tính theo công thức Debye-Scherrer:

$$d = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta}$$

Kết quả tính kích thước hạt cho các mẫu được trình bày trong bảng 1, 2 và 3.

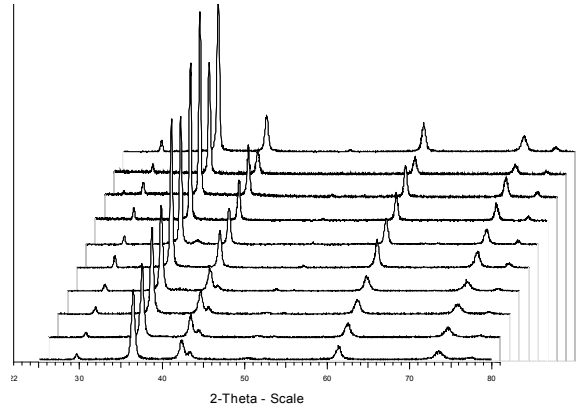


Hình 1: Giản đồ nhiễu xạ tia X của Cu $_2$ O khi sử dụng PVA

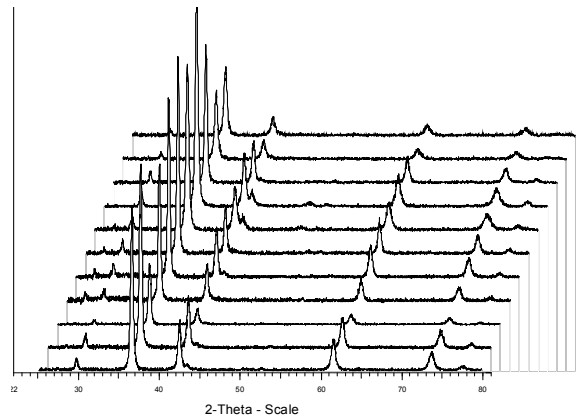
Từ bảng 1, 2 và 3 ta thấy kích thước trung bình dao động trong các khoảng tương ứng 20 - 30 nm, 18 - 32 nm và 19 - 27 nm.

Lượng chất hoạt động bề mặt ảnh hưởng lớn đến kích thước hạt trung bình. Việc sử dụng PVA và LA là hiệu quả hơn so với PEG vì lượng

PVA và LA đều sử dụng ít hơn nhiều so với PEG nhưng sản phẩm thu được lại có kích thước nhỏ hơn so với khi dùng PEG.

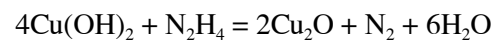
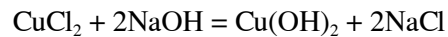


Hình 2: Giản đồ nhiễu xạ tia X của Cu $_2$ O khi sử dụng PEG

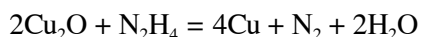


Hình 3: Giản đồ nhiễu xạ tia X của Cu $_2$ O khi sử dụng LA

Lượng hidrazin cũng ảnh hưởng tới kích thước hạt trung bình của Cu $_2$ O. Trong môi trường kiềm, hidrazin là chất khử mạnh:



Khi lượng hidrazin tăng thì kích thước hạt Cu $_2$ O giảm, đặc biệt khi dùng chất hoạt động bề mặt là PEG. Tuy nhiên khi lượng hidrazin quá lớn thì sẽ thu được pha Cu kim loại (mẫu 1-2 bảng 1; mẫu 1-4 bảng 2; mẫu 1,7,8 bảng 3). Điều này là do Cu $_2$ O sinh ra tiếp tục bị khử bởi hidrazin dư:



Tuy nhiên, khi lượng hidrazin quá ít sẽ thu được sản phẩm có lẫn CuO (mẫu 6 bảng 2). Ảnh hưởng của hidrazin đến kích thước hạt trung bình của Cu₂O còn phụ thuộc vào lượng kiềm trong dung dịch. Trong môi trường kiềm, hidrazin và chất khử mạnh, do đó lượng kiềm càng tăng thì khả năng khử của hidrazin càng mạnh. Khi sử dụng chất hoạt động bề mặt PVA

và LA, chúng tôi dùng 1,2 ml KOH 6 M. Nhưng khả năng bảo vệ của PEG là yếu hơn nên nếu giữ lượng kiềm này thì quá trình khử xảy ra rất mạnh làm cho trong sản phẩm thu được có lẫn cả pha Cu kim loại. Do vậy khi dùng PEG thì phải giảm lượng KOH xuống còn 0,6 ml.

Kết quả tối ưu khi sử dụng PVA là mẫu PVA7, khi sử dụng PEG là mẫu PEG10 còn khi dùng LA thì mẫu tối ưu là LA11.

Bảng 1: Kích thước hạt phụ thuộc vào lượng PVA và hidrazin

Ký hiệu mẫu	PVA, g	KOH, ml	N ₂ H ₅ OH, ml	Thành phần pha	Kích thước hạt, nm
PVA 1	0,200	1,2	1,2	Cu ₂ O + Cu	24,3
PVA 2	0,200	1,2	1,0	Cu ₂ O + Cu	25,3
PVA 3	0,200	1,2	0,8	Cu ₂ O	26,6
PVA 4	0,200	1,2	0,6	Cu ₂ O	30,2
PVA 5	0,150	1,2	0,8	Cu ₂ O	27,4
PVA 6	0,250	1,2	0,8	Cu ₂ O	21,1
PVA 7	0,300	1,2	0,8	Cu ₂ O	20,6

Bảng 2: Kích thước hạt phụ thuộc vào lượng PEG và hidrazin

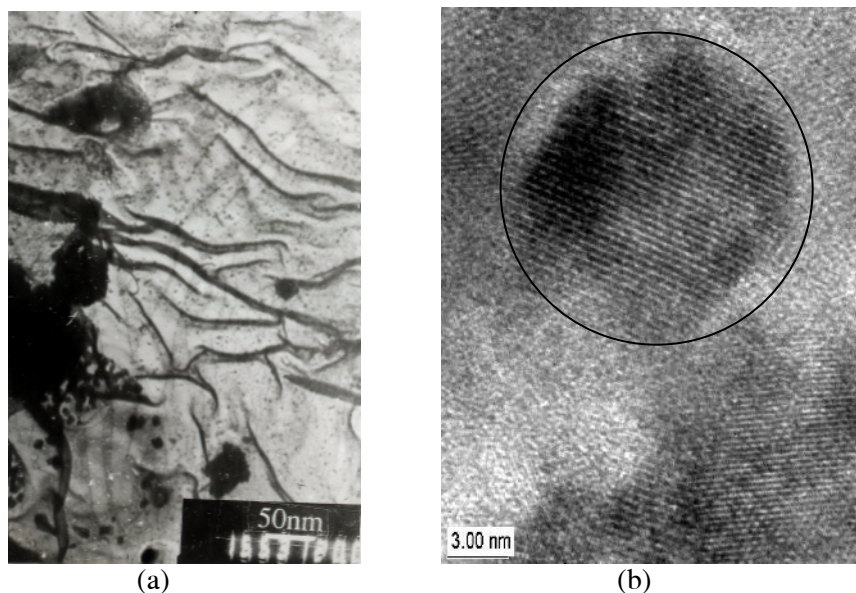
Ký hiệu mẫu	PVA, g	KOH, ml	N ₂ H ₅ OH, ml	Thành phần pha	Kích thước hạt, nm
PEG 1	2.000	0,6	1,0	Cu ₂ O + Cu	17,9
PEG 2	2.000	0,6	0,8	Cu ₂ O + Cu	19,9
PEG 3	2.000	0,6	0,6	Cu ₂ O + Cu	19,9
PEG 4	2.000	0,6	0,4	Cu ₂ O + Cu	20,0
PEG 5	2.000	0,6	0,2	Cu ₂ O	25,8
PEG 6	2.000	0,6	0,1	Cu ₂ O+CuO	28,0
PEG7	0.500	0,6	0,2	Cu ₂ O	31,5
PEG 8	1.000	0,6	0,2	Cu ₂ O	30,9
PEG 9	1.500	0,6	0,2	Cu ₂ O	27,8
PEG10	2.500	0,6	0,2	Cu ₂ O	25,5

Bảng 3: Kích thước hạt phụ thuộc vào lượng LA và hidrazin

Ký hiệu mẫu	PEG (gam)	KOH (ml)	N ₂ H ₄ OH (ml)	Thành phần pha	Kích thước hạt (nm)
LA 1	0,050	1,2	1,4	Cu ₂ O + Cu	21,9
LA 2	0,050	1,2	1,2	Cu ₂ O	22,4
LA 3	0,050	1,2	1,0	Cu ₂ O	23,0
LA 4	0,050	1,2	0,8	Cu ₂ O	24,6
LA 5	0,050	1,2	0,6	Cu ₂ O	25,5
LA 6	0,050	1,2	0,4	Cu ₂ O	26,7
LA 7	0,005	1,2	1,2	Cu ₂ O + Cu	19,7
LA 8	0,010	1,2	1,2	Cu ₂ O + Cu	20,7
LA 9	0,025	1,2	1,2	Cu ₂ O	23,0
LA10	0,100	1,2	1,2	Cu ₂ O	19,3
LA11	0,150	1,2	1,2	Cu ₂ O	19,0

2. Ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM) và hiển vi điện tử truyền qua độ phân giải cao (HRTEM)

Ảnh TEM và HRTEM của Cu₂O được đưa ra ở hình 4.



Hình 4: Ảnh TEM của mẫu PEG10 (a) và HRTEM của mẫu PVA7 (b)

Ảnh TEM của mẫu PEG10 cho thấy sản phẩm thu được không chỉ có dạng hạt mà còn có thể có cả dạng sợi. Dạng hạt có đường kính khoảng 40 nm còn dạng sợi có đường kính

khoảng 15 nm.

Hình 4b là một ảnh HRTEM của mẫu PVA7 cho thấy một đơn tinh thể Cu_2O của mẫu PVA7 có đường kính 15 nm.

IV - KẾT LUẬN

Đã tổng hợp được Cu_2O nano khi sử dụng chất khử là hidrazin với các chất hoạt động bề mặt khác nhau (PEG, PVA và LA).

Bằng các phương pháp XRD, TEM và HRTEM cho thấy trong điều kiện tối ưu, sản phẩm là Cu_2O tinh khiết, ở dạng hạt có kích thước trung bình 20 nm hoặc ở dạng sợi có đường kính 15 nm.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. B. Balamurugan, B. R. Mehta. Thin solid films, Vol. 396, P. 90 - 96 (2001).
2. Y. Dong, Y. Li, C. Wang, A. Cui, Z. Deng. Journal of Colloid and Interfacce Science, Vol. 243, P. 85 - 89 (2001).
3. A. O. Musa, T. Akomolafe and M. J. Carter. Sol. Energy Mater. Sol. Cells, Vol. 51, P. 305 - 316 (1998).
4. Powalla and B. Dimmler. Sol. Energy Mater. Sol. Cells, Vol. 75, P. 27 - 34 (2003).
5. T. D. Shumsky, M. G. Zhou, Y.; R. A. VanderWerf, R. A. Van Leeuwen, J. A. Switzer. Chem. Mater, Vol. 8, P. 2499 - 2504 (1996).
6. Zhu Yingjie, Qian Yitai, Zhang Manwei, Chen Zuyao and Xu Dengfeng Yang Li and Zhou Guien. Mater. Res. Bull, Vol. 29 Pages 377 - 383 (1994).
7. W. Wang, G. Wang, X Wang, Y. Zhan, Y. Liu, C. Zheng. Advance Materials, Vol. 14, P. 67 - 69 (2002).

-
1. *Optical and structure properties of nanocrystalline copper oxide thin films prepared by activate reactive evaporation*, **B. Balamurugan, B.R. Mehta**, *Thin solid films*, Vol. 396, p. 90-96, 2001.
 2. *Preparation of cuprous oxide particles of different crytallinity*, **Y. Dong, Y. Li, C. Wang, A. Cui, Z. Deng**, *Journal of Colloid and Interfacce Science*, Vol. 243, p. 85-89, 2001.
 3. *Production of cuprous oxide, a solar cell material, by thermal oxidation and a study of its physical and electrical properties*, **A. O. Musa, T. Akomolafe and M. J. Carter**, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, Vol. 51, p. 305-316, 1998.
 4. *Development of large-area CIGS modules*, **Powalla and B. Dimmler**, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, Vol. 75, p. 27-34 M, 2003.
 5. *Electrochemical Deposition of Copper(I) Oxide Films* **Golden, T. D.; Shumsky, M. G.; Zhou, Y.; VanderWerf, R. A.; Van Leeuwen, R. A.; Switzer, J. A**, *Chem. Mater*, Vol. 8, p. 2499-2504, 1996.
 6. *Preparation and characterization of nanocrystalline powders of cuprous oxide by using γ -radiation*, **Zhu Yingjie, Qian Yitai, Zhang Manwei, Chen Zuyao and Xu DengfengYang Li and Zhou Guien**, *Mater. Res. Bull*, Vol. 29 Pages 377-383, 1994.
 7. *Synthesis and characterization of Cu_2O nanowires by a novel reduction route*, **W. Wang, G. Wang, X Wang, Y. Zhan, Y. Liu, C. Zheng**, *Advance Materials*, Vol. 14, p. 67-69, 2002.