

片层纺锤形纳米 CuO 的制备及性能研究

范建凤^{1,2}, 李丽青², 黄玉峰¹, 范楼珍^{2*}

(1. 忻州师范学院化学系, 山西 忻州 034000; 2. 北京师范大学化学学院, 北京 100875)

摘要: 室温下,以高纯铜片为阳极,石墨棒为阴极,聚乙二醇为分散剂,电解液 pH = 10 的缓冲溶液,设定初始电压 12 V. 电解后,微波分解,制备了由片层组成的纺锤形纳米 CuO(简称片层纺锤形纳米 CuO). 扫描电子显微镜(SEM)、X-射线衍射仪(XRD)等表征样品的形貌、微观结构及其成分,循环伏安和计时电流法研究了该纳米 CuO 对 H₂O₂ 氧化的催化作用. 结果表明:所得产物是纯的单斜片层纺锤形 CuO 纳米晶,对 H₂O₂ 的电化学检测具有较高的灵敏度,线性范围 1.0 μmol · L⁻¹ ~ 1.0 mmol · L⁻¹,检出限 0.5 μmol · L⁻¹.

关键词: 片层纺锤形纳米 CuO; 电化学; H₂O₂; 催化氧化

中图分类号: O646

文献标识码: A

CuO 作为一种窄禁带(1.2 eV)的 p 型半导体材料,具有独特的电、磁、催化特性,被广泛应用于玻璃、催化剂、载体以及电极活性材料等重要方面^[1]. 例如,CuO 是超导体的主要成分,可用于灵敏材料;纳米 CuO 在制造锂离子电池方面也有潜在应用;它乃是一种非均相催化剂,可催化烃类化合物生成二氧化碳和水;将 CuO 分散在半导体 SnO₂ 中,能增强检测 H₂S 气体的灵敏度^[2]. CuO 的诸多应用跟它的尺寸、形貌、比表面积有关,而这些特点主要取决于 CuO 的制备方法. 近年来有关纳米 CuO 的制备研究引起了广泛关注,主要制备方法有固相法、喷雾热解法、激光蒸凝法、沸腾回流沉淀法、络合沉淀法、水热法、电化学法和模板法等^[1-6]. 邹菁^[7]等由水热法,以聚丙烯酸为软模板,制备了纺锤状 CuO 纳米晶;Li 及其研究小组^[5]应用水热法合成了核壳纳米 CuO.

电化学方法制备纳米材料与其它方法相比,具有简单有效、成本低、纯度高、对环境污染少等优点^[2,8]. 目前,由电化学腐蚀法制备的纳米氧化物以铁、锌、铝居多,而用以制备纳米 CuO 的研究尚少. 本文以高纯铜片为阳极,石墨棒为阴极,聚乙二醇为分散剂,在 pH = 10 的缓冲溶液中,设定初始电压 12 V. 电解后,前驱体经微波分解,制备出形貌呈片层纺锤形的纳米 CuO. 该纳米粒子比

表面积大、大小均匀、分散性好. 研究了它对 H₂O₂ 氧化分解的催化作用,结果表明,片层纺锤形纳米 CuO 对 H₂O₂ 的电化学检测具有较高的灵敏度.

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

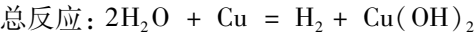
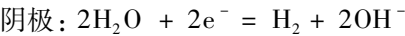
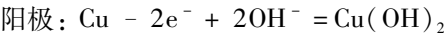
纯度为 99.9% 铜片、石墨棒;双氧水、磷酸氢二钠、磷酸二氢钾、氢氧化钠、邻苯二甲酸氢钾、聚乙二醇、盐酸、乙醇(以上试剂均为分析纯,未经纯化);溶液配制均用超纯水.

扫描电子显微镜(SEM, Hi-tachi S4800); X'Pert PRO MPD X-射线衍射仪(荷兰, PANalytical 公司),射线源为 Cu Kα,工作电压 40 kV,工作电流 40 mA,扫描速率 0.03° · s⁻¹,扫描范围 10° ~ 90°;电化学分析仪 CHI705a (CH Instruments, Inc. USA);DF1730SB5A 型直流电源;微波催化合成/萃取仪炉(北京祥鹄科技发展有限公司).

1.2 纳米 CuO 制备

二电极装置,由 DF1730SB5A 型直流电源调控两电极间的电势差,阳极为 40 mm × 10 mm × 0.25 mm 铜片,实验前依次经 1 mol · L⁻¹ 盐酸和超纯水清洗,阴极为石墨棒. 电解液为 pH = 10 的缓冲溶液(150 mL),聚乙二醇为分散剂(3 mL). 两极板平行间距 4.0 cm,设定初始电压 12 V,电解 48 h. 以

上过程发生如下电化学腐蚀反应:



电解完成后经静置、过滤、洗涤和干燥,得到黑色固体样品,再将样品于 300 W 的微波功率下使之分解,最终形成黑色纳米 CuO 产物备用。

1.3 电化学性能测试

玻碳(GC)电极用 0.3 μm Al_2O_3 抛光至镜面。抛光后依次用超纯水、丙酮溶液超声清洗,干燥备用。称取上述纳米 CuO 7.5 mg,溶于 3 mL 乙醇中,超声分散,形成 2.5 $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 悬浊液。移取 10 μL 悬浊液滴于 GC 电极表面,自然干燥。以修饰 CuO 后的 GC 电极为工作电极, Pt 丝为对电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,组成三电极体系。电解液为 0.01 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 磷酸 PBS 缓冲溶液($\text{pH} = 7$)与一定浓度 H_2O_2 的混合液。由循环伏安法及计时电流法分别测定该纳米 CuO 催化 H_2O_2 氧化的变化规律。

2 结果与讨论

2.1 纺锤形纳米 CuO 的表征

图 1 为本文制备的纳米 CuO 的扫描电镜照片。由图可见,该样品粒子呈大小均一的纺锤形,分散性良好(a),长轴约 200 ~ 300 nm,短轴约 80 ~ 100 nm,轴比 2.5 ~ 3。其局部放大(b)则更清楚地表明,该纺锤形结构的 CuO 纳米粒子是由片层组成的,而片层结构的纳米纺锤之生长乃由最初的微小片层聚合而成,片层厚度约 10 nm,长度在 100 nm 左右,宽度 20 ~ 50 nm,片层之间有一定缝隙,粒子结构疏松,比表面积大,因而可能具有良好的催化性能和其它特殊性质。

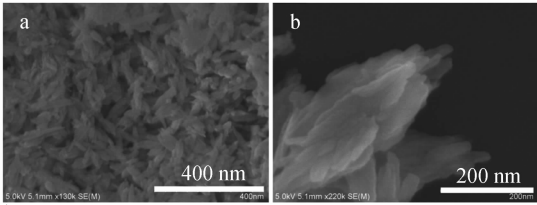


图 1 CuO 纳米粒子的扫描电镜(SEM)照片(a)及其局部放大照片(b)
Fig. 1 SEM images of the CuO nanocrystals(a), and its high-magnification(b)

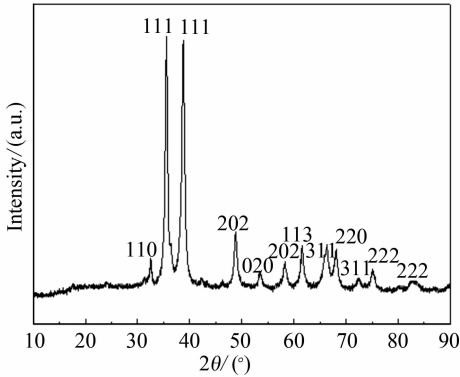


图 2 片层纺锤形纳米 CuO 的 XRD 图谱
Fig. 2 XRD pattern of the flaked spindle-like CuO nanocrystals

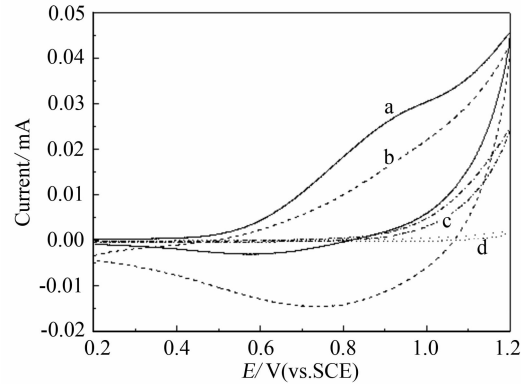


图 3 片层纺锤形纳米 CuO 修饰电极(a,b)和裸 GC 电极(c,d)在空白 0.01 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ PBS 溶液($\text{pH} = 7$)中(b,d)及其含有 1 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2O_2 ($\text{pH} = 7$)溶液中(a,c)的 CV 曲线(扫描:50 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$)
Fig. 3 Cyclic voltammograms of the flaked spindle-like CuO nanocrystals modified GC electrode (a,b) and a bare GC electrode (c,d) in the 0.01 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ PBS($\text{pH} = 7$) in the absence (b,d) or presence (a,c) of 1 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2O_2 , scan rate 50 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$

图 2 为样品的 XRD 图谱。可以看出,在 $2\theta = 32.53^\circ, 35.56^\circ, 38.75^\circ, 48.81^\circ, 53.54^\circ, 58.30^\circ, 61.57^\circ, 66.29^\circ, 68.09^\circ, 72.46^\circ, 75.13^\circ$ 和 82.90° 处衍射峰的 d 值均与标准谱图库 JCPDF (卡片号为 48-1548)单斜晶系的 CuO 晶相吻合,与其对应的衍射晶面依次为(110), (111), (111), (202), (020), (202), (113), (311), (220), (311), (222)和(222),各衍射峰尖锐,对称,而且没有出现其它物质(如氧化亚铜或金属铜)的衍射峰,表明在本实验条件下得到产物结晶完好,纯度很高。

2.2 催化性能

图 3 给出裸 GC 电极和片层纺锤形纳米 CuO 修饰电极分别在空白 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ PBS 溶液 ($\text{pH} = 7$) 中和 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{O}_2 + 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ PBS ($\text{pH} = 7$) 中的循环伏安曲线, 扫描速率 $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

如图所见, 裸 GC 电极在缓冲溶液中只显示很小的背景电流, 而片层纺锤形纳米 CuO 修饰的 GC 电极则产生较大电流, 而且加入 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{O}_2$ 后, 电流显著增强, 在 0.6 V 处 H_2O_2 开始氧化, 并在 0.9 V 处出现了明显的氧化峰. 由此可知, 片层纺锤形纳米 CuO 对 H_2O_2 和电极之间的直接电子转移具有促进作用, 从而能对 H_2O_2 的电氧化产生很好的响应.

图 4 给出在 0.9 V 下, 片层纺锤形纳米 CuO 修饰电极在 $\text{pH} = 7$ 的 PBS 溶液中, 于搅拌条件下连续依次注入 $5, 10, 30, 50, 100, 150, 200, 300, 400, 500, 600, 800$ 和 $1000 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{O}_2$ 时的稳态电流响应, 响应时间小于 5 s . 如图, H_2O_2 浓度在 $1 \sim 10^3 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间, 响应电流 (y/mA) 与 H_2O_2 浓度 ($x/\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 成线性关系 (见图 5). 线性方程 $y/\text{mA} = 0.754 + 2.727 \times 10^{-2} x/\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 相关系数 $R = 0.9996$, 检出限为 $0.5 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 是文献^[1]报道的 CuO 纳米花检出限 $5 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 之 $1/10$.

总而言之, 由本文制备的 CuO 纳米粒子为片层纺锤形, 其微小片层之间存在一定空隙, 结构疏松, 较之球形、花状等纳米材料比表面积大, 从而表现出催化性能高, 电化学响应强, 对 H_2O_2 的检出限也低.

3 结 论

由本文制备的片层纺锤形结构纳米 CuO, 尺寸均一, 分散性良好, 具有较大的比表面积, 与其它纳米结构的 CuO 相比, 表现出对 H_2O_2 的氧化有较高的催化活性, 而且检测灵敏度高, 线性范围为 $1 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \sim 1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 检出限 $0.5 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$. 与模板法、水热法、固液相法相比, 电化学方法合成的 CuO 纳米晶具有独特的优点, 实验方法简单有效、成本低、对环境污染少、可在温和条件 (室温) 下“一步”完成. 从应用的角度看, 电化学方法显示出更方便、更有效的优势, 可能成为制备纳米材料全新的“绿色”化学工艺途径.

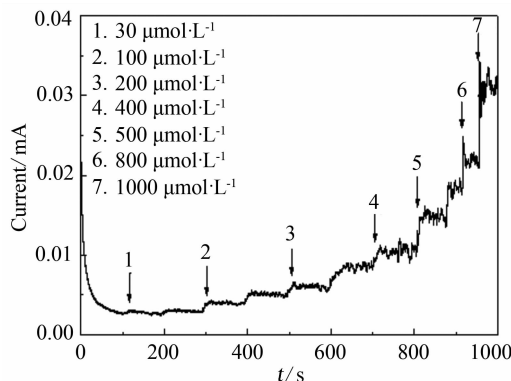


图 4 片层纺锤形纳米 CuO 修饰电极在 $\text{pH} = 7$ PBS 溶液中搅拌条件下连续依次注入 $5, 10, 30, 50, 100, 150, 200, 300, 400, 500, 600, 800, 1000 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{O}_2$ 的计时电流曲线 (操作电压 0.9 V)

Fig. 4 Amperometric response of the flaked spindle-like CuO modified electrode with successive additions of $5, 10, 30, 50, 100, 150, 200, 300, 400, 500, 600, 800, 1000 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{O}_2$ to $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{pH} 7$ phosphate buffer solution at 0.9 V (vs. SCE) with stirring

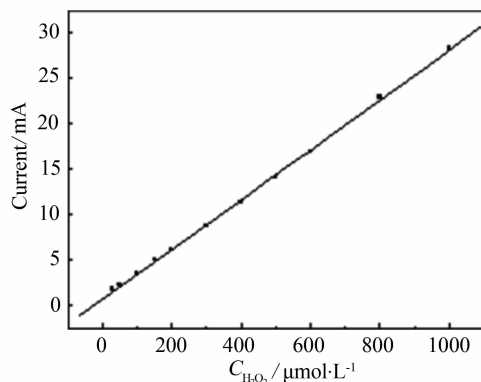


图 5 片层纺锤形纳米 CuO 修饰电极对 H_2O_2 的响应校正曲线

Fig. 5 The standard curve of response current vs. H_2O_2 concentration for the flaked spindle-like CuO modified electrode

参考文献 (References):

- [1] Gu A X, Wang G F, Zhang X J, et al. Synthesis of CuO nanoflower and its application as a H_2O_2 sensor [J]. Bull Mater Sci, 2010, 33 (1): 17-20.
- [2] Yuan G Q, Jiang H F, Lin C. et al. Shape- and size-controlled electrochemical synthesis of cupric oxide nanocrystals [J]. Journal of Crystal Growth, 2007, 303 (2): 400-406.
- [3] Zhang H, Li S Z, Ma X Y, et al. Controllable growth of dendrite-like CuO nanostructures by ethylene glycol assisted hydrothermal process [J]. Mater Res Bull, 2008,

- 43(5):1291-1296.
- [4] Wang W Z, Zhuang Y, Li L. Structure and size effect of CuO nanowires prepared by low temperature solid-phase process[J]. Mater Lett, 2008, 62(10/11):1724-1726.
- [5] Li J Y, Xiong S L, Pan J, et al. Hydrothermal synthesis and electrochemical properties of urchin-like core-shell copper oxide nanostructures [J]. J Phys Chem C, 2010, 114(21):9645-9650.
- [6] Ping J F, Ru S P, Fan K, et al. Copper oxide nanoparticles and ionic liquid modified carbon electrode for the non-enzymatic electrochemical sensing of hydrogen peroxide[J]. Microchim Acta, 2010, 171(1/2):117-123.
- [7] ZOU Jing(邹菁), HUANG Lei(黄蕾), YUAN Jun-qian(袁军倩). Synthesis and catalytic property of spindle-like CuO nanocrystals[J]. Journal of Wuhan University of Technology(武汉理工大学学报), 2010, 32(13):26-29, 33.
- [8] GAO Li(高莉), E Yi-feng(鄂义峰), FAN Lou-zhen(范楼珍). Preparation of Pt nanoflower/ZnO composites arrays and their electrocatalysis for methanol oxidation[J]. Electrochemistry(电化学), 2009, 15(4):426-431.

Synthesis and Catalytic Property of Flaked Spindle-Like CuO Nanocrystals

FAN Jian-feng^{1,2}, LI Li-qing², HUANG Yu-feng¹, FAN Lou-zhen^{2*}

(1. Department of Chemistry, Xinzhou Teachers University, Xinzhou 034000, Shanxi, China;

2. Department of Chemistry, Beijing Normal University, Beijing 100875, China)

Abstract: A simple and efficient electrochemical route was developed for the synthesis of flaked spindle-like CuO nanocrystals using aqueous electrolyte and Cu sacrificial anode (graphite as the cathode) in an undivided cell at a constant potential mode under room temperature. The morphology, structure and component of CuO nanocrystals obtained were characterized by SEM and XRD. Flaked spindle-like CuO nanocrystals were successfully used to modify a GC electrode to detect H₂O₂ with cyclic voltammetry (CV) and amperometry (AC). The results showed that the products were pure monoclinic CuO nanocrystals. The linear range for the determination of hydrogen peroxide is from 1.0 μmol · L⁻¹ to 1.0 mmol · L⁻¹, the detection limit is 0.5 μmol · L⁻¹, which suggests that the flaked spindle-like CuO nanocrystals may be of great potential for H₂O₂ electrochemical sensing.

Key words: flaked spindle-like CuO nanocrystals; electrochemical; H₂O₂; catalyse oxidation