








А.А. Мархабаева^{1,2*} , Е. Ерланұлы^{1,2} , Н.Е. Аханова^{1,2} , А.С. Жакупов^{1,2} ,
Р.Р. Немкаева^{1,2} , М.А. Тулегенова¹ , М.Т. Габдуллин² 

¹ТОО Институт Прикладных наук и информационных технологий, Казахстан, г. Алматы

²Казахстанско-Британский технический университет, Казахстан, г. Алматы

*email: aiko_marx@mail.ru

СИНТЕЗ МИКРОКУБИКОВ Cu_2O ДЛЯ ФОТОХИМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ВОДЫ

В настоящей работе порошки одновалентного оксида меди (Cu_2O) синтезированы и исследованы в качестве материала для фотохимического разложения воды на водород с помощью солнечного излучения. Химическое осаждение при комнатной температуре с использованием аскорбиновой кислоты был применен для синтеза порошков. Способ получения является энергоэффективным, экономичным, быстрым и простым по сравнению с другими существующими методами. Приведены данные по морфологии синтезированных образцов, полученные методом сканирующей электронной микроскопии. В результате получены однородные Cu_2O микрочастицы кубической формы. Подтвержден элементный состав с помощью энергодисперсионного анализа. Также исследованы структурные характеристики с помощью Рамановской спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. Была отработана технология изготовления электрода на основе синтезированных порошков на никелевой пене для изучения электрохимических свойств. Электрохимическая характеристика как циклическая вольтамперограмма была получена, демонстрирующая отличные окислительно-восстановительные свойства. А также исследованы фотокаталитические свойства порошков для применения их в качестве фотокатализаторов для разложения спиртового раствора с целью получить водород. Выделение водорода определялся хроматографическим методом. Обнаружена фотокаталитическая активность порошков оксида меди для фотохимического восстановления воды, что делает его интересным материалом для дальнейшего исследования.

Ключевые слова: оксид меди, разложение воды, структура оксида меди.

А.А. Мархабаева^{1,2*}, Е. Ерланұлы^{1,2}, Н.Е. Аханова^{1,2}, А.С. Жакупов^{1,2},
Р.Р. Немкаева^{1,2}, М.А. Тулегенова¹, М.Т. Габдуллин²

¹Қолданбалы ғылымдар және ақпараттық технологиялар институты ЖШС, Қазақстан, Алматы қ.

²Қазақ-Британ техникалық университеті, Қазақстан, Алматы қ.

*email: aiko_marx@mail.ru

Суды фотохимиялық ыдырату үшін Cu_2O микрокубінің синтезі

Бұл жұмыста бір валентті мыс оксиді (Cu_2O) ұнтақтары синтезделіп, күн сәулесінің көмегімен суды сутегіге фотохимиялық ыдырату үшін арналған материал ретінде зерттелген. Ұнтақтарды синтездеу үшін аскорбин қышқылын пайдаланып бөлме температурасында химиялық тұндыру әдісі қолданылды. Бұл әдіс басқа қолданыстағы әдістермен салыстырғанда энергияны үнемдейтін, тиімді, жылдам және қарапайым болып табылады. Сканерлеуші электронды микроскоп арқылы алынған синтезделген үлгілердің морфологиясы туралы деректер келтірілген. Нәтижесінде біртекті текше Cu_2O микробөлшектері алынды. Элементтердің құрамы энергиялық дисперсті талдау арқылы расталды. Құрылымдық сипаттамалары сонымен қатар Раман спектроскопиясы мен рентгендік дифракциялық талдау арқылы зерттелді. Электрохимиялық қасиеттерін зерттеу үшін никель көбікте синтезделген ұнтақтардың негізінде электрод жасау технологиясы оңтайланды. Өте жақсы тотығу-тотықсыздану қасиеттерін көрсететін циклдік вольтаммограмма ретінде электрохимиялық сипаттама алынды. Сондай-ақ ұнтақтардың фотокаталитикалық қасиеттерін сутегін алу үшін спирт ерітіндісін ыдырату үшін фотокатализатор ретінде пайдалану үшін зерттелді. Сутегінің бөлінуі хроматографиялық әдіспен анықталды. Мыс оксиді ұнтақтарының қатысуымен көрінетін жарықпен суды фотохимиялық қалпына

келтіру кезіндегі фотокаталитикалық белсенділігі анықталды, бұл оны әрі қарай зерттеу үшін қызықты материал етеді.

Түйін сөздер: мыс оксиді, суды ыдырату, мыс оксидінің құрылымы.

A.A. Markhabayeva^{1,2*}, Y. Yerlanuly^{1,2}, N.E. Akhanova^{1,2}, A.S. Zhakypov^{1,2},
R.R. Nemkayeva^{1,2}, M.A. Tulegenova¹, M.T. Gabdullin²

¹Institute of Applied Science and Information Technologies, Kazakhstan, Almaty

²Kazakh-British Technical University, Kazakhstan, Almaty

*email: aiko_marx@mail.ru

Synthesis of Cu₂O microcube for photochemical water decomposition

In this work, monovalent copper oxide (Cu₂O) powders were synthesized, and studied as a material for the photochemical decomposition of water to hydrogen using sunlight. The chemical precipitation room temperature using ascorbic acid has been applied to the synthesis of powders. The production method is energy efficient, economical, fast and efficient compared to other methods. The morphology of the synthesized samples obtained by scanning electron microscopy are presented. As a result, homogeneous cubic Cu₂O microparticles were obtained. An elemental composition using energy dispersive analysis is confirmed. Structural characteristics are also investigated using Raman spectroscopy and X-ray diffraction analysis. A technology for manufacturing an electrode based on synthesized powders on nickel foam was developed to study the electrochemical properties. An electrochemical characteristic as cyclic voltammetry is obtained, showing excellent redox properties. The photocatalytic properties of powders are also being studied to obtain them as photocatalysts for the decomposition of an alcohol solution in order to produce hydrogen. The photocatalytic activity of copper oxide powders for the photochemical reduction of water has been found, which makes it an interesting material for further research.

Key words: copper (I) oxide, water splitting, structure of copper oxide.

Введение

Фотокаталитическое разложение воды на водород и кислород с использованием солнечного излучения является одним из перспективных методов. В качестве фотокатализаторов часто используются оксиды металлов так как они стабильны в водных средах и к солнечному излучению. Оксид меди Cu₂O прямозонный полупроводниковый материал р-типа имеет относительно высокий коэффициент поглощения света среди оксидов металлов, так как ширина запрещенной зоны составляет ~2.2 eV. Также низкая стоимость, не токсичность делает его уникальным материалом для применения в различных областях. Он может использоваться в фотокаталитических системах для разложения органических веществ [1], для создания электродов во многих электрических устройствах, таких как батареи [2] и солнечные элементы (теоретическая эффективность ~18%) [3], биосенсоры [4] и газсенсоры [5]. Материалы на основе Cu₂O могут быть синтезированы с помощью методов как термическое окисление [6], сонохимический [7], потенциостатическое осаждение [8], активированное реактивное испарение [9], пиролиз [10], микроволновой [11], гидротермальный синтез и др. Однако

большинство методов требуют использования сложного оборудования, высокой температуры, токсичных веществ, длительное время синтеза и т.д.

В настоящей работе для синтеза порошков оксида меди мы использовали надежный, экономичный, экологичный и простой способ – синтез при комнатной температуре использованием аскорбиновой кислоты [12]. Например, Xiong и др. синтезировали наночастицы меди гидротермальным методом в масляной ванне с использованием аскорбиновой кислоты, однако время синтеза составляло 16 часов [13]. Jain и др. также использовали аскорбиновую кислоту с хлоридом меди в качестве прекурсоров, однако методология требует высокую температуру (353 K) и длительное время синтеза (24 часа) [13]. Khan и др. продемонстрировали композиционный наноматериал из Cu–Cu₂O с использованием аскорбиновой кислоты методом химического восстановления; также относительно высокая температура (80 °C) и длительное время реакции (2 часа) [14]. Также в работе фотокаталитическая активность синтезированных порошков проверялся в реакции восстановления воды под воздействием солнечного излучения.

Экспериментальная часть

Химические реактивы

Дистиллированная вода с сопротивлением 18 МΩ от системы ELGA Purelab или ARIUM 611 DI использована во всех экспериментах. В качестве исходных веществ при синтезе использованы ацетат меди (Sigma Aldrich 99.5%), гидроксид натрия (ACS reagent, Sigma Aldrich >99%), аскорбиновая кислота (Acros Organics 98%).

Синтез порошков оксида меди

Для синтеза порошков оксида меди использовался простой и низкочастотный метод по следующей схеме: водные ростовые растворы, содержащие прекурсоры Cu₂(OAc)₄(H₂O)₂ (2 ммоль) и NaOH (20 ммоль) перемешивали отдельно на магнитной мешалке в течение 20 минут. Исходные растворы были прозрачными. Затем аскорбиновую кислоту (4 ммоль) капельно добавляли к указанному выше раствору. После добавления кислоты цвет раствора меняется с голубоватого на кирпично-красный, что указывает на образование частиц Cu₂O. Синтезированные частицы отделяли центрифугированием при 6000 об/мин в течение 10 мин. Затем полученный золь промывали дистиллированной водой и этанолом несколько раз и высушивали при 60 °C на воздухе. Конечные порошки имели оранжевый цвет.

Электрохимическое измерение

Измерения электрохимических характеристик: циклическая вольтамперометрия (CV) измерение фототока проводились с помощью потенциостата Corrtest CS310 в трехэлектродной электрохимической ячейке в 0.5 М КОН электролите. Излучение проводилось с помощью ксеноновой лампы (Perfect light PLS-SXE300+) мощностью 200 Вт, с фильтром искусственного солнечного излучения 1,5 АМ. В качестве противоиэлектрода использовался платиновый электрод, опорным электродом был хлорсеребряный (Ag/AgCl) электрод сравнения. Третий рабочий электрод был исследуемый образец. Для приготовления рабочего электрода 0.02 г Cu₂O порошка помещались в 2 мл этанола, обрабатывались в ультразвуковой ванне для получения суспензии, которая затем капельным путем наносилась на подложку из никелевой пены. После сушки подложка подвергалась прессованию под давлением ~10³ Па и обрабатывалась ультразвуком в этаноле для удаления незакрепленного порошка. Масса образца определялась как разница массы изготовленного электрода и исходной подложки.

Фотохимический эксперимент

Фотокаталитическая активность

синтезированных образцов была протестирована для выделения водорода под воздействием видимого излучения. Для проведения эксперимента использовался реактор (герметичная стеклянная колба) соединённая к газовому хроматографу (Fuli Instrument GC9790II). 0,05 г образца помещался в реактор содержащий спиртовой раствор (75 мл воды+75 мл этилового спирта). Реактор предварительно продули для удаления воздуха. Порошки перемешивались с помощью магнитной мешалки для обеспечения гомогенной реакции. Затем реактор подвергался излучению в течение двух часов.

Методы исследования

СЭМ изображения, представленные в данной работе, получены с помощью сканирующего электронного микроскопа Quanta 200i 3D (FEI Company). Перед исследованием нанопорошки клеились на проводящий скотч и лишние свободные частицы с поверхности убирались с помощью сжатого воздуха.

Определение фазового состава и определение средних размеров кристаллитов в настоящей работе проводили на рентгеновских дифрактометре MiniFlex Rigaku. Рентгенограммы были получены путем сканирования в диапазоне 2θ от 5–90°, размер шага = 0.02° и время сканирования 0.33 мин/градус. Источником рентгеновского излучения была рентгеновская трубка с медным анодом, излучение CuKα на длине волны 1.5418 Å, рабочие параметры трубки: напряжение 40 кВ, ток 44 мА.

Спектры комбинационного рассеяния регистрировались на установке NTegra Spectra (NT-MDT). Спектр регистрировался с использованием синего лазера с длиной волны 473 нм. Измерение проводилось при комнатной температуре. Время облучения образцов лазерным излучением составляло 30 с и диаметр пятна (от лазера) на образце ~2 мкм. При 100% интенсивности мощность лазера составляла 35 мВт.

Результаты и обсуждения

На рисунке 1а представлен СЭМ снимок полученных порошков Cu₂O, как видно из рисунка они имеют квадратную форму, размеры которых лежат в пределах от 80 до 350 нм. По результатам EDS можно увидеть, что процентное атомное соотношение меди и кислорода составляет 2:1, что соответствует фазе Cu₂O (рис.1б).

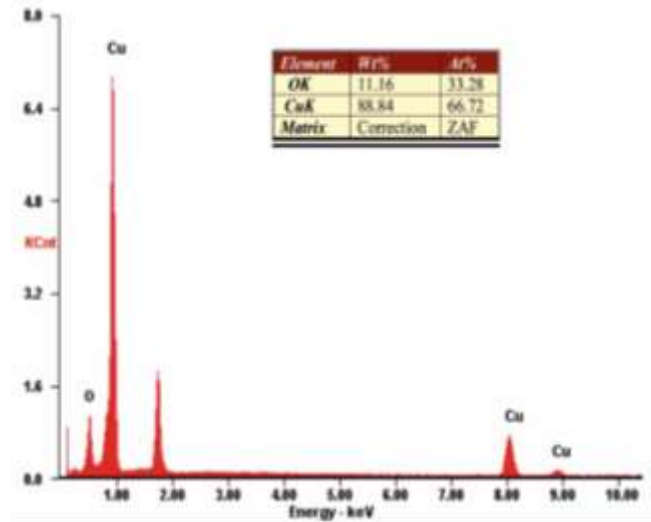
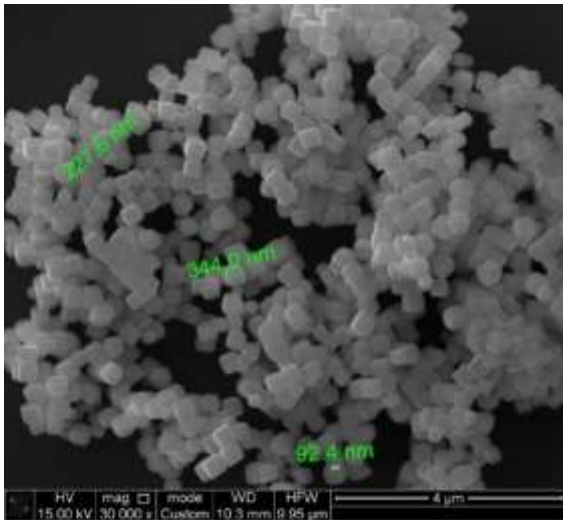


Рисунок 1 – СЭМ изображение и EDS анализ синтезированных порошков Cu_2O

Структурные характеристики полученных образцов исследованы с помощью рентгеноструктурного анализа и рамановской спектроскопии. На рисунке 2 представлена рентгенограмма для синтезированных нанопорошков Cu_2O . Как видно из рисунка, появляются рефлексы кубической решетки Cu_2O (PDF #01-073-6371) с пространственной группой Pn-3m (224).

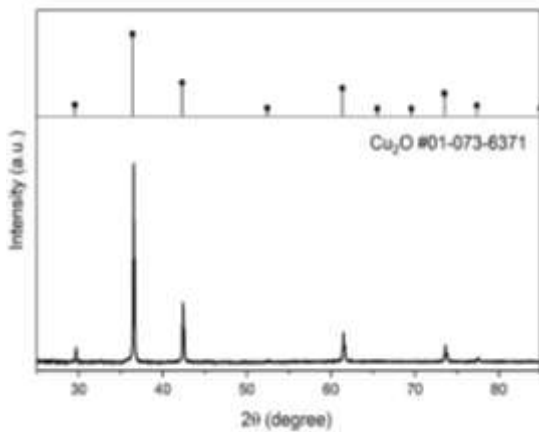


Рисунок 2 – XRD спектры синтезированных микрокубиков Cu_2O

Элементарная ячейка Cu_2O с постоянной решетки 0,427 нм состоит из объемно центрированной кубической решетки, в которой каждый ион кислорода занимает центр тетраэдра, образованного из ионов меди. В работе [15] с помощью моделирования предсказали 15 оптических фононных мод, дополнительно к трем акустическим модам решетки для идеального кристалла.

$$\Gamma = A_{2u} + E_u + 3T_{1u} + T_{2u} + T_{2g}$$

Также в работе было показано, что спектры комбинационного рассеяния идеального кристалла Cu_2O демонстрирует только один пик, относящийся к моде T_{2g} , около 515 нм. Полученный спектр для наших образцов представлена на рисунке 3, наблюдаются активные моды в области 148, 215, 414, 639 cm^{-1} , что противоречит данным для идеального кристалла, однако согласуется с данными в работах [16, 17]. Это явление можно объяснить образованием дефектов, нарушающих симметрию решетки. Пики при 146 и 631 cm^{-1} были отнесены к трем акустическим фононам и колебаниям инфракрасной активной моды T_{1u} . Появление инфракрасной активной моды показывает снижение симметрии решетки из-за наличия собственных точечных дефектов.

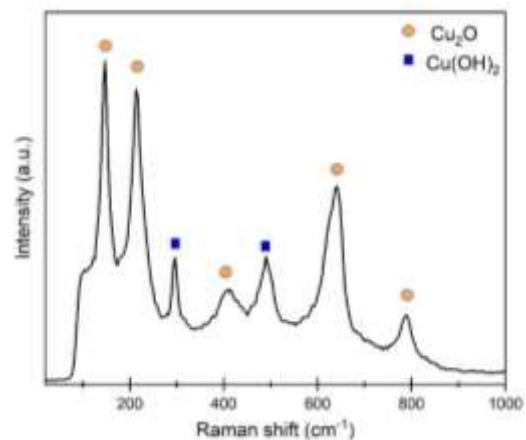


Рисунок 3 – Раман спектры синтезированных микрокубиков Cu_2O

Второй по величине интенсивный пик при 215 см⁻¹ представляет собой разрешенную Раманом моду второго порядка, тогда как слабый пик при 410 см⁻¹ можно отнести к четвертой фоновой моде. Также присутствуют пики в области 296 и 491 см⁻¹ характерный гидроксиду меди Cu(OH)₂, и комбинация 148 и 639 см⁻¹ дает дополнительный пик области 787 см⁻¹.

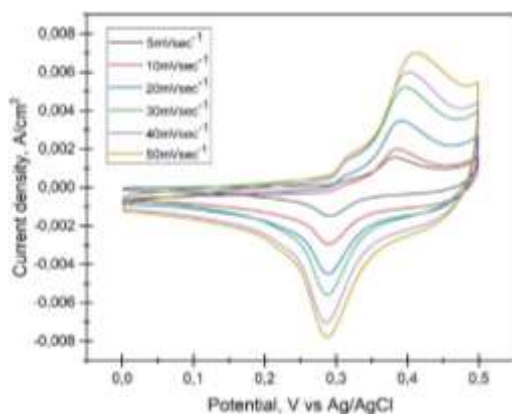
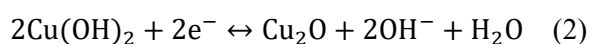
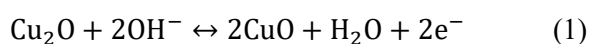


Рисунок 4 – CV синтезированных микрокубиков Cu₂O

Вольтамперограмма (CV) измеренная в трехэлектродной ячейке при разной скорости сканирования представлена на рисунке 4. Измерение проводилось в диапазоне от 0В до 0,5В. Форма CV характерно материалу обладающий псевдоёмкостью, в которых накопление зарядов происходит за счет окислительно-восстановительных реакций. Из рисунка видно, что плотность тока и площадь под кривой меняется в зависимости от скорости сканирования. С увеличением скорости окисдный пик смещается вправо, тогда как восстановительный пик двигается в отрицательную область напряжения. Это объясняется ростом поляризации диффузии зарядов [18, 19]. Заметим, также что даже при большой скорости ионы и электроны успевают вступать в фарадеевские окислительно-восстановительные реакции. Появление анодного пика объясняется окислением Cu₂O до CuO и Cu(OH)₂, тогда как катодный пик показывает обратную реакцию. Реакции выглядят следующим образом:



Фотокаталитическая активность синтезированных порошков была использована для фотохимического восстановления воды под воздействием светового потока. В случае если

материал имеет фотокаталитическую активность, облучение коллоидного раствора содержащий микрочастицы оксида меди светом должен привести к выделению молекулярного водорода. Коллоидный раствор содержащий спирт и воду с микрочастицами оксида меди подвергалось излучению в течение двух часов. На рисунке 5 представлен спектр полученные с помощью газового хроматографа до и после облучения светом. Видно, что в отсутствии света нет выделения водорода, присутствуют пики кислорода и азота, которые показывают остаточный воздух в реакторе. После облучения светом в течение двух часов помимо остаточного газа появляется пик водорода. Результат подтверждает фотокаталитическую активность синтезированных образцов, что делает его интересным для более детального изучения.

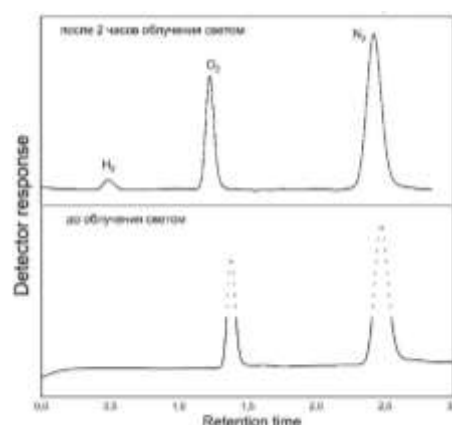


Рисунок 5 – Газо-хроматографический анализ

Заключение

Таким образом, мы успешно синтезировали Cu₂O микрочастицы с помощью низкзатратного метода при комнатной температуре. Рентгеноструктурный анализ, элементный состав, а также спектры комбинационного рассеяния показали, что синтезированные порошки имеют единственную кубическую фазу Cu₂O, и в нем не присутствует примеси. Также изучение циклической вольтамперограммы показали, что Cu₂O является стабильным материалом в щелочной среде, и может вступать в обратимые окислительно-восстановительные реакции. Способность оксида меди к восстановлению воды делает его перспективным кандидатом для получения «зеленого водорода».

Финансирование

Данное исследование финансируется Комитетом науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан, грант № AP09260730.

Литература

- 1 Kondo J. Cu₂O as a Photocatalyst for Overall Water Splitting under Visible Light Irradiation // *Chemical communications*.–1998. – P. 357-358.
- 2 Ciria-Ramos I. Juarez-Perez E.J. Haro M. Solar Energy Storage Using a Cu₂O-TiO₂ Photocathode in a Lithium Battery // *Small*. –2023. –P.2301244.
- 3 Sears W. Fortin, E. Preparation and Properties of Cu₂O/Cu Photovoltaic Cells // *Solar Energy Materials* 1984. – Vol. 10. – P. 93-103.
- 4 Khan R. Ahmad R. Rai P. Jang, L.-W. Yun, J.-H. Yu Y.-T. Hahn Y.-B. Lee I.-H. Glucose-Assisted Synthesis of Cu₂O Shuriken-Like Nanostructures and Their Application as Nonenzymatic Glucose Biosensors // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2014. –Vol. 203. –P. 471-476.
- 5 Zhang J. Liu, J. Peng, Q. Wang, X. Li, Y. Nearly Monodisperse Cu₂O and CuO Nanospheres: Preparation and Applications for Sensitive Gas Sensors // *Chemistry of materials* 2006. –Vol. 18, –P. 867-871.
- 6 Jayatissa A.H., Samarasekara P., Kun G. Methane Gas Sensor Application of Cuprous Oxide Synthesized by Thermal Oxidation // *Physica status solidi (a)* – 2009. – Vol. –206. –P 332-337.
- 7 Kumar R.V., Mastai Y. Diamant, Y. Gedanken, A. Sonochemical Synthesis of Amorphous Cu and Nanocrystalline Cu₂O Embedded in a Polyaniline Matrix // *Journal of Materials Chemistry*. –2001. –Vol.11. –P. 1209-1213.
- 8 Daltin A.-L., Addad A., Chopart J.-P. Potentiostatic Deposition and Characterization of Cuprous Oxide Films and Nanowires // *Journal of Crystal Growth*. – 2005. –Vol. 282, –P.414-420.
- 9 Balamurugan B., Mehta B. Optical and Structural Properties of Nanocrystalline Copper Oxide Thin Films Prepared by Activated Reactive Evaporation // *Thin solid films*. – 2001. –Vol.396. –P. 90-96.
- 10 Firmansyah D A., Kim T., Kim S., Sullivan K., Zachariah M.R., Lee D. Crystalline Phase Reduction of Cuprous Oxide (Cu₂O) Nanoparticles Accompanied by a Morphology Change During Ethanol-Assisted Spray Pyrolysis // *Langmuir*. – 2009. –Vol. 25. –P. 7063-7071.
- 11 Chen R., Wang Z., Zhou Q., Lu J., Zheng M. A Template-Free Microwave Synthesis of One-Dimensional Cu₂O Nanowires with Desired Photocatalytic Property // *Materials*. – 2018. –Vol. 11. –P. 1843.
- 12 Manohar A. Bhosale, Supriya C. Karekar, and Bhalchandra M. Bhanage. Room Temperature Synthesis of Copper Oxide Nanoparticles // *Chemistry select*. – 2016. – Vol.1. – P. 6297-6307.
- 13 Xiong J., Wang Y., Xue Q., Wu X. Synthesis of Highly Stable Dispersions of Nanosized Copper Particles Using L-Ascorbic Acid // *Green Chemistry*. – 2011. –Vol.13. –P. 900-904.
- 14 Khan, A. Rashid, A. Younas, R. Chong, R. A Chemical Reduction Approach to the Synthesis of Copper Nanoparticles // *International Nano Letters*. – 2016. –Vol. 6. – P. 21-26.
- 15 Sander, T. Reindl, C. Giar, M. Eifert, B. Heinemann, M. Heiliger, C. Klar, P. Correlation of Intrinsic Point Defects and the Raman Modes of Cuprous Oxide // *Physical Review B*. – 2014. – Vol. 90. – P. 045203.
- 16 He J. Jiang, Y. Peng, J. Li, C. Yan, B. Wang, X. Fast Synthesis of Hierarchical Cuprous Oxide for Nonenzymatic Glucose Biosensors with Enhanced Sensitivity // *Journal of Materials Science*. – 2016. –Vol.51. – P. 9696-9704.
- 17 Lu C., Li Z., Ren L., Su N., Lu D., Liu Z. In Situ Oxidation of Cu₂O Crystal for Electrochemical Detection of Glucose // *Sensors*. – 2019. –Vol. 19. – P. 2926.
- 18 Dong J.Y., Xu J.C., Hui K.N., et.al. Homogeneous Core/Shell NiMoO₄@NiMoO₄ and Activated Carbon for High Performance Asymmetric Supercapacitor // *Nanomaterials*. – 2019. –Vol. 9. – P. 1033.
- 19 Liu J., Chen M., Zhang L., Jiang J., et.al. A Flexible Alkaline Rechargeable Ni/Fe Battery Based on Graphene Foam/Carbon Nanotubes Hybrid Film // *Nano letters*. – 2014. –Vol.14. – P. 7180-7187.

References

- 1 J. Kondo, *Chemical communications*, 357-358 (1998).
- 2 I. Ciria-Ramos, E.J. Juarez-Perez, M. Haro, *Small*, 2301244 (2023).
- 3 W. Sears, E. Fortin, *Solar Energy Materials*, 10, 93-103 (1984).
- 4 R. Khan, R. Ahmad, et.al., *Sensors and Actuators B: Chemical*, 203, 471-476 (2014).
- 5 J. Zhang, J. Liu, et.al., *Chemistry of materials*, 18, 867-871 (2006).
- 6 A. H. Jayatissa, P. Samarasekara, G. Kun, *Physica status solidi (a)*, 206, 332-337 (2009).
- 7 R.V. Kumar, Y. Mastai, et.al., *Journal of Materials Chemistry*, 11, 1209-1213 (2001).
- 8 A.-L. Daltin, A. Addad, J.-P. Chopart, *Journal of Crystal Growth*, 282, 414-420 (2005).
- 9 B. Balamurugan, B. Mehta, *Thin solid films*, 396, 90-96 (2001).
- 10 D.A. Firmansyah, T. Kim, et.al., *Langmuir*, 25, 7063-7071 (2009).
- 11 R. Chen, Z. Wang, et.al., *Materials*, 11, 1843 (2018).
- 12 Manohar A. Bhosale, et.al. *Chemistry select*, 1, 6297-6307 (2016).
- 13 J. Xiong, Y. Wang, Q. Xue, X. Wu, *Green Chemistry*, 13, 900-904 (2011).
- 14 A. Khan, A. Rashid, et.al., *International Nano Letters*, 6, 21-26 (2016).
- 15 T. Sander, C. Reindl, et.al., *Physical Review B*, 90, 045203 (2014).
- 16 J. He, Y. Jiang, et.al., *Journal of Materials Science*, 51, 9696-9704 (2016).
- 17 C. Lu, Z. Li, et.al., *Sensors*, 19, 2926– (2019).
- 18 J.Y. Dong, J.C. Xu, et.al., *Nanomaterials*, 9, 1033 (2019).
- 19 J. Liu, M. Chen, et.al., *Nano letters*, 14, 7180-7187 (2014).