

$\text{Cu}(\text{OH})_3\text{NO}_3@\text{SiO}_2$ 复合纳米盘的合成及热稳定性研究

薛 冬 郭长友*

(中国石油化工股份有限公司抚顺石油化工研究院, 抚顺 113001)

摘 要 在非离子表面活性剂的反向胶束中,用氨水作为碱式硝酸铜的沉淀剂和四乙基硅烷水解的催化剂,合成了尺寸均匀的碱式硝酸铜@二氧化硅 $[\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3@\text{SiO}_2]$ 纳米盘,用扫描电子显微镜、高分辨透射电子显微镜和 X 射线衍射方法表征了 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3@\text{SiO}_2$ 纳米盘的结构,讨论了其形成机理,进一步探索了其转化为氧化铜@二氧化硅($\text{CuO}@\text{SiO}_2$)的热稳定性。

关键词 碱式硝酸铜@二氧化硅,纳米盘,反向胶束

Synthesis and thermal stability of $\text{Cu}(\text{OH})_3\text{NO}_3@\text{SiO}_2$ composite nanodisk

Xue Dong Guo Changyou

(Fushun Research Institute of Petroleum and Petrochemicals, SINOPEC, Fushun 113001)

Abstract $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3@\text{SiO}_2$ nanodisks were prepared by one-pot synthesis through in-situ reaction between $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ and ammonia in the reverse micelle, followed by TEOS hydrolysis. The shape transformation of Cu-SiO₂ composite nanoparticles from spheres to disks was realized in reverse micelle by controlling ammonia concentration. The disk-shape of product was determined by hard template of layered $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ compound and the size was limited by the micelle. The materials were characterized by scanning electron microscope (SEM), transmission electron microscope (TEM) and X-ray diffraction (XRD). The nanodisk was an important raw material for Cu, Cu_2O and $\text{CuO}@\text{SiO}_2$, which had an ultrahigh thermal stability.

Key words $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3@\text{SiO}_2$, nanodisk, reverse micelle

铜、氧化铜(CuO)和氧化亚铜(Cu_2O)的纳米粒子是廉价且重要的多功能材料,在电子、光伏、催化剂和电化学等领域有着广泛的应用^[1-4]。但是,这些纳米材料具有本征缺陷,即表面能大,易于聚集或烧结。为了解决该问题,采用的方法是在纳米颗粒表面涂覆一层惰性的多孔氧化物,如氧化硅、氧化钛、氧化锆等,形成核@壳结构纳米复合材料。材料表面的惰性层能有效地防止纳米颗粒聚集,多孔特征可以为物质传递提供通道。核@壳结构纳米复合粒子的经典制备方法通常是两步 Stober 法^[5]:第一步合成纳米颗粒;第二步是将纳米颗粒表面处理后,分散在溶剂中,壳材料的前体在纳米颗粒表面水解,形成壳层结构。例如文献[6-8]报道了 $\text{Au}@\text{TiO}_2$ 、 $\text{Au}@\text{SiO}_2$ 、 $\text{Ag}@\text{TiO}_2$ 核壳结构的合成过程。但这种方法工艺复杂且处理量低。本研究提出了一种在反

向胶束体系中合成复合纳米粒子的方法,该方法结合软硬模板法,一步合成了具有二维特征的核@壳结构的碱式硝酸铜@二氧化硅 $[\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3@\text{SiO}_2]$ 复合纳米盘,经处理后形成 Cu、 CuO 、氧化亚铜@二氧化硅($\text{Cu}_2\text{O}@\text{SiO}_2$)复合纳米盘。

1 实验部分

1.1 试剂

六水合硝酸铜、氨水、去离子水、无水乙醇、环己烷,均购自中国化学试剂公司;表面活性剂 CA630、正硅酸乙酯(TEOS)购自默克生命科学(上海)有限公司。所有试剂均为分析纯。

1.2 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3@\text{SiO}_2$ 纳米盘的合成

首先将 20mL 环己烷与 20mL 表面活性剂 CA630 在容积 100mL 的锥形瓶中混合,磁搅拌至

基金项目:中国石油化工股份有限公司合同项目(FX1502)

作者简介:薛冬(1982-),女,工程师,主要研究方向为化工催化剂及生物材料。

联系人:郭长友(1979-),男,高级工程师,主要从事催化新材料与微观结构研究。

形成反向胶束透明溶液;然后在磁搅拌条件下注入 2mL 质量分数为 70% 的硝酸铜溶液,搅拌直到形成 Stock 溶液。将质量分数 26%~28% 的浓氨水按 2:1 用水稀释。在强力搅拌条件下,用移液枪取 2.4mL 经过稀释的氨水溶液滴入 Stock 溶液中。最后,将 12mL TEOS 加入上述溶液。将容器密封,放 50℃ 水浴中搅拌反应。

1.3 催化剂表征

催化剂的微观结构采用扫描电子显微镜(SEM, JEOL 7500F 型,日本电子公司),高分辨透射电子显微镜(HREM, JEM 2200 FS 型,日本电子公司)和 X 射线衍射仪(XRD, RIGAKU D/Max 2500 型,日本理学公司)进行表征。

2 结果与讨论

2.1 SEM、TEM 及 XRD 表征

图 1(a) 为合成产物的 SEM 图。从图 1(a) 可以看出,合成产物为圆盘形纳米颗粒,颗粒的直径在 80~100nm。图 1(b) 是产物的透射电镜(TEM)图,由图中可以看出,合成的产物有两种形态,一种是圆盘形,一种是长方形,长方形的长度与圆盘的直径相同,说明合成的产物是二维圆盘形结构,长方形是圆盘的侧面投影像,可以看到圆盘厚度约 30nm。图 1(c) 的插图是一个圆盘的高倍图像,可以看到纳米圆盘是核@壳结构,壳厚度约 7nm。HTEM 图[见图 1(c)]显示,纳米盘的内核不是一个单晶体,而是由

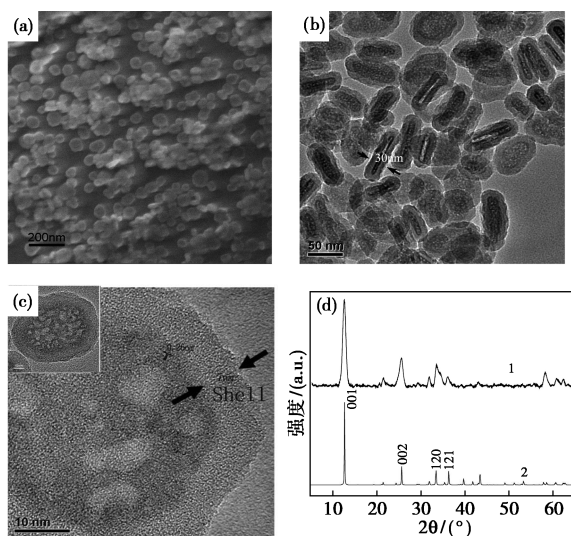


图 1 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3@\text{SiO}_2$ 的 SEM 图、TEM 图和 XRD 谱图

[(a) 产物的 SEM 图($\times 50000$ 倍);(b) 产物的 TEM 图;(c) 产物的高倍 TEM 图($\times 390000$ 倍);(d) 产物的 XRD 谱图(曲线 1 为合成产物的谱图,曲线 2 为 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ 标准图谱)]

尺寸为 4~5nm 的颗粒组装而成的二维层状化合物。图 1(d) 的 XRD 谱图确定所合成的产物为 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ (空间群: $P21$, $a = 5.605$, $b = 6.087$, $c = 6.929$, $\alpha = 90$, $\beta = 94.48$, $\gamma = 90$), 是一种典型的二维层状化合物^[9], 其表面形成的是 SiO_2 壳层。

2.2 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3@\text{SiO}_2$ 复合纳米粒子的形成过程

图 2 是 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3@\text{SiO}_2$ 复合纳米粒子的形成过程示意图。反向胶束构成一个微反应器,硝酸铜溶液与氨水发生反应,反应过程如方程式(1)所示。硝酸铜与 OH^- 反应,生成 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ 沉淀,实验过程中硝酸铜透明反向胶束溶液变成蓝白色混浊液。 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ 是二维层状化合物,由于胶束尺寸限制,形成的 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ 圆盘尺寸较小(小于 100nm),且尺寸分布较窄。非离子表面活性剂吸附在 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ 圆盘表面,形成 SiO_2 模板,四乙基硅烷在氨水的催化下,在 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ 圆盘硬模板表面水解,形成 SiO_2 壳层,最终得到 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3@\text{SiO}_2$ 复合纳米盘。

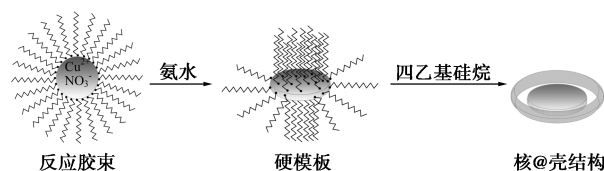
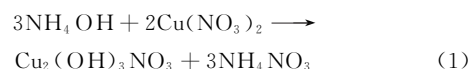


图 2 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3@\text{SiO}_2$ 形成过程示意图

2.3 高温焙烧的影响

图 3 是 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3@\text{SiO}_2$ 纳米盘在 250℃, 550℃, 850℃ 中焙烧 2h 的 TEM 图。从图 3 可以

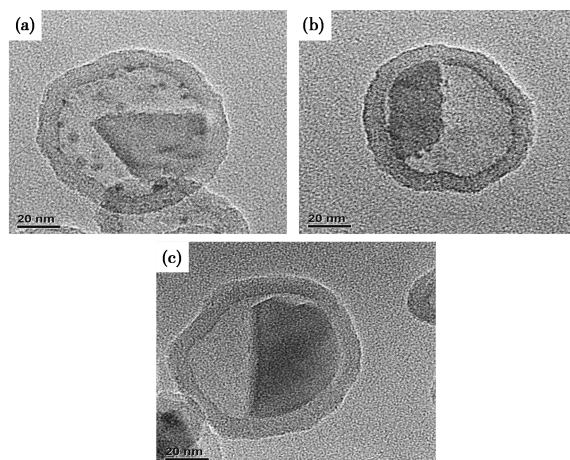


图 3 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3@\text{SiO}_2$ 在不同温度焙烧 2h 的 TEM 图

[(a) 250℃; (b) 550℃; (c) 850℃]

看出, SiO_2 壳层内的 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ 经焙烧后, 其内部产物的体积变小, 形成了空隙。这是因为 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ 经空气焙烧形成了 CuO , 体积缩小导致空隙的形成。 CuO 在高温焙烧时仍能保留在氧化硅壳层中, 形态没有变化, 表明壳层的氧化硅能够很好地防止 CuO 纳米颗粒的聚集和烧结, 提高了纳米 CuO 的高温稳定性。由于 CuO 与铜和 Cu_2O 可以通过简单的热处理方式在一定气氛下相互转化, 因此通过此方法可以获得 Cu@SiO_2 和 $\text{Cu}_2\text{O@SiO}_2$ 纳米盘。这些材料在催化领域、污染物处理和电子行业具有广阔的应用前景。

3 结论

在反应胶束体系中, 通过硝酸铜与氨水反应, 在胶团中形成 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ 纳米盘, 以其作为硬模板, 表面直接涂覆 SiO_2 壳层, 合成 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3\text{@SiO}_2$ 复合纳米盘。纳米盘的直径在 80nm 左右, 厚度约 30nm。 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3\text{@SiO}_2$ 纳米盘经 250℃ 以上温度焙烧, 转化成 CuO@SiO_2 结构, 高温热稳定性好。

[致谢: 感谢中国石油化工股份有限公司合同项目(FX1502)的资助]

参考文献

- [1] Murdoch G B, Greiner M, Helander M G, et al. A comparison of CuO and Cu_2O hole-injection layers for low voltage organic

devices[J]. Applied Physics Letters, 2008, 93(8): 318-321.

- [2] White C B, Yin M, Hall A, et al. Complete CO oxidation over Cu_2O nanoparticles supported on silica gel[J]. Nano Letters, 2006, 6(9): 2095-2098.
- [3] Fan Haiming, Yang Lintao, Hua Wenshen, et al. Controlled synthesis of monodispersed CuO nanocrystals[J]. Nanotechnology, 2004, 15(1): 37-42.
- [4] Musa A O, Komolafe T A, Carter M J. Production of cuprous oxide, a solar cell material, by thermal oxidation and a study of its physical and electrical properties[J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 1998, 51(3/4): 305-316.
- [5] Li Wenjun, Zhao Dongyuan. Extension of the stöber method to construct mesoporous SiO_2 and TiO_2 shells for uniform multifunctional core[J]. Advanced Materials, 2013, 25(1): 142-149.
- [6] Pastorizasantos I, Jorge Pérezjuste A, Lizmarzán L M. Silica-coating and hydrophobation of CTAB-stabilized gold nanorods[J]. Chemistry of Materials, 2006, 18(10): 2465-2467.
- [7] Li J, Zeng H C. Size tuning, functionalization, and reactivation of Au in TiO_2 nanoreactors[J]. Angewandte Chemie, 2005, 36(41): 4342-4345.
- [8] Hirakawa T K, Kamat P V. Charge separation and catalytic activity of Ag@TiO_2 core-shell composite clusters under UV-Irradiation[J]. Journal of the American Chemical Society, 2005, 127(11): 3928-3934.
- [9] Niu Haixia, Yang Qing, Tang Kaibin. A new route to copper nitrate hydroxide microcrystals[J]. Materials Science and Engineering B, 2006, 135(2): 172-175.

收稿日期: 2017-03-23

修稿日期: 2018-04-16

(上接第 135 页)

效果非常明显, 氧化石墨烯质量分数为 0.08% 时, 共聚尼龙的拉伸强度、断裂伸长率、缺口冲击强度和弯曲强度分别增加了 16.5%、1.6%、29.2% 和 86.1%。

(3) 热重分析和差示扫描量热分析表明, 增强尼龙的熔融温度、成炭率和分解温度分别增加了 4.5%、150.0% 和 2.4%, 吸水率降低了 18.8%。

(4) 氧化石墨烯可以显著地提高尼龙的力学性能、分解温度和熔融温度, 同时氧化石墨烯具有添加量少、分散性好等优点。

参考文献

- [1] 罗志敏. 石墨烯/无机纳米复合材料的制备及其催化传感应用研究[D]. 上海: 复旦大学, 2012.
- [2] 侯毅. 导电石墨烯/聚合物复合材料的制备及压阻性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2012.
- [3] 谢普, 吕晴, 王丽娥, 等. 石墨烯的制备和改性及其与聚合物复合的研究进展[J]. 材料导报, 2010, 24(s2): 163-166.

- [4] 杨高峰. 石墨烯/聚氯乙烯复合材料性能研究进展[J]. 上海建材, 2016(1): 22-24.
- [5] 程裕鑫, 吴德峰. 聚合物/石墨烯复合材料流变学的研究进展[J]. 塑料工业, 2014, 42(9): 1-4.
- [6] 伍方. 环氧树脂-石墨烯/氧化石墨烯防腐耐磨复合涂层的界面调控及其性能研究[D]. 赣州: 江西理工大学, 2015.
- [7] 侯文俊. 石墨烯增强尼龙 6 纤维的研究[D]. 苏州: 苏州大学, 2014.
- [8] Galpaya D, Wang M, Liu M, et al. Recent advances in fabrication and characterization of graphene-polymer nanocomposites[J]. Graphene, 2012, 1(2): 30-49.
- [9] 魏炳伟. 铜-石墨烯复合材料制备和性能的研究[D]. 重庆: 重庆理工大学, 2014.
- [10] 王露. 氧化石墨烯的表面改性及其与环氧树脂的复合研究[D]. 株洲: 湖南工业大学, 2015.
- [11] 陈元庆, 张大伟, 顾继友. 功能化氧化石墨烯/壳聚糖纳米复合材料的制备及力学性能研究[J]. 材料导报, 2015, 29(6): 71-74.

收稿日期: 2017-04-14

修稿日期: 2018-04-11