

Fe₂O₃@CuO 纳米核壳结构颗粒的制备及其形成过程研究

韩信有¹ 房克功² 林明桂² 孙予罕³

(1.陕西延长石油(集团)有限责任公司碳氢高效利用技术研究中心,西安 710075;

2.中国科学院山西煤炭化学研究所煤转化国家重点实验室,太原 030001;

3.中国科学院上海高等研究院,上海 201203)

摘要 以 Fe(NO₃)₃、Cu(NO₃)₂ 和尿素为原料,利用一步均匀沉淀法合成了 CuO 包覆 Fe₂O₃ 的纺锤形纳米核壳结构颗粒 Fe₂O₃@CuO。采用透射电镜、能谱和 X 射线衍射等手段研究了不同合成阶段及制备条件下纺锤形结构颗粒的形貌、元素及物相组成。结果表明:合成溶液中 Fe³⁺、Cu²⁺ 先后沉淀生成 α-Fe₂O₃ 和 Cu₂(OH)₃NO₃ 纳米带,后者与氨络合而后转化为更稳定的 Cu(OH)₂ 纳米片,Cu(OH)₂ 纳米片再以 α-Fe₂O₃ 为凝结核聚合形成纺锤形纳米核壳结构颗粒。

关键词 Fe₂O₃@CuO,均匀沉淀,纺锤形包覆结构,铜氨络合物

Synthesis of Fe₂O₃@CuO core-shell nanoparticle and its formation mechanism

Han Xinyou¹ Fang Kegong² Lin Minggui² Sun Yuhuan³

(1.Hydro-carbon High-Efficiency Utilization Technology Research Center,Shaanxi Yanchang

Petroleum (Group) Co.,Ltd.,Xi'an 710075;2.State Key Laboratory of Coal

Conversion,Institute of Coal Chemistry,Chinese Academy of Sciences,Taiyuan 030001;

3.Shanghai Advanced Research Institute,Chinese Academy of Sciences,Shanghai 201203)

Abstract The spindle-shaped core-shell Fe₂O₃@CuO nanoparticles were prepared by one step homogeneous precipitation method using Fe(NO₃)₃, Cu(NO₃)₂ and urea as precursor materials. The morphology, elemental composition and phase composition of samples in different synthesis stages and conditions were characterized by transmission electron microscope (TEM), energy dispersive spectroscopy (EDS) and powder X-ray diffraction (XRD). The results indicated that Fe³⁺ and Cu²⁺ were firstly precipitated respectively, then Cu deposition were dissolved and transformed into Cu(OH)₂ nano sheets, which finally aggregated onto the core α-Fe₂O₃ particles and formed the spindle-shaped core-shell nanoparticles.

Key words Fe₂O₃@CuO, homogeneous precipitation, spindle-shaped coating structure, copper ammonia complex

近年来,双金属核壳结构材料因其新颖的结构和区别于常规均匀材料所具有的特异理化性质在许多研究领域(如催化材料^[1-3]、电极材料^[4-5]等)受到较大的关注。目前,合成双金属核壳结构材料的方法主要有两大类^[6-7]:连续还原法^[8-9]与共还原法^[3]。但其他方法如置换法^[10-11]、瞬间沉淀法^[12]和均匀沉淀包覆法^[13-14]等也有报道,其中应用均匀沉淀包覆合成双金属核壳结构的方法因具有原料易得、操作

简便有效的特点得到较多应用。Haq 等^[14]将均匀沉淀形成的 MnCO₃ 颗粒与硝酸镍和尿素溶液混合老化得到了 NiCO₃·Ni(OH)₂·H₂O 均匀包覆的 MnCO₃ 颗粒;Bayal 等^[13]在此基础上采用了一步沉淀合成法,将核的均匀沉淀与壳的包覆在同一个反应步骤中进行,成功合成得到 NiO@CuO 颗粒。另外,利用相似的均匀沉淀方法,空心玻璃微球/CoFe₂O₄^[15]、Y₃Al₅O₁₂:Er³⁺/SiO₂^[16]、MnO₂/

基金项目:山西省自然科学基金(2012011005-3);国家自然科学基金(21203232 和 21103217);国家 863 计划(2012AA051002)

作者简介:韩信有(1987-),男,博士,工程师,主要研究方向为碳一化学和催化材料。

Fe_3O_4 ^[17]、 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ ^[18-19] 以及 Gd/TiO_2 ^[20] 等具有核壳结构的材料合成也都有报道。

含 Fe 复合金属材料因具有 CO 和 H_2 等小分子解离/非解离吸附及碳链增长的多种复合功能在煤炭直接液化、间接液化等反应中得到了广泛应用^[21-22]。在前期研究中,由于 Cu-Fe 之间的特异协同作用,使得 Cu-Fe 复合氧化物在催化加氢领域得到了广泛的应用和研究。然而,研究者大多围绕无定形 CuFe 双金属复合氧化物的制备及应用开展,而具有 CuFe 包覆形态的双金属核壳或类核壳结构的研究报道相对较少。Zhang 等^[23-24] 利用表面活性剂保护的 Fe 纳米颗粒将 Cu^{2+} 还原,在 Fe 纳米颗粒表面发生置换法应生成 Cu 从而合成了 $\text{Fe}@\text{Cu}$ 颗粒。Yelsukova 等^[25] 发现,将利用溅射法合成的亚稳态 CuFe 合金煅烧后,发生了相分离过程,合成了 $\text{Fe}@\text{Cu}$ 颗粒。Li 等^[26] 首先将 Fe_3O_4 颗粒与葡萄糖水热合成了 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 颗粒,随后将 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 颗粒与 Cu 的盐溶液回流处理合成了 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}@\text{Cu}_2\text{O}$ 颗粒。Jian 等^[27] 在表面修饰 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 的过程中,掺杂了少量铜离子,合成了 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-IDA-Cu}$ 颗粒。但上述方法存在制备过程复杂、成本较高、重复性差等缺点,难以在催化材料合成领域实现广泛应用,尤其在煤直接液化领域中对于需要单次使用的催化剂更加不现实。

因此,本研究采用制备方法简单、成本较低的均匀沉淀法合成了 CuO 包覆 Fe_2O_3 的纺锤形纳米核壳结构颗粒材料,考察了沉淀法及 Cu/Fe 摩尔比例对纺锤形产物形貌的影响,并对 CuO 包覆 Fe_2O_3 纺锤形核壳结构颗粒的形成机制做了初步的探索。

1 实验部分

1.1 原料

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、尿素,均为分析纯,天津大学化学试剂厂; $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶液(化学纯,25%~28%,wt,质量分数,下同),太原化肥厂。

1.2 实验方法

1.2.1 一步法 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{CuO}$ 颗粒的制备

将 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和尿素溶于去离子水中,控制 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 浓度为 0.04mol/L,根据 Fe/Cu(1:0、4:1、2:1、1:2、1:4、0:1,摩尔比,下同)的不同,配制一系列混合溶液。将 1000mL 该混合溶液在 95℃ 下回流,不断检测溶液 pH,直到混合溶液显微碱性,继续回流 30min,将

得到的产物过滤,使用去离子水洗涤数次,最后在 80℃ 下干燥 8h,450℃ 煅烧 2h,即可得到合成样品。根据 Fe/Cu 的不同,所得样品分别记为 PFe、 $\text{Fe}_4@\text{Cu}$ 、 $\text{Fe}_2@\text{Cu}$ 、 $\text{Fe}@\text{Cu}_2$ 、 $\text{Fe}@\text{Cu}_4$ 和 PCu。

1.2.2 分步法 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{CuO}$ 颗粒的制备

将 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和尿素溶于去离子水中,混合溶液中 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 和尿素的浓度分别为 0.04 和 0.3mol/L。在不断搅拌下,将 1000mL 该混合溶液在 95℃ 下回流,不断检测溶液 pH,直到混合溶液显微碱性,停止加热,在不断搅拌下待溶液冷却至 50℃ 后加入一定量的铜氨溶液(Fe/Cu=4:1、2:1、1:2、1:4),将该混合溶液在 95℃ 下搅拌回流 2h,得到的产物过滤,去离子水洗涤数次,80℃ 下干燥 8h,450℃ 煅烧 2h,即得到合成样品,记为 $\text{Fe}_4@\text{CuN}$ 、 $\text{Fe}_2@\text{CuN}$ 、 $\text{Fe}@\text{Cu}_2\text{N}$ 和 $\text{Fe}@\text{Cu}_4\text{N}$ 。

1.3 表征

采用低分辨透射电子显微镜(TEM, JEM-101 型,日本电子公司,加速电压 80kV)观察粉体的微观形貌;采用超薄窗口能谱仪(EDS, Link-Inca 型,日本电子公司)对样品进行元素分析;采用 X 射线衍射仪(XRD, D8 型,德国 Bruker 公司)对样品进行分析,铜靶,石墨单色器,管压 40kV,管流 100mA,数据由计算机自动采集,扫描速度 4°/min。

2 结果与讨论

图 1 为 PFe 与 PCu 的 TEM 图。由图可知,二者形貌存在很大差别, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 均匀沉淀所得 PFe 样品为 30nm 左右的球形颗粒;而 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 均匀沉淀得到的 PCu 样品为 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ 纳米带^[13]。

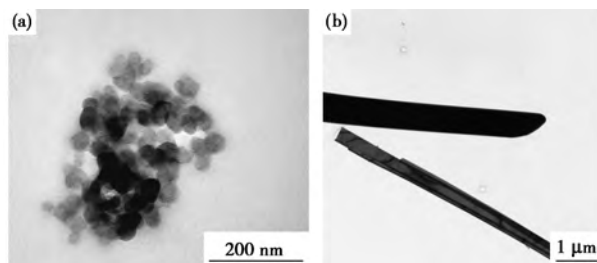


图 1 PFe(a)和 PCu(b)的 TEM 图

$\text{Fe}@\text{Cu}_4$ 的 TEM 图见图 2。由图可知,该样品主要存在大颗粒纺锤形结构,具有 30~50nm 的球形颗粒形态。与图 1 相比,混合均匀沉淀样品中首先沉淀得到的球形颗粒形貌与单独沉淀 Fe^{3+} 所得产物的形貌一致,但后续沉淀 Cu 组分的物种种类及形貌与单独均匀沉淀产物的形貌有很大差别,并

未发现类似纳米带的结构存在。

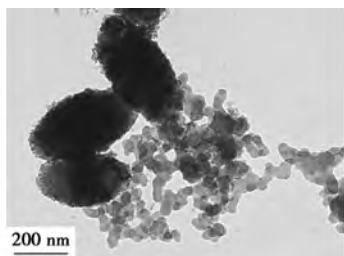


图 2 Fe@Cu4 的 TEM 图

PFe、Fe4@Cu 和 Fe@Cu4 样品 XRD 谱图见图 3。综合 Fe^{3+} 均匀沉淀物种类^[28-29] 及 EDS、XRD 表征结果,可知球形颗粒为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。Fe4@Cu 中可以明显看到两相 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 及 CuO 的存在,但 Fe4@Cu 中由于 CuO 颗粒较大衍射峰较强,掩盖了 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的衍射峰。

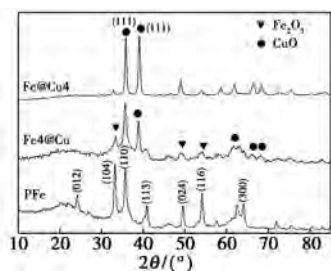


图 3 PFe、Fe4@Cu 和 Fe@Cu4 样品 XRD 谱图

为了研究纺锤形颗粒的形成过程及机制,选择便于取样观察的 Fe4@Cu,在 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 刚刚沉淀完成时,对反应液产物抽样进行了 TEM 形貌研究,结果见图 4。由图可知,反应液相中主要有 3 种形貌的颗粒:分散均匀 10nm 左右的纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 颗粒、纺锤形大块 CuO 颗粒及 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ 纳米带,其中大量的小颗粒 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 吸附在 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ 纳米带表面上。在金属离子完全沉淀时, $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ 纳米带与纺锤形颗粒同时存在的事实说明 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的存在并未改变 Cu^{2+} 均匀沉淀产物 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ 的成核长大行为,并且 Cu^{2+} 并未在 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 颗粒上均匀沉积从而进行包覆,纺锤形颗粒的形成可能另有原因。

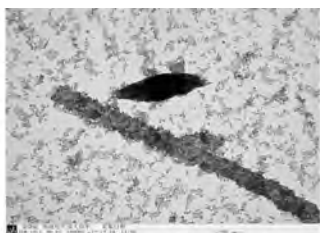


图 4 Fe4@Cu 合成初期阶段的 TEM 图

考虑到尿素水解生成 NH_3 ,并且 NH_3 对铜离子的络合作用很容易导致铜沉淀 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ 重新溶解^[30] 生成铜氨络合物,可以认为纺锤形颗粒是铜氨络合物转化分解后再次沉淀形成的。Bayal 等^[13] 也发现了随着反应时间延长 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ 向 CuO 的转化。

Fe@Cu4N 的 TEM 图见图 5。由图可知,Fe@Cu4N 为纺锤形颗粒。



图 5 Fe@Cu4N 的 TEM 图

为研究 Cu^{2+} 含量对 Fe@Cu4N 纺锤形颗粒具体形状的影响,对 Fe4@CuN、Fe2@CuN、Fe@Cu2N 和 Fe@Cu4N 进行 TEM 表征,结果见图 6。由图可知,在 Fe 含量不变的条件下,随着 Cu 相对含量的逐渐增加,产物中纺锤形颗粒的形状表现出有规律的变化:纺锤体的长轴尺寸基本不变,短轴尺寸逐渐变大。即在纺锤体形成后的长大过程中, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的晶面由于 CuO 的包覆而逐渐消失,CuO 的长大不再受 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 晶面的影响,而是受到热力学因素的驱动而逐渐减小颗粒的比表面积,具体表现为 CuO 在纺锤体颗粒的短轴方向上沉积长大,可以预测,随着 Cu 相对含量的继续增加,“纺锤形结构”最终将过渡为“球形结构”。

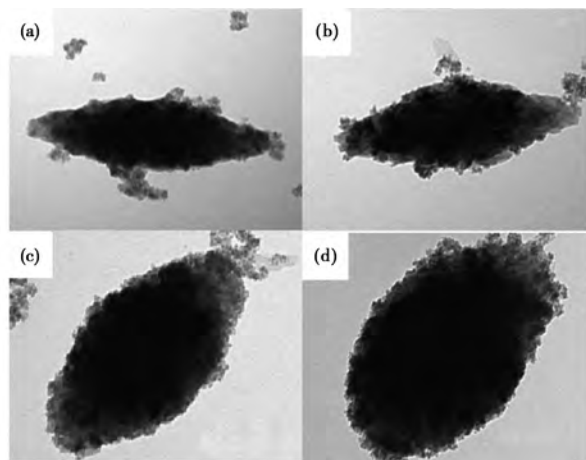
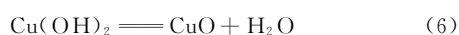
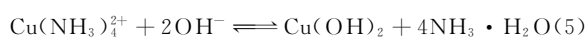
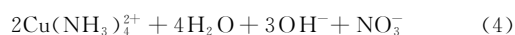
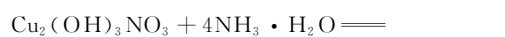
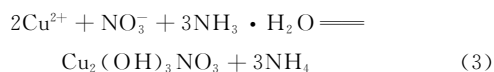
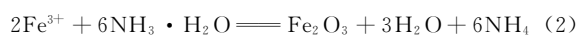
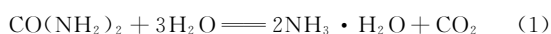


图 6 Fe4@CuN(a)、Fe2@CuN(b)、Fe@Cu2N(c) 和 Fe@Cu4N(d) 的 TEM 图

CuO 的纺锤形结构及其形成机制在多篇文献中都有报道^[30-37]。对于 Cu^{2+} 在不同条件下沉淀脱

水生成纺锤形 CuO 的机制普遍认为纺锤形形成的根本原因在于 Cu^{2+} 在水中稳定存在的六配位 (OH^- , H_2O) 八面体中^[32,36-37], 位于八面体轴上的两个配体与 Cu^{2+} 之间的键能低于其余 4 个处于同一平面的配体与 Cu^{2+} 之间的键能, 轴上的配体更容易脱水形成 $\text{O}-\text{Cu}-\text{O}$ 桥键, 从而导致 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 长大的各向异性, 由此生成的纳米线或纳米片结构之间因复杂的氢键相互作用聚合形成纺锤形颗粒, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 最终在较高温度下脱水, 部分 $\text{O}-\text{Cu}-\text{O}$ 断裂, 形成小的纳米颗粒。

根据以上分析, 整个反应过程可用方程式 1—式 6 来描述:



其中由于尿素过量, 第 1 步贯穿整个反应阶段, 第 3—5 步各有先后但又交叉进行。据此可勾勒整个反应的模型: 随着尿素的逐渐水解, 溶液 pH 不断升高, 溶液中的 Fe^{3+} 首先沉淀形成了 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米颗粒, Fe^{3+} 沉淀完成后, pH 又继续升高, 直到 Cu^{2+} 开始沉淀生成 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ 纳米带, 在 Cu^{2+} 逐渐沉积的过程中, 一部分尿素水解得到的 NH_3 与沉淀的 Cu 组元发生络合反应转化生成可溶的铜氨络合物, 在较高温度环境下, 铜氨络合物转化为更稳定的 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 纳米片。同时, NH_3 逸出溶液, 第 5 步反应向右进行, 新生成的 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 纳米片以 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 颗粒为凝结核聚集, 由于 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 晶面的影响, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 在其上取向聚集为纺锤形结构, 随着 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 晶面的覆盖消失, 后续的 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 在纺锤颗粒的短轴方向上优先生长, 纺锤形颗粒逐渐向球形过渡。

3 结论

以 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和尿素为原料, 采用一步均匀沉淀法, 可以方便快捷地合成纺锤形 CuO 包覆 Fe_2O_3 纳米颗粒。研究发现, 合成过程中 Cu 纳米带沉淀与过量尿素不断分解生成的 NH_3 发生络合反应转化为可溶的铜氨络合物, 在较高温度下, 铜氨络合物转化为更稳定的

$\text{Cu}(\text{OH})_2$, 由于 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 长大的各向异性, 生成 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 纳米片, 随后这些纳米片以 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 为凝结核聚合, 形成纺锤形纳米核壳结构。

参考文献

- [1] Ahmed J, Ganguly A, Saha S, et al. Enhanced electrocatalytic activity of copper-cobalt nanostructures[J]. J Phys Chem C, 2011, 115(30): 14526-14533.
- [2] Joo S H, Park J Y, Tsung C K, et al. Thermally stable Pt/mesoporous silica core-shell nanocatalysts for high-temperature reactions[J]. Nat Mater, 2009, 8(2): 126-131.
- [3] Wang H L, Yan J M, Wang Z L, et al. One-step synthesis of Cu@FeNi core-shell nanoparticles: highly active catalyst for hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane[J]. Int J Hydrogen Energy, 2012, 37(13): 10229-10235.
- [4] Yang X, Wang X, Wei Q, et al. Synthesis and characterization of a Li-rich layered cathode material $\text{Li}_{1.15}[(\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3})_{0.5}(\text{Ni}_{1/4}\text{Mn}_{3/4})_{0.5}]\text{O}_2$ with spherical core-shell structure[J]. J Mater Chem, 2012, 22(37): 19666-19672.
- [5] Koenig G M, Belharouak I, Deng H X, et al. Composition-tailored synthesis of gradient transition metal precursor particles for lithium-ion battery cathode materials[J]. Chem Mater, 2011, 23(7): 1954-1963.
- [6] 王锐, 瞿学红, 刘立成, 等. 核壳结构双金属纳米粒子的研究与应用[J]. 化学进展, 2010, 22(2): 358-366.
- [7] Liu X W, Wang D S, Li Y D. Synthesis and catalytic properties of bimetallic nanomaterials with various architectures[J]. Nano Today, 2012, 7(5): 448-466.
- [8] 孙彦红, 张敏, 杨建军. 双金属核壳结构负载型 Au@Ag/TiO_2 催化剂的制备及表征[J]. 无机化学学报, 2009, 25(11): 1965-1970.
- [9] Serpell C J, Cookson J, Ozkaya D, et al. Core@shell bimetallic nanoparticle synthesis via anion coordination[J]. Nat Chem, 2011, 3(6): 478-483.
- [10] 牟国俊, 赵斌. 纳米核壳式铜-锡双金属粉的制备及性能研究[J]. 无机化学学报, 2004, 20(9): 1055-1060.
- [11] 刘志杰, 赵斌, 张宗涛, 等. 超细核壳铜-银双金属粉末的抗氧化性能研究[J]. 无机化学学报, 1997, 13(1): 32-37.
- [12] 张小川, 王德平, 姚爱华, 等. $\text{Mn}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{MgAl-LDHs}$ 复合材料的磁性能和磁热效应[J]. 无机材料学报, 2008, 23(4): 677-682.
- [13] Bayal N, Jeevanandam P. Synthesis of CuO@NiO core-shell nanoparticles by homogeneous precipitation method[J]. J Alloy Compd, 2012, 537: 232-241.
- [14] Haq I, Akhtar K. Preparation and properties of uniform coated inorganic colloidal particles. 11. nickel and its compounds on manganese compounds[J]. Chem Mater, 1997, 9(12): 2659-2665.
- [15] Liu J, You D, Yu M, et al. Preparation and characterization of hollow glass microspheres-cobalt ferrite core-shell particles based on homogeneous coprecipitation[J]. Mater Lett, 2011,

- 65(5):929-932.
- [16] Xie C N, Yang Z M. Synthesis and characterization of mono-dispersed $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Er}^{3+}$ -coated SiO_2 nanoparticles by co-precipitation process[J]. J Nanopart Res, 2011, 13(1): 347-354.
- [17] Zhang S, Wang S, Li S. Bonding $\text{MnO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ shell-core nanostructures to catalyze H_2O_2 degrading organic dyes[J]. J Nanosci Nanotechnol, 2010, 10(9): 5612-5617.
- [18] Chen J, Qian Y, Wei X. Comparison of magnetic-manometer titanium dioxide/ferriferous oxide ($\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$) composite photocatalyst prepared by acidsol and homogeneous precipitation methods[J]. J Mater Sci, 2010, 45(22): 6018-6024.
- [19] He Q, Zhang Z, Xiong J, et al. A novel biomaterial- $\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{TiO}_2$ core-shell nano particle with magnetic performance and high visible light photoeatalytic activity[J]. Opt Mater, 2008, 31(2): 380-384.
- [20] Morimoto H, Minato M, Nakagawa T, et al. X-ray imaging of newly-developed gadolinium compound/silica core-shell particles[J]. J Sol-Gel Sci Technol, 2011, 59(3): 650-657.
- [21] 林明桂, 房克功, 李德宝, 等. Cu-Fe 基催化剂上 CO 加氢反应过程中物相的转化行为[J]. 催化学报, 2008, 29(6): 559-565.
- [22] 蒋中山, 黄传峰, 李慧慧, 等. 多功能负载型 $\alpha\text{-FeOOH}$ 催化剂在煤-油共炼中的应用[J]. 石油学报(石油加工), 2017(1): 144-149.
- [23] Zhang X, Wang B, Xu X. Synthesis and magnetic properties of Cu-coated Fe composite nanoparticles[J]. Appl Surf Sci, 2010, 256(13): 4109-4113.
- [24] Cao J, Xu R, Tang H, et al. Synthesis of monodispersed CMC-stabilized Fe-Cu bimetal nanoparticles for in situ reductive dechlorination of 1,2,4-trichlorobenzene[J]. Sci Total Environ, 2011, 409(11): 2336-2341.
- [25] Yelsukova A, Li Z A, Acet M, et al. Segregation in metastable Fe-Cu nanoparticles[J]. J Phys: Conference Series, 2010, 200(7): 072109.
- [26] Li S K, Huang F Z, Wang Y, et al. Magnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}@\text{Cu}_2\text{O}$ composites with bean-like core/shell nanostructures: synthesis, properties and application in recyclable photocatalytic degradation of dye pollutants[J]. J Mater Chem, 2011, 21(20): 7459-7466.
- [27] Jian G, Liu Y, He X, et al. Click chemistry: a new facile and efficient strategy for the preparation of Fe_3O_4 nanoparticles covalently functionalized with IDA-Cu and their application in the depletion of abundant protein in blood samples[J]. Nanoscale, 2012, 4(20): 6336-6342.
- [28] Ocana M, Morales M P, Serna C J. Homogeneous precipitation of uniform $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ particles from iron salts solutions in the presence of urea[J]. J Colloid Interface Sci, 1999, 212(2): 317-323.
- [29] Morales M P, González-Carreño T, Serna C J. The formation of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ monodispersed particles in solution[J]. J Mater Res, 1992, 7(9): 2538-2545.
- [30] Jiu H, Sun Y, Li Z, et al. Fabrication of $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ and CuO particles: from spindle to nanorod, nanoribbon and hollow structure[J]. Micro Nano Lett, 2011, 6(8): 639-642.
- [31] 鞠剑峰, 施新宇, 吴东辉. 乙醇/水混合溶剂热法制备不同形貌的 CuO 晶体[J]. 人工晶体学报, 2010, 39(3): 776-779.
- [32] Zhu J, Bi H, Wang Y, et al. CuO nanocrystals with controllable shapes grown from solution without any surfactants[J]. Mater Chem Phys, 2008, 109(1): 34-38.
- [33] 朱俊武, 张维光, 王恒志, 等. 纳米 CuO 的形貌控制合成及其性能研究[J]. 无机化学学报, 2004, 20(7): 863-867.
- [34] 邹菁, 黄蕾, 袁军倩, 等. 纺锤状 CuO 纳米晶制备及催化性能的研究[J]. 武汉理工大学学报, 2010, 32(13): 26-33.
- [35] 范建凤, 李丽青, 黄玉峰, 等. 片层纺锤形纳米 CuO 的制备及性能研究[J]. 电化学, 2011, 17(2): 186-189.
- [36] Wu R, Ma Z, Gu Z, et al. Preparation and characterization of CuO nanoparticles with different morphology through a simple quick-precipitation method in DMAC-water mixed solvent[J]. J Alloy Compd, 2010, 504(1): 45-49.
- [37] Zhang X, Wang G, Liu X, et al. Different CuO nanostructures: synthesis, characterization, and applications for glucose sensors[J]. J Phys Chem C, 2008, 112(43): 16845-16849.

收稿日期: 2017-05-18

修稿日期: 2017-07-14

(上接第 155 页)

断裂伸率先增大后减小, 最大为 413%; R 值相同时, 硬段含量越高, 合成的 TPU 拉伸强度越大, 由 23.8MPa 增至 29.7MPa, 断裂伸长率呈减小趋势, 由 477% 减小至 378%。

(3) 3 种软段合成的 TPU 材料 T_g 由高到低顺序为 $\text{PNA} > \text{PCL} > \text{PTMG}$, PCL 为软段合成的 TPU 材料 T_g 为 -9.39°C ; 随着 TPU 材料 R 值由 0.99 增大至 1.05, T_g 逐渐升高, 材料内部的微相分离程度增大, 性能更佳。

参考文献

- [1] 艾青松, 常浩, 方心灵, 等. 热塑性聚氨酯弹性体的合成及其性

能表征[J]. 中国材料科技与设备, 2014(6): 11-14.

- [2] 韩海军, 丁雪佳, 张丽娟, 等. 热塑性聚氨酯弹性体力学性能和流变性能的研究[J]. 塑料工业, 2010, 38(s2): 109-112.
- [3] 李东红, 白静静, 李振中. 软段对热塑性聚氨酯弹性体结构及性能的影响[J]. 山西化工, 2014, 34(1): 10-12.
- [4] 李宗景, 易玉华. 软段结构对 MDI 型 TPU 力学性能和动态黏弹性能的影响[J]. 聚氨酯工业, 2016, 31(4): 6-8.
- [5] 陆波, 张文婧, 李鹏. 聚醚/聚酯型热塑性聚氨酯弹性体的合成研究[J]. 辽宁化工, 2013, 42(9): 1031-1033.
- [6] 张敏, 夏青, 王昊, 等. 聚醚型与聚酯型聚氨酯弹性体的性能研究[J]. 塑料工业, 2013, 41(2): 87-89.
- [7] 刘听, 马猛, 罗晓, 等. 聚己内酯二醇及其聚氨酯弹性体的合成和性能研究[J]. 聚氨酯工业, 2015, 30(5): 10-13.

收稿日期: 2017-07-19

修稿日期: 2018-06-11