

文章编号: 1000-324X(2008)02-0403-05

氧化亚铜 / 碳纳米管超细复合球的合成及性能研究

潘伟英, 陈小华, 许龙山
(湖南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410082)

摘 要: 采用溶液法原位制备了氧化亚铜 / 多壁碳纳米管 ($\text{Cu}_2\text{O}/\text{MWNTs}$) 超细复合球. 通过扫描隧道显微镜 (SEM)、透射电子显微镜 (TEM)、X 射线衍射仪 (XRD)、紫外 - 可见分光光度计 (UV-vis) 和差热分析 (DSC) 等手段对产品进行了形貌分析和性能检测. 结果表明: 碳纳米管均匀嵌镶在 Cu_2O 球中; 相比于同粒径纯 Cu_2O 球, 复合球的特征吸收峰发生蓝移, 复合球使高氯酸铵 (AP) 的高温分解温度进一步降低了 11.5°C . 另外, 对复合球的形貌影响因素及生长机理进行了探讨, 发现明胶是复合物成球的关键, 而聚乙二醇影响复合球粒径的均匀性.

关 键 词: 氧化亚铜; 碳纳米管; 复合球; 催化性能

中图分类号: O614 **文献标识码:** A

Synthesis and Properties of Cuprous Oxide/ Carbon Nanotubes Composite Superfine Spheres

PAN Wei-Ying, CHEN Xiao-Hua, XU Long-Shan

(College of Materials Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China)

Abstract: Cuprous oxide/ carbon nanotubes ($\text{Cu}_2\text{O}/\text{MWNTs}$) composite superfine spheres were fabricated *in situ* by solution method. The products were characterized *via* scanning electron microscope (SEM), transmission electron microscope (TEM), X-ray diffraction pattern (XRD), UV-vis absorption spectrum and differential scanning calorimetry (DSC). The results show that the MWNTs are embedded in cuprous oxide spheres homogeneously. Compared with pure Cu_2O particle, the absorption peak of composite spheres has a tendency of blue shift, and the temperature of high temperature decomposition of ammonium perchlorate (AP) is further decreased by 11.5°C when composite spheres act as the catalyst. In addition, the main influence on morphology and the formation mechanism of composite spheres are investigated. Results suggest that the gelatin play a key role in forming spheres and polyethylene glycol have great impact on the uniformity of spheres size.

Key words: cuprous oxide; carbon nanotubes; composite spheres; catalytic performance

1 引言

氧化亚铜是一种具有特殊的光学和催化性能的金属氧化物半导体材料, 其禁带宽度约为 2.0eV , 是能被可见光激发的半导体材料^[1-3]. 最新研究表明, 在可见光的照射下 Cu_2O 能催化分解 H_2O 得到 H_2 和 O_2 ^[4], 在太阳能转换方面具有潜在的应用前景; 在光催化领域, 氧化亚铜可利用可见光降解有机污染物^[5]; 在热催化领域, 氧化亚铜可作为改

善固体推进剂高氯酸铵 (AP) 燃烧性能的催化剂^[6]. 氧化亚铜无毒, 制备成本低, 近年来成为一个研究热点.

纳米复合材料不仅具有普通复合材料的基本性能, 而且还具备纳米材料的表面效应、量子尺寸效应, 从而产生许多其他特异性能. 因而, 科研工作者把各种性能优异的材料与氧化亚铜在纳米级复合来制备氧化亚铜纳米复合材料以期得到更好

收稿日期: 2007-04-17, 收到修改稿日期: 2007-06-18

基金项目: 国家自然科学基金 (50372020; 50772033)

作者简介: 潘伟英 (1983-), 女, 硕士研究生. E-mail: cspwy1983@126.com

通讯联系人: 陈小华, 教授. E-mail: hudacxh@sohu.com

的性能. 高强度低密度的碳纳米管拥有完美的几何结构和独特的电学、力学、光学性能, 在纳米复合材料领域展现出诱人的应用前景. 目前, 科学家已经制备出碳纳米管聚合物基、金属基、陶瓷基纳米复合材料, 很大程度上提高了基体材料的性能^[7-10]. 如果将碳纳米管与氧化亚铜复合, 利用碳纳米管具有中空管状结构、较大的比表面积、能传导电子、可吸附填充颗粒和化学稳定性高等特性^[11], 有望提高氧化亚铜的光学性能和催化活性. 但也正是由于比表面积大, 比表面能高, 范德华力使得碳纳米管很容易发生缠绕团聚, 很难在基体中均匀分散. 如何实现碳纳米管和氧化亚铜在纳米水平上均匀复合是科学家们面临的一个挑战. 目前已有研究者在这一领域展开了研究工作, 如 Yu 等采用多元醇法将纳米氧化亚铜颗粒稀疏地沉积在碳纳米管表面^[12], 虽然一定程度上实现了碳纳米管和氧化亚铜的结合, 但两者复合程度不高, 且没有检测相关性能.

本工作采用一种巧妙的方法同时解决碳纳米管的分散、碳纳米管与氧化亚铜牢固复合这两个问题, 在分子水平上制备出氧化亚铜 / 碳纳米管超细复合球, 并在此基础上检测了光学性能和热催化性能.

2 实验

2.1 样品制备

将 0.6g MWNTs(多壁、混酸纯化) 和 1g 明胶(分析纯) 添加到 50mL 的去离子水中, 置于 50°C 水浴锅使之完全热溶后, 超声分散 30min 制得均匀分散的 MWNTs/ 明胶溶液 A. 将 100mL 0.2mol/L 硫酸铜溶液、100mL 0.1mol/L 葡萄糖溶液、6mL 0.04g/mL 聚乙二醇和溶液 A 均匀混合为溶液 B, 再将溶液 B 置于 70°C 水浴锅中. 配置 60mL 5mol/L NaOH 溶液, 将其缓慢滴入 70°C 溶液 B 中并不断搅拌. 30min 后反应完成, 利用离心机 (6000r/min) 洗涤分离出沉淀物, 将沉淀物在 80°C 真空干燥箱中干燥 12h, 制得 Cu₂O/MWNTs 复合球粉末. 纯 Cu₂O 微球制备方法与 Cu₂O/MWNTs 复合球制备方法相同, 区别在于前者制备过程中不添加 MWNTs.

2.2 样品表征和性能测试

采用 JSM-6700 F 型扫描电子显微镜 (SEM) 和 JEM-3010 超高分辨率透射电镜 (TEM) 对复合球的形貌进行表征; 采用 SIEMENS D5000 型 X 射线粉末衍射仪对样品进行物相分析; 采用北京普析通用仪器公司 TU1901 型紫外 - 可见分光光度计进行 UV-vis 分析, 扫描范围为 190~900nm; 采用德国耐驰 STA449C 型差热 - 热重分析仪对 AP 的热分解特性进行 TG-DSC 分析, 测试复合球的热催化性

能 (升温速度为 10°C·min⁻¹, 氮气气氛, 样品量重为 1mg), AP 的平均粒径约 100μm, 与催化剂以 98:2 的质量比固相研磨混合后装在常压开口铝坩埚内.

3 结果和讨论

3.1 Cu₂O/MWNTs 超细复合球结构分析

图 1(a)、(b) 和 (c) 分别是经葡萄糖还原后得到的 Cu₂O/MWNTs 超细复合物的 SEM 和 TEM 照片. 图 1(a) 表明, 实验得到的 Cu₂O/MWNTs 超细复合物均为规则的球形, 颗粒无团聚, 大小均匀, 粒径介于几百个 nm 到 1μm 之间. 与图 1(d) 所示的纯 Cu₂O 微球相比, 复合球表面附着一些毛刺状物质. 将单个复合球放大, 如图 1(b) 所示, 可以看到毛刺状物质为碳纳米管, 且整个复合球表面都埋嵌着纵横错杂的碳纳米管网络. 图 1(c) 的 TEM 照片表明, 有些碳纳米管一端埋嵌于复合球内部, 另一端露在球体外.

3.2 Cu₂O/MWNTs 超细复合球相分析

图 2 为实验制备的复合球粉末的 X 射线衍射图谱 (XRD), 其中 25.80° 是碳纳米管的石墨特征衍射峰, 而 29.71°、36.58°、42.50°、61.66°、73.90°、77.72° 分别对应于氧化亚铜的 (110)、(111)、(200)、(220)、(311)、(222) 晶面, 与标准衍射卡 (JCPDS file No.05-0667) 相对应^[13]. 图 2 中没有出现铜峰, 这是因为葡萄糖是比较弱的还原剂. 总之, 复合球 X 射线衍射结果证明实验产物中只含有氧化亚铜和碳纳米管.

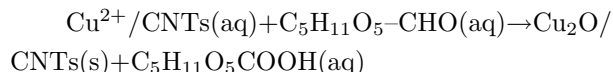
3.3 表面活性剂对 Cu₂O/MWNTs 超细复合球的形貌影响

实验发现, 在不加表面活性剂的情况下, 产物氧化亚铜以枝晶状生长, 颗粒相互连接形成大的块体, 如图 3(a) 所示. 当只加明胶不加聚乙二醇时, 复合物为较好的球形颗粒, 但大小极不均匀, 分布于 100nm 到几个微米之间, 且出现团聚现象, 如图 3(b) 所示. 当只加聚乙二醇时, 得到的产物为八面体颗粒, 如图 3(c、d) 所示, 颗粒大小均匀, 边长在 1μm 左右, 分散良好无团聚. 根据以上实验结果可以得到如下结论: 明胶是氧化亚铜成球的原因, 聚乙二醇对维持复合球均匀粒度起到关键性作用.

3.4 Cu₂O/MWNTs 超细复合球生长机理研究

3.4.1 复合球的形成

Cu₂O / MWNTs 纳米复合球的生长类似于氧化亚铜的生长过程, 溶液中固相的形成包括形核和生长两个步骤. 在本实验中, 二价铜离子在 70°C 强碱性条件下被葡萄糖里的醛基还原为一价铜, 以氧化亚铜形式形核. 化学反应方程式如下:



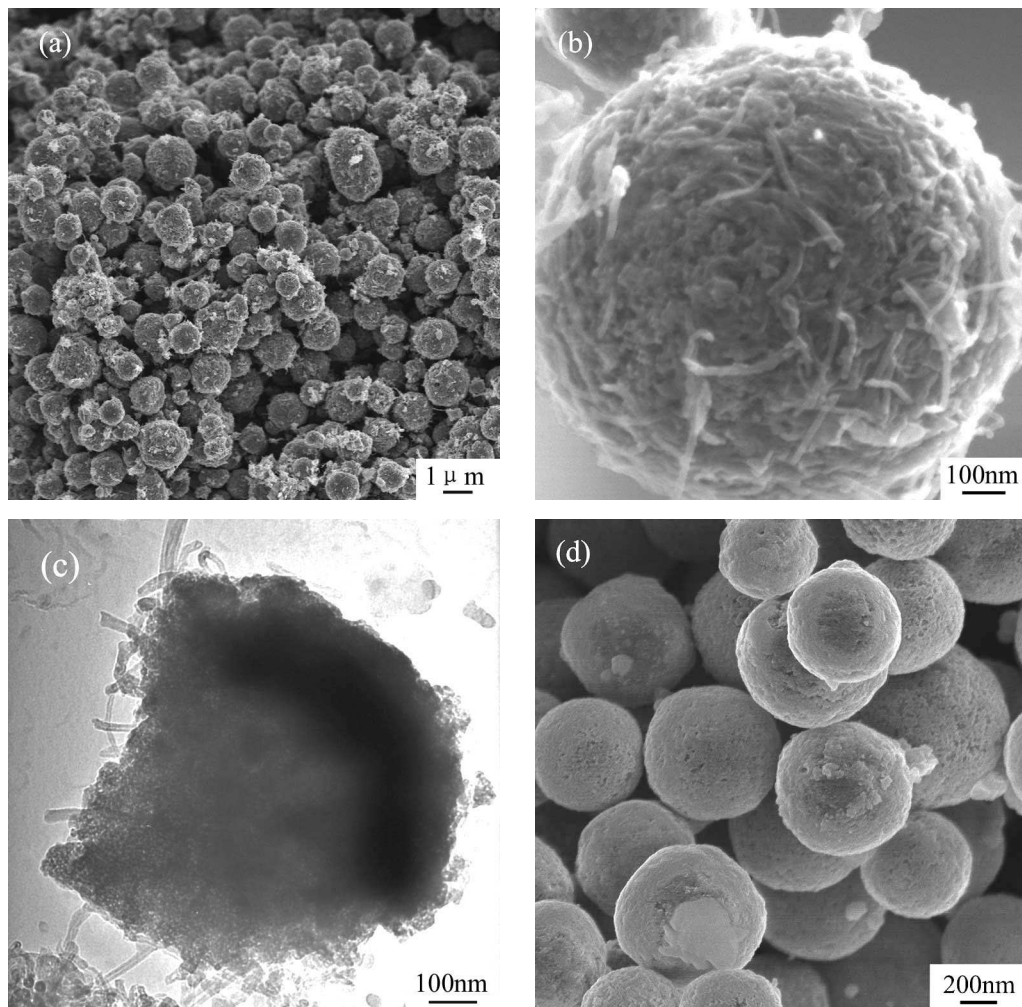


图 1 (a) 和 (b) 碳纳米管 / 氧化亚铜复合球 SEM 照片; (c) Cu₂O/MWNTs 复合球 TEM 照片; (d) 纯 Cu₂O 微球 SEM 照片

Fig. 1 (a, b) SEM image of Cu₂O/MWNTs composite spheres, (c) TEM image of Cu₂O/MWNTs composite spheres, (d) SEM image of Cu₂O spheres

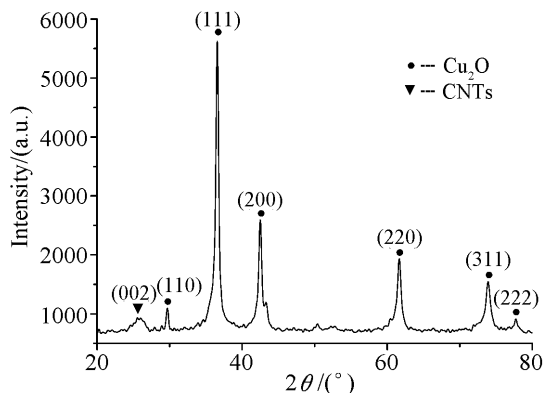


图 2 Cu₂O/MWNTs 复合球粉末 X 射线衍射图谱
Fig. 2 XRD pattern of Cu₂O/MWNTs composite spheres

随着反应的进行, 氧化亚铜微晶逐渐长大, 反应溶液依次呈现黑色、淡蓝、绿色、黄色, 最后变

为橙黄色. 利用该反应制备纳米复合球的优点在于反应物混合后并不直接反应, 从而保证了反应物均匀混合. 这样可以使氧化还原反应在均相体系中进行, 反应速度可控, 制备出粒度均匀分布、成球性良好的 Cu₂O/MWNTs 超细复合球.

3.4.2 碳纳米管与氧化亚铜复合原因初探

众所周知, 碳纳米管表面活性低, 难以在基体中均匀分散和牢固结合, 因而难以在复合材料中发挥其优势. 然而对图 1 的形貌分析可见, 实验很好地解决了上述两个问题, 碳纳米管都镶嵌在 Cu₂O/MWNTs 超细复合球表面或埋嵌于球内, 极少游离在外, 这与我们对碳纳米管进行明胶预处理是密不可分的. 明胶是一种由大量 -CO-NH-CHR- 的多肽链以立体交叉形式构成的高分子化合物, 它具有较长的分子链, 在溶液中易形成网状结构, 阻断流动液体的通路^[14], 因而碳纳米管能在其中保

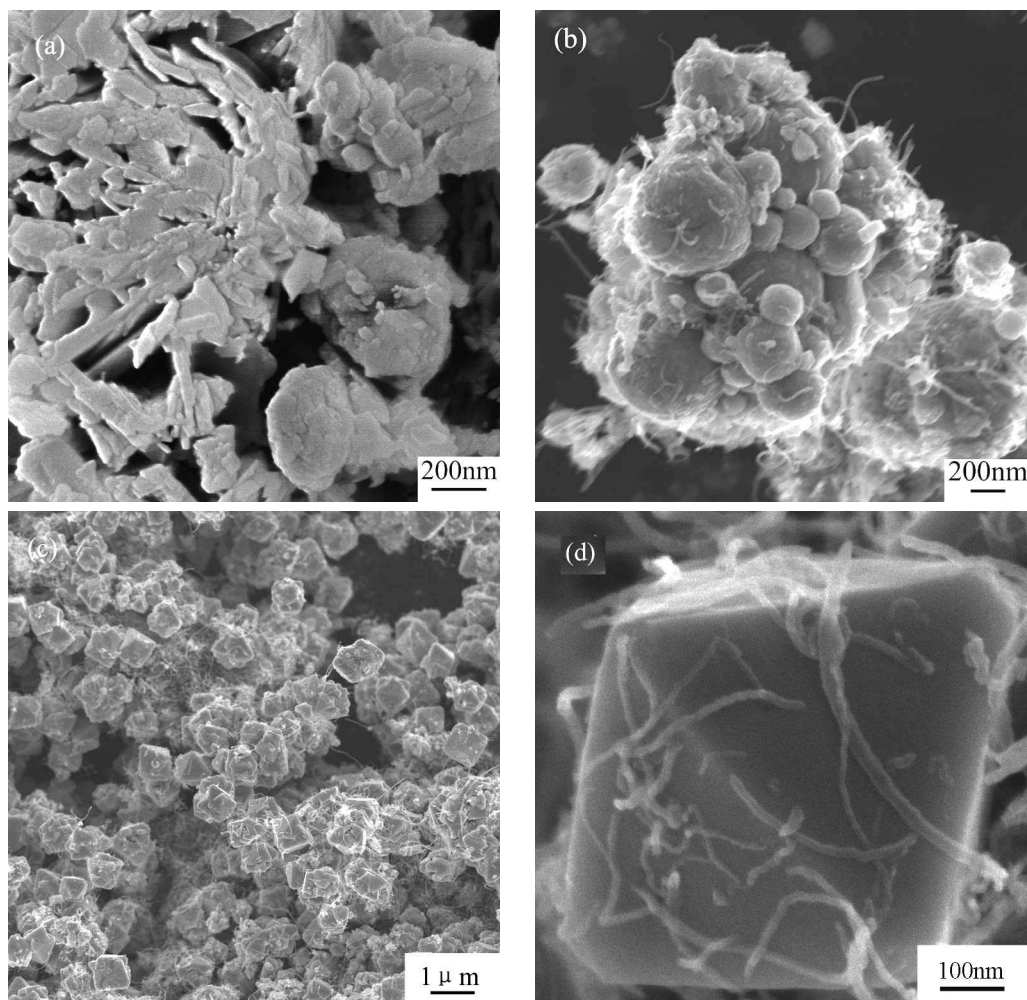


图3 SEM照片 (a) 未添加表面活性剂时 Cu_2O ; (b) 添加明胶时 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{MWNTs}$ 复合物;
(c, d) 添加聚乙二醇时 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{MWNTs}$ 复合物

Fig. 3 SEM images of Cu_2O without surfactant (a), $\text{Cu}_2\text{O}/\text{MWNTs}$ composite spheres with gelatin as surfactant (b) and with polyethylene glycol as surfactant (c, d)

持均匀分散而长时间不沉淀. 此外, 明胶大分子由于静电作用吸附在碳纳米管表面的同时, 其内部存在另外的一些基团将与铜离子发生络合, 即明胶在碳纳米管和铜离子之间起到桥梁作用. 如此, 铜离子在碳纳米管表面形核长大, 最终包覆碳纳米管形成纳米复合球沉淀下来.

3.5 复合球性能研究

3.5.1 紫外性能研究

图4为 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{MWNTs}$ 超细复合球与纯 Cu_2O 微球的紫外-可见吸收光谱图. 600~900nm之间的吸收峰因其波长较长不影响分析结果, 故不考虑. 由图可知, 在400~600nm之间, 复合球在475nm处有一明显 Cu_2O 吸收峰^[15], 相比于纯 Cu_2O 微球在536nm处的吸收峰蓝移了61nm. 在紫外区, 相比于纯 Cu_2O 微球, 复合球表现出对紫外光的强烈吸收, 且在269nm处有一碳纳米管的吸收峰^[16], 这从另一个角度证实了复合球中碳纳米管的存在.

颗粒粒径减小或内部空心都可以导致吸收谱线蓝移^[17]. 由于进行检测的两种样品均采用同一方法制得, 粒径分布一致, 所以复合球475nm处 Cu_2O 吸收峰蓝移应当归因于复合球的空心. 正是由于具有中空管状结构的碳纳米管良好埋嵌于复合球中, 使复合球有了空心效果, 从而导致其在吸收谱上表现出蓝移. 这反过来也证明了碳纳米管增加了复合球的比表面积.

3.5.2 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{MWNTs}$ 对AP热分解性能研究

$\text{Cu}_2\text{O}/\text{MWNTs}$ 复合球催化剂与AP混合物的热分解曲线(DSC)如图5所示. 由图可知, 纯AP的热分解分为低温分解(350°C以下)和高温分解(400~480°C之间). $\text{Cu}_2\text{O}/\text{MWNTs}$ 复合球催化剂的添加对AP的晶型转换(245°C左右)无明显影响, 对AP的热分解却有强烈的催化作用. 与纯AP相比, 纯氧化亚铜作为催化剂的样品b中AP的高温分解峰温度为331°C, 降低了106.5°C; 复合球作

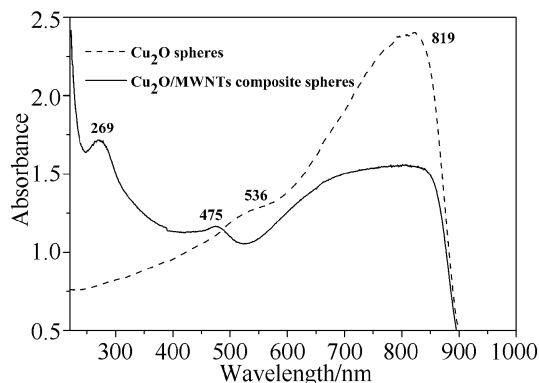


图4 样品的紫外可见吸收光谱图

Fig. 4 UV-vis spectra of Cu_2O spheres and $\text{Cu}_2\text{O}/\text{MWNTs}$ composite spheres

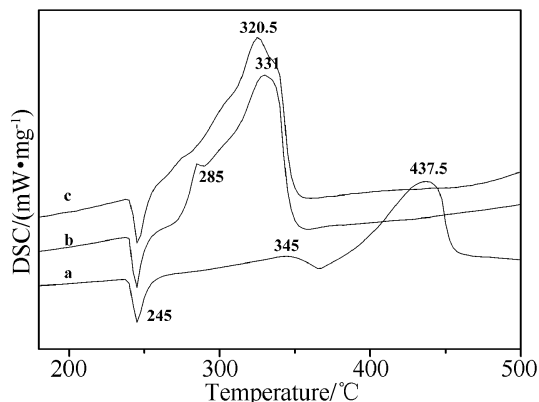


图5 样品 a, b, c 的 DSC 曲线

Fig. 5 DSC curves of different samples

(a) Pure AP; (b) Cu_2O spheres and AP; (c)

$\text{Cu}_2\text{O}/\text{MWNTs}$ composite spheres and AP

为催化剂的样品 c 中 AP 的高温分解峰温度为 320.5°C , 降低了 117°C . 可见复合球催化剂比纯的氧化亚铜微球对 AP 的高温分解具有更好的催化效果. 此外样品 b 的低温分解温度为 285°C , 较纯 AP 低温分解温度 345°C 降低了 60°C ; 而样品 c 高温分解峰与低温分解峰重合形成一尖峰, 即高温分解与低温分解同时进行, 表明复合球对 AP 具有强烈催化作用, 其催化效果优于纯氧化亚铜微球. 我们认为碳纳米管在其中起到了以下几点作用: 首先, 它具有纳米级管腔结构、粒径小而比表面积大, 将碳纳米管与氧化亚铜复合也就大大增加了 Cu_2O 微球的比表面积, 从而进一步提高了 Cu_2O 微球对 AP 的催化效率; 其次碳纳米管表面有很多催化活性点, 即这种具有微孔结构的碳纳米管对 AP 的热分解本身就有催化作用; 另外碳纳米管的管腔结构对 AP 热分解气体产物较强的吸附作用也增加了复合球的催化效果. 而且碳纳米管与氧化亚铜

在分子水平均匀复合强化了以上效果.

4 结论

1. 利用溶液法原位制备出 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{MWNTs}$ 超细复合球.

2. 实验发现明胶是复合物成球关键, 而聚乙二醇影响 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{MWNTs}$ 复合球的大小及均匀性.

3. 与纯 Cu_2O 球相比, 由于 CNTs 中空管状结构和大的比表面积, $\text{Cu}_2\text{O}/\text{MWNTs}$ 复合球的 UV-vis 吸收峰蓝移. 复合球与纯 Cu_2O 球均强烈催化 AP 分解, 分别使其高温分解温度降低了 117 和 106.5°C , 前者比后者降低了 11.5°C .

参考文献

- [1] Shen M Y, Yokouchi T, Koyama S, et al. *Phys. Rev. B*, 1997, **56** (20): 13066–13072.
- [2] Bohannan E W, Shumsky M G, Switzer J A. *Chem. Mater.*, 1999, **11** (9): 2289–2291.
- [3] Ivan Grozdanov. *Mater. Lett.*, 1994, **19** (5–6): 281–285.
- [4] Michikazu Hara, Takeshi Kondo, Mutsuko Komoda, et al. *Chem. Commun.*, 1998, (3): 357–358.
- [5] Jorge Ram í rez-Ortiz, Tetsuya Ogura, Jorge Medina-Valtierra, et al. *Appl. Surf. Sci.*, 2001, **174** (3–4): 177–184.
- [6] 朱俊武, 王艳萍, 张莉莉, 等. 材料科学与工程学报, 2006, **24** (2): 209–211.
- [7] Musa I, Baxendale M, Amaratunga, et al. *Synthetic Materials*, 1999, **102** (3): 1250–1252.
- [8] 许龙山, 陈小华, 陈传盛, 等 (XU Long-Shan, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2006, **21** (2): 309–314.
- [9] Dong S R, Tu J P, Zhang X B. *Mat. Sci. Eng. A*, 2001, **313** (1–2): 83–87.
- [10] Zhan G D, Joshua D Kuntz, Javier E, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **83** (6): 1228–1230.
- [11] Philippe S, Massimiliano C, Philippe K. *Applied Catalysis A: General*, 2003, **253** (2): 337–358.
- [12] Yu Y, Ma L L, Huang W Y, et al. *Carbon*, 2005, **43** (3): 670–673.
- [13] Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Diffraction Data File, No. 5-666, ICDD International Center for Diffraction Data (formerly JCPDS), Pennsylvania, USA, 1979.
- [14] 周涛, 岳军, 王越, 等. 化学物理学报, 2004, **17** (6): 729–734.
- [15] Choon H, Bernard N, Wai Y F. *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110** (42): 20801–20807.
- [16] 陈宪宏, 陈小金, 钟文斌, 等. 湖南大学学报, 2006, **33** (5): 87–90.
- [17] Lu C H, Qi L M, Yang J H, et al. *Advanced Materials*, 2005, **17** (21): 2562–2567.