

Cu₂O/累托石纳米复合材料的制备及XRD表征

李念¹, 彭梦², 李宛怡¹, 海婷婷¹, 李薇¹, 陈金毅^{1*}

(1. 武汉工程大学环境与城市建设学院, 湖北 武汉 430074;

2. 武汉工程大学化工与制药学院, 湖北 武汉 430074)

摘要:本文采用低温固相法,以CuCl、NaOH和经过不同预处理的累托石制备了Cu₂O/累托石纳米复合材料,并通过X射线衍射(XRD)分析,研究了实验条件对纳米氧化亚铜的合成及其与累托石复合过程的影响因素和作用机理。

关键词:Cu₂O;累托石;纳米复合材料;低温固相法

中图分类号:O614.121

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2010.01.025

0 引言

氧化亚铜(Cu₂O)是一种具有本征窄禁带宽度($E_g = 2.0 \text{ eV}$)的p-型半导体材料^[1],自被报道具有在可见光下光催化分解水制氢的性能以来,Cu₂O已被认为是最有应用潜力的可见光半导体光催化剂之一^[2,4]。但其价带、空穴的氧化能力不足、形貌和大小难以控制、负载和分离回收困难等问题一直制约着Cu₂O的应用研究。近期以累托石等粘土矿物为模板的纳米半导体复合材料的研究成为新的热点,已经分别对CdS/累托石^[5]、TiO₂/累托石^[6]等半导体光催化剂纳米复合材料的合成及光催化性能进行了研究。结果表明,累托石在调控纳米半导体催化剂的形貌、固载催化剂、提高催化剂的光催化性能等方面具有独特的优势。因此,累托石等粘土矿物材料为Cu₂O的循环利用、可控固定化、潜在应用的开发提供了可能。本文采用低温固相法,合成了纳米Cu₂O及Cu₂O/累托石纳米复合材料,并研究了实验条件、累托石的类型等因素对纳米Cu₂O的形貌的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与药品

钙基累托石取自湖北钟祥,经提纯处理、0.074 mm筛子筛分;十六烷基三甲基溴化铵(CTAB),分析纯,国药集团化学试剂有限公司;碳

酸钠(Na₂CO₃),分析纯,国药集团化学试剂有限公司;无水乙醇,天津市博迪化工有限公司;蒸馏水;氯化亚铜(CuCl),分析纯,国药集团化学试剂有限公司;氢氧化钠(NaOH),分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

超声波清洗仪,昆山市超声仪器有限公司,KQ-100DE型;高速离心机,德国SIGMA公司,3-30K型;真空干燥箱,上海精宏实验设备有限公司,DZF-6090型;X射线衍射仪,日本岛津公司, XD-3A型。

1.2 累托石的预处理

根据文献[7]报道方法制得钠化累托石、CTAB交联累托石、钠化交联累托石待用。

1.3 Cu₂O的制备

在红外灯的照射下,取0.8 g NaOH和0.5 g CuCl于玛瑙研钵中充分研磨20 min后,所得黄色产物依次经4 mol/L的NaOH和无水C₂H₅OH洗涤各三次,真空60℃得样品1,空气干燥得样品2。在红外灯的照射下,取1 mL H₂O于研钵中,再向玛瑙研钵中加入0.8 g NaOH和0.5 g CuCl充分研磨20 min后,所得黄色产物依次经4 mol/L的NaOH和无水C₂H₅OH洗涤各三次,真空60℃得样品3,放置一段时间得样品4。

1.4 复合材料的制备

在红外灯的照射下,取0.2 g不同种类累托石

收稿日期:2009-11-12

基金项目:国家自然科学基金项目(No. 50804035)、湖北省自然科学基金项目(No. 2008CDB375)、武汉市青年科技晨光计划项目(200950431194)、武汉工程大学青年基金项目(Q0806)、武汉工程大学第四届大学生校长基金项目提供资助。

作者简介:李念(1988-),女,湖北天门人。研究方向:纳米环境材料。*通信联系人。

按 1.3 中样品 3 的制备方法制备复合材料, 改变累托石的用量、加入水作溶剂重复以上实验。

2 结果与讨论

2.1 制备纳米 Cu_2O 的影响因素

2.1.1 干燥方式 图 1 是不同干燥方式制得的纳米 Cu_2O 的 XRD 图。由图可以看出, 两种方法制得的样品在 XRD 图谱中分别出现了位于 29.52° , 36.46° , 42.38° , 61.42° , 73.52° 和 29.56° , 36.4° , 42.26° , 61.5° , 73.52° 处的衍射峰, 这 5 个峰对应的晶面衍射峰 (110) (111) (200) (220) (311), 和标准谱库中 Cu_2O 的立方晶体谱图 (JCPDS No. 05-667) 相一致, 除此之外并没有其他的杂质峰出现。经谢乐公式计算得样品的粒径, A: 22.67 nm ; B: 22.88 nm 。结果表明, 干燥方式对 Cu_2O 纳米粒子的纯度、粒径没有明显的影响, 而相对室温干燥, 真空干燥条件稳定易控制, 干燥速度快, 有利于实验稳定高效的进行。

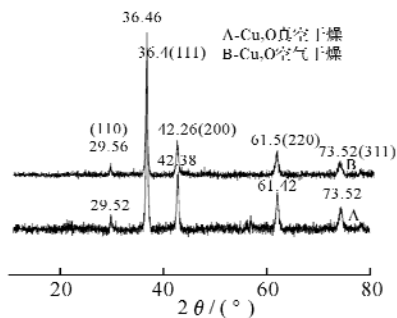


图 1 不同干燥方式所得纳米 Cu_2O 的 XRD 图

Fig. 1 The XRD patterns of Cu_2O dried by different methods.

2.1.2 溶剂 NaOH 和 CuCl 反应过程中, 反应体系会由干燥的粉末变成潮湿的糊状。研究表明, NaOH 和 CuCl 反应首先形成中间体, 随着反应的进行, 中间体脱水形成产物。研究表明, 结晶水对低热固相反应的影响非常大, 为了加快反应速度, 有时还需要特地注入少量水。在反应初期, 固相界面阻碍了反应物之间的扩散。当外界条件 (如提高反应温度、机械研磨等) 使接触面形成溶熔层后, 扩散阻力变小, 反应被引发。反应一旦被引发, 反应物中的结晶水会被释放出来, 并进一步作为微量溶剂在反应物表面形成溶熔层, 该溶熔层可促进反应进行^[8]。因此, 本试验通过调节反应体系中水的量来研究水对产物的形貌、粒径及产物的稳定性的影响。由图 2 可以看出, 在只有反应水和有少量外加水两种情况下, 均获得了较为纯净的 Cu_2O 产物。经谢乐公式计算得样品的粒径, A: 22.67 nm ; B: 25.14 nm , 表明水加速了产物的团聚, 所得产物的粒径较大。图 2C 是放置

1 个月后的有少量外加水制得的样品的 XRD 图谱, 与图 2B 比较, 均出现了对应 Cu_2O (110) (111) (200) (220) (311) 的衍射峰, 但是放置一段时间的样品的衍射图谱还有一个位于 38.8° 处对应 CuO (111) 晶面的衍射峰, 经谢乐公式计算得粒径: B: 25.14 nm ; C: 24.85 nm 。由此可见, 此方法制得的样品不稳定。结合干燥温度的影响, 确定实验条件为, 在红外灯的照射下, 0.8 g NaOH 和 0.5 g CuCl 于玛瑙研钵中充分研磨 20 min , 所得黄色产物依次经 1 mol/L 的 NaOH 和无水 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 洗涤各三次, 真空 60°C 干燥。

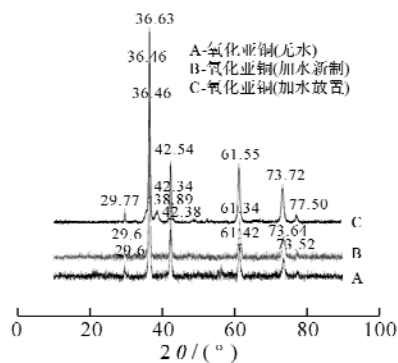


图 2 不同的添加溶剂及放置时间所得 Cu_2O 的 XRD 图

Fig. 2 The XRD patterns of Cu_2O prepared by different polymer additives for different standing time

2.2 累托石的预处理

不同预处理的累托石在层状结构、层间距、反应活性、阳离子吸附性、分散性等方面具有很大差异^[9]。这些性质对 Cu_2O 的生成, 复合材料的结合及其晶体结构形貌粒径产生不同的影响。在本试验中用不同预处理的累托石制备得到 4 种不同的复合材料。采用 X 射线衍射对累托石、 Cu_2O 的 4 种复合材料进行分析, 结果如图 3 所示。由图 3E 可见, 累托石纳米颗粒 XRD 谱图显示其特征峰位于 $16^\circ \sim 18^\circ$, $27^\circ \sim 29^\circ$, $34^\circ \sim 37^\circ$ 处。而复合材料 (图 3A—D) 位于 2θ 为 $16^\circ \sim 18^\circ$ 的累托石的特征峰消失, 在 2θ 为 $20^\circ \sim 22^\circ$ 出现了新的衍射峰。累托石结合 Cu_2O 之后, 这些 X 射线衍射峰的消失为 Cu_2O 和累托石的复合作用提供了依据。新的衍射峰的出现, 说明累托石与 Cu_2O 发生了相互作用。图 3A 中除了累托石的峰外, 还存在 2θ 为 29.8° , 36.6° , 42.6° , 61.6° , 73.7° 较强的衍射峰, 与 Cu_2O XRD 图 (图 1A) 对比, 可见复合后的 Cu_2O 的晶体结构并没有显著变化。从图中还可以看出, 从 A 到 D, 产物衍射峰的半高宽逐渐变大, 反映出对应的复合材料中 Cu_2O 的粒径逐渐变小; 除图 3A 之外, 图 3C、B 和 D 在 2θ 为 38.87° 出现对应 CuO 的 (111)

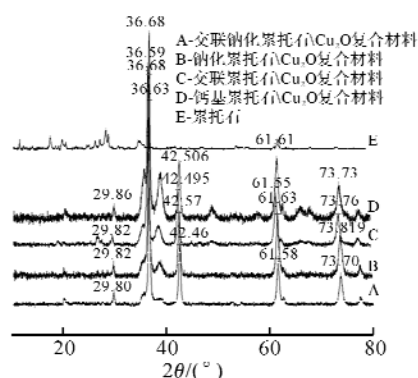


图 3 不同预处理的累托石制备复合材料的 XRD 图

Fig. 3 The XRD patterns of nanocomposites prepared by various REC

晶面的较明显的衍射峰,且其强度逐渐变大.由此可见,经钠化交联处理的累托石制得的复合材料 Cu₂O 粒径最小,纯度最高.

2.3 累托石的用量

本试验通过控制变量法,改变钠化交联累托石的加入量及反应体系的含水量来研究复合材料制备的最佳反应物的配比及试验条件.图 4A 和图 4B 分别是其他试验条件相同时,累托石的加入量分别是 0.2 g 和 0.6 g 所制得的复合材料的 XRD 图.从图可以看出,A、B 均出现了位于 27~29°处累托石的特征峰、29.80°、36.63°、42.56°、61.58°、73.70°处对应于 Cu₂O (110) (111) (200) (220) (311) 的衍射峰和 20~22°处由累托石和 Cu₂O 复合而引起的新的衍射峰.除此之外,B 中累托石的衍射峰相对于图 A 要明显,且在 38.87 处出现了对应 CuO (111) 晶面的衍射峰,这主要是由于累托石的加入量较多,使得 NaOH 和 CuCl 在研磨反应过程中扩散接触相对较少,固相反应扩散—反应—成核—生长过程进行较慢,部分已生成的 Cu₂O 或反应中间产物在此过程中被氧化.图 4C 是其他

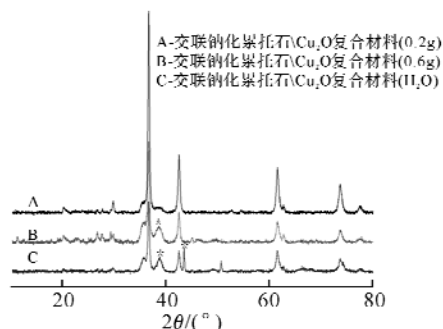


图 4 累托石的不同加入量及反应体系不同含水量制得的复合材料的 XRD 图

Fig. 4 The XRD patterns of nanocomposites prepared by different amount of REC and H₂O

反应条件和图 4A 相同时,通过外加水改变反应体系的反应环境,研究其对材料的影响.显然,图 4C 中出现了位于 38.98°、49.21°处对应于 CuO (111)、(202) 晶面的衍射峰,这表明反应体系自身的反应水有利于 Cu₂O 的生成,而在体系中外加水会使反应产生 CuO 和生成的 Cu₂O 被部分氧化.

3 结 语

将天然层状粘土矿物引入 Cu₂O 固相反应中,以累托石为模板,合成累托石/Cu₂O 纳米复合材料,并研究了 Cu₂O 最佳制备条件.不同预处理的累托石对纳米 Cu₂O 的形貌和粒径、复合材料的合成的影响以及复合材料合成的最优条件.结果表明:

a. 在制备条件相同的情况下,干燥方式(室温干燥和真空干燥)对 Cu₂O 纳米粒子的纯度、粒径没有明显的影响.真空干燥条件稳定易控制,干燥速度快,有利于实验稳定高效的进行.

b. Cu₂O 制备体系生成的水加快了反应速度,有利于 Cu₂O 的生成,而外加水使得 Cu₂O 易团聚,制得的 Cu₂O 粒径较大且不稳定,不宜长期放置.

c. 累托石与 Cu₂O 发生了相互作用而结合,且累托石不影响 Cu₂O 的晶体结构,而对其粒径大小有调控作用.钠化交联处理的累托石调控效果最为理想.

d. 固相反应要经历扩散—反应—成核—生长四个过程,累托石和其他反应物的用量比对反应过程有很大的影响. NaOH 和 CuCl 的加入量为 0.8 g 和 0.5 g,累托石的加入量为 0.2 g 时,Cu₂O 粒径最小,纯度较高.

参考文献:

- [1] 梁宇宁,黄智,覃思晗,等. Cu₂O 光催化降解水中对硝基苯酚的研究[J]. 环境污染治理技术与设备, 2003,4(10):36-39.
- [2] Yu Y, Ma L L, Huang W Y, et al. Coating MWNTs with Cu₂O of different morphology by a polyol process [J]. J Solid State Chem, 2005, 178: 1488-1494.
- [3] 黄智,张爱茜,韩朔睽,等. Cu₂O 光催化氧化降解对氯硝基苯[J]. 环境化学,2003,2(22):150-153.
- [4] 隆金桥,李远成,杨汉雁,等. Cu₂O 光催化降解苯酚 [J]. 化工设计, 2004, 14 (6): 42-44.
- [5] Xiao J R, Peng T Y, Ke D N, et al. Synthesis, characterization of CdS/rectorite nanocomposites and its photocatalytic activity [J]. Physics and Chemistry of Minerals. 2007,34(4): 275-285.

(下转第 110 页)

Research of application of the probability statistics in hand writing by pattern recognition system

XIONG Xiao-long¹, ZHONG Man-tian²

(1. School of Science, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China;

2. School of Luoding Polytechnic, Luoding 527200, China)

Abstract: The author of this article first introduced the pattern recognition and the writing by hand pattern recognition system related knowledge, then narrated the writing by hand pattern recognition system's structural design, realization and testing. This writing by hand pattern recognition system through the experiment is the feasible conclusion theoretically and practically.

Key words: probability statistics; writing by hand; pattern recognition

本文编辑:龚晓宁



(上接第 89 页)

[6] 张泽强,沈上越. 二氧化钛 累托石净水材料的制备及其净水性能评价[J]. 化工环保, 2005, 25(1): 59 - 61.

[7] 曲晶,韩丽. 累托石粘土改性试验研究及其进展[J]. 矿产保护与利用, 2004(1): 27 - 30.

[8] 唐新村,黄伯云,贺跃辉,等. 低热固相反应的反应机理研究:冷熔融机理和冷溶熔机理的模型. 无机化学学报, 2004, 20(7): 795 - 800.

[9] 陈静,龙光斗,艾春玲,等. 累托石插层改性纳米材料的制备及应用[J]. 应用化工, 2005, 34(12): 785 - 787.

Preparation and XRD characterization of Cu₂O/ REC nanocomposite

LI Nian¹, PENG Meng², LI Wan-yi¹, HAI Ting-ting¹, LI Wei¹, CHEN Jin-yi¹

(1. School of Environment and Civil Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China;

2. School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: Rectorie (REC) is a representative layered clay mineral which has important effects on regulating and controlling the synthesis of semiconductor photocatalytic nano materials. In this paper, the Cu₂O/ REC can be sonochemically prepared and synthesized with CuCl, NaOH and various REC via low-temperature solid state method. The experimental conditions, effect factors, and the mechanism of the preparation of Cu₂O and Cu₂O/ REC nanocomposite were studied by X-Ray diffractions.

Key words: Cu₂O; rectories; nanocomposite; low temperature solid state method

本文编辑:龚晓宁