离子液体中氧化铜纳米结构的合成*

王 莉 赵 斌 袁忠勇 张雪君 吴青端 常立县 郑文君**

(南开大学化学学院, 天津 300071)

摘要 以离子液体为介质, 采用一步低热固相化学反应制备出直径为 5 nm 的氧化铜纳米粒子和直径为 5~10 nm, 长度达 50~100 nm 的氧化铜纳米棒. 利用 XRD, TEM, HRTEM, SAED, XPS, EDS 以及 N_2-吸附/脱附等测试手段对其进行了表征. 实验结果表明: 体系中氢氧化钠和离子液体的加入量对产物形貌有着重要的影响. 同时讨论了氧化铜纳米结构的生长机理.

关键词 氧化铜 纳米结构 离子液体 低热固相化学反应

金属氧化物以其独特的性能在材料科学与物理方面有着重要的用途, 例如超导、铁电、磁性、气敏等. 纳米氧化铜作为其中一种重要的功能材料, 在高温超导、有机催化、传感器、锂离子电极材料等方面均具有广泛的应用前景[1], 例如最近氧化铜单晶纳米棒被成功用作锂离子正极材料, 并显示出高的电化学容量[2]. 另外, 高比表面积的纳米氧化铜因具有更为优异的性能, 使其合成与性质研究受到极大关注[1].

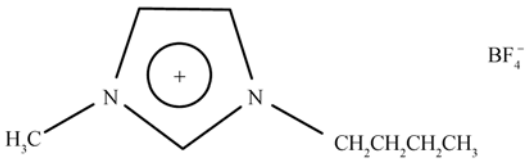
目前合成氧化铜薄膜、纳米管、纳米棒、纳米粒子的方法有模板法[1]、液相法[2]、声化学法[3]、醇盐法[4]、室温固相化学反应法[5]、聚乙二醇辅助的固相法[6]等. 其中低热固相化学反应法由于合成工艺简单、操作方便、能耗低、产率高等优点近年来日益受到重视并取得了广泛发展[5~8].

离子液体是指仅由离子组成并在较低温度下(小于 100℃) 呈液态的盐. 作为一种室温离子液体, 1-正丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐(简写为[BMIM][BF_4], 式 1)具有在空气和水中稳定、不挥发、弱配位等特点, 并且其正、负离子在合成中都可起到模板或电荷补充的作用. 特别是当离子液体作为反应介质时, 溶质是溶解在阴阳离子中, 反应是在完全区别于普通的有机溶剂或水的环境中进行, 因此有可能达到高选择性的目的. 基于以上优点, 离子液体作为一种绿色溶剂在有机合成例如Friedel-Crafts反应、Diels-Alder反应、金属催化不对称合成等领域中得到了广泛应用[9~11]. 相比于离子液体在有机合成方面的应用, 将离子液体应用于纳米材料的制备还处于起步阶段[12~14].

本文采用离子液体辅助下的一步低热固相化学反应合成了单晶氧化铜纳米粒子与纳米棒. 该方法无需其他有机溶剂或水, 不需要表面活性剂或模板, 并且反应在较低温度下进行, 具有设备简单、条件温和、能耗低、产率高等优点, 为其他纳米材料的制备

收稿日期: 2006-03-27; 接受日期: 2006-06-09
* 国家自然科学基金(批准号: 20273033, 20571044)和国家"973"计划(批准号: 2005CB623607)资助项目
** 联系人, E-mail: zhwj@nankai.edu.cn

提供了一种新思路.



式 1　[BMIM][BF_4]的化学结构

1　实验部分

1.1　试剂与仪器

所用试剂均为市售分析纯. X 射线粉末衍射谱(XRD)由 Rigaku D/max-2500 型 X 射线衍射仪测定(扫描电压为 50 kV, 扫描电流为 100 mA, 辐射源为 Cu 靶, λ = 1.54056 Å, 扫速 0.06°/s, 扫描范围为 5° ~ 60°); 透射电子显微镜照片(TEM), 高分辨透射电子显微镜照片(HRTEM)及选区电子衍射谱(SAED)由 FEI TECNAI G^2 20 S-TWIN 型高分辨透射电子显微镜测得(加速电压为 200 kV); X 射线光电子能谱(XPS)由 PHI5300 型 X 射线光电子能谱仪测得, 使用非单色 Mg Kα X 射线作为激发源; 能量散射 X 射线谱(EDS)由 Oxford INCA ENERGY 200 型 X 射线能谱仪测得; 低温(77 K)N_2-吸附/脱附等温线在 Quantachrome NOVA 2000e 型自动比表面和孔隙率测定仪上进行, 测试前将样品于 200℃下脱附 3 h.

1.2　氧化铜纳米粒子的制备

将 1.0 mmol $Cu(CH_3COO)_2·H_2O$ 在玛瑙研钵中研磨 20 min, 再加入 0.6 mL [BMIM][BF_4] 和 2.5 mmol NaOH, 将混合物充分研磨 1 h 后置于 50℃烘箱中加热 48 h 使反应进行完全. 用去离子水, 无水乙醇交替洗涤产物, 离心分离后于空气中自然干燥至恒重. 产率: 81%~84%.

1.3　氧化铜纳米棒的制备

体系中加入的 NaOH 的物质的量为 4.0 mmol, 其他条件与氧化铜纳米粒子的制备相同. 产率: 78%~81%.

2　结果与讨论

2.1　产物的 X 射线粉末衍射分析和形貌分析

图 1 为所得产物和市售氧化铜粉体的 X 射线粉末衍射图. 从图中可以看出, 产物的所有衍射峰均可标定为单斜晶系的 CuO, 空间群为 C2/c, 与标准图谱 JCPDS 45-0937 相吻合, 无任何杂质如 $Cu(OH)_2$ 的衍射峰出现. 将 X 射线衍射仪事先经 SiO_2 基标定并扣除仪器对峰宽的影响, 根据 Scherrer 公式计算得到氧化铜纳米粒子和纳米棒的晶粒尺寸分别为 6.8 和 10.4 nm.

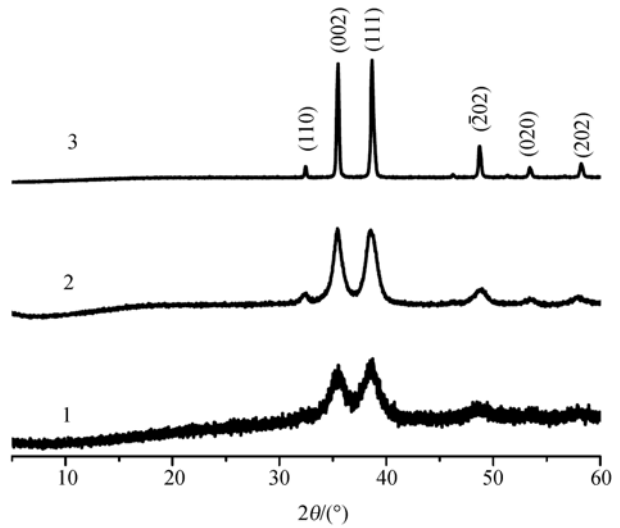


图 1　X 射线衍射图

1, 氧化铜纳米粒子; 2, 氧化铜纳米棒; 3, 市售氧化铜粉体

图 2 为所得氧化铜纳米棒的 TEM 照片. 从照片看出, 纳米棒的直径约为 5~10 nm, 长度可达 50~100 nm. 图 3(a)为氧化铜纳米棒的 HRTEM 照片, 图中高分辨晶格条纹像清晰地显示出衍射条纹间距为 2.54 Å, 与单斜晶系 CuO(002)晶面的晶面间距一致. CuO 纳米棒的选区电子衍射图(图 3(b))显示所得产物为单晶. 图 4(a)为所得氧化铜纳米粒子的 TEM 照片. 从照片看出, 纳米粒子分布均匀, 直径约为 5 nm. 图 4(b)为所得氧化铜纳米粒子的 HRTEM 照片, 晶格条纹显示出衍射条纹间距为 2.54 Å, 与单斜晶系 CuO 的(002)晶面的晶面间距一致.

2.2　产物的 X 射线光电子能谱和能量散射 X 射线分析

为了进一步确认产物的组成, 对样品进行了 X 射线光电子能谱测试. 图 5 是用 X 射线光电子能谱仪测得的氧化铜纳米棒表面的 Cu2p 和 O1s 分谱, 图中

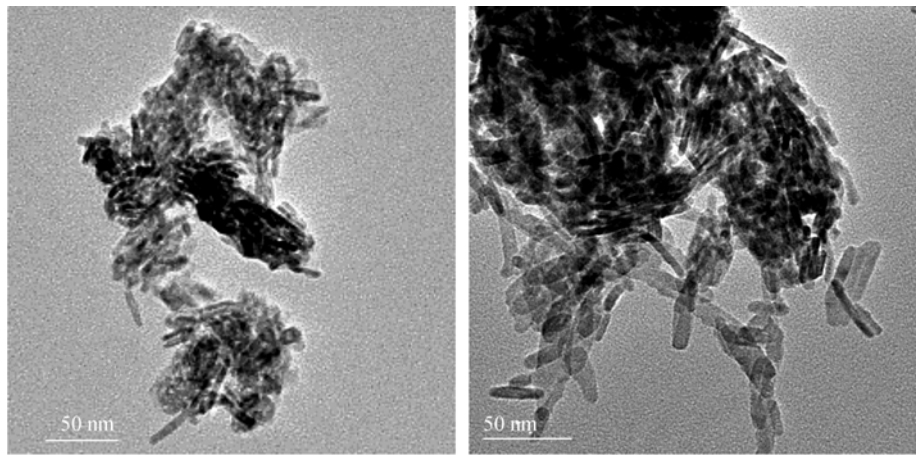


图 2 氧化铜纳米棒的 TEM 照片

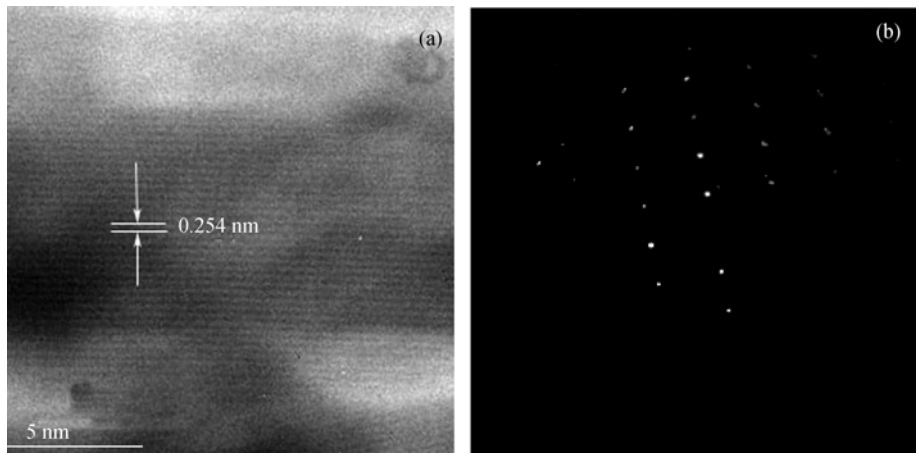


图 3

(a) 氧化铜纳米棒的 HRTEM 照片; (b) 氧化铜纳米棒的电子衍射图

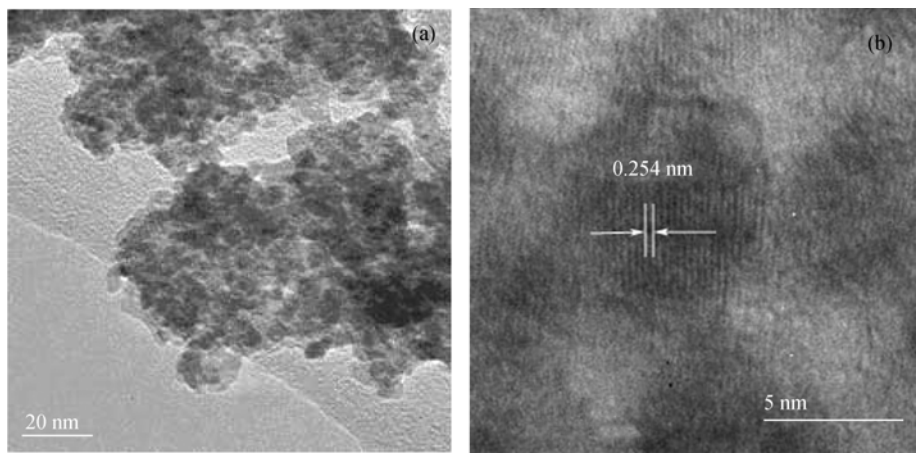


图 4

(a) 氧化铜纳米粒子的 TEM 照片; (b) 氧化铜纳米粒子的 HRTEM 照片

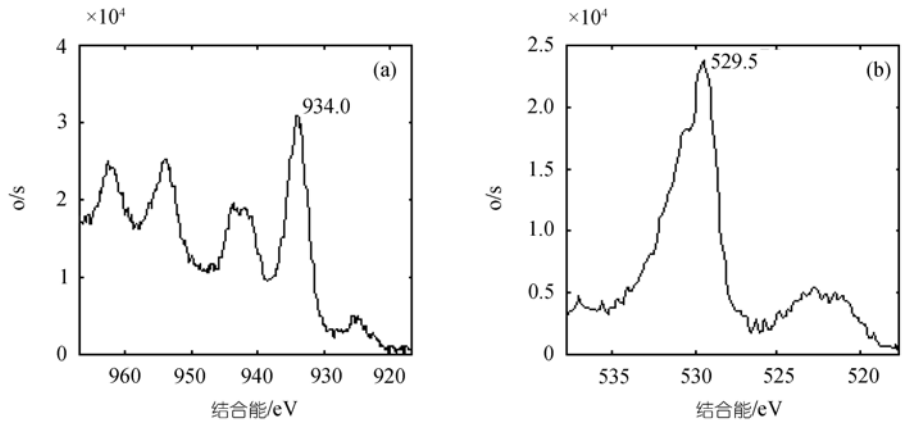


图 5　样品表面的 XPS 谱图 Cu2p(a)和 O1s(b)

所得结合能数据选用 C1s 的结合能 284.8 eV 作为参比. 从图 5(a)中可以看出, 在结合能为 934.0 eV 处有一强峰, 可归属为 Cu 的 2p 峰. 图 5(b)是 O 的 1s 峰. 从图中可以看出, O 的 1s 峰呈现不对称的峰形, 表明在产物表面有两种氧出现. 其中, 结合能为 529.5 eV 所对应的峰可归属为 CuO 中–2 价的氧, 而结合能为 531.2 eV 所对应的峰可归属为样品表面吸附的—OH 中的氧, 在图中没有其他杂质所含元素的峰出现, 表明产物为纯度较高的单斜晶系的 CuO. 根据这两个峰的积分面积和灵敏度因子可计算出铜和氧的原子比约为 1∶1. 图 6 为氧化铜纳米棒的能量散射 X 射线分析谱图, 图中仅出现了 Cu 和 O 原子的谱峰, 说明产物为纯净的 CuO. 进一步计算表明, 产物中 Cu 和 O 的原子个数比接近 1∶1, 与 CuO 化学计量比一致. 氧化铜纳米粒子的 XPS 和 EDS 谱图与氧化铜纳米棒的谱图相似.

2.3　产物的氮气吸附-脱附测试

图 7(a)和(b)分别为氧化铜纳米粒子和纳米棒的低温氮气吸附-脱附等温线. 从图中可看出, 氧化铜纳米粒子与纳米棒的吸附-脱附等温线在高分压段不重合, 均出现了明显的滞后环 [15], 这可能是由于氧化铜纳米粒子与纳米棒堆积形成的孔洞 [16]. 表 1 为所得产物与市售氧化铜粉末的BET比表面积和孔体积测试结果. 氧化铜纳米粒子的BET比表面积和孔体积分别为 88.04 m^2/g 和 0.19 cm^3/g, 大于氧化铜纳米棒的BET比表面积和孔体积(67.96 m^2/g 和 0.14 cm^3/g), 远远大于市售氧化铜粉末的BET比表面积(S_{BET} = 4.07 m^2/g)和孔体积(V_p = 0.01 cm^3/g).

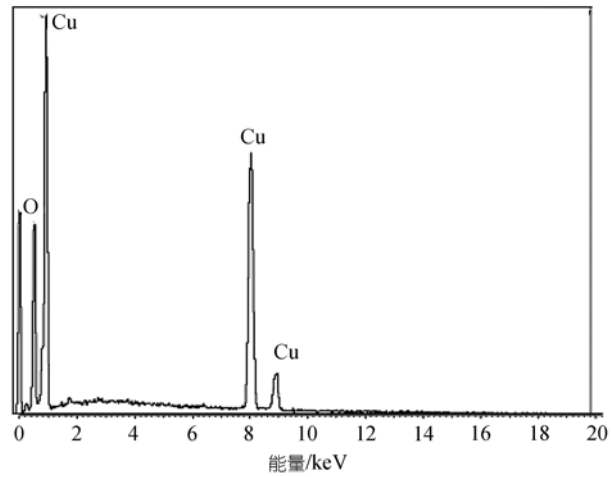


图 6　氧化铜纳米棒的 EDS 谱图

2.4　体系中加入的氢氧化钠的物质的量对产物形貌的影响

比较氧化铜纳米粒子与纳米棒的合成可知, 反应体系中加入的 NaOH 的物质的量对产物的形貌有重要的影响. 当离子液体的加入量为 0.6 mL 且其他条件保持不变, $Cu(CH_3COO)_2{\cdot}H_2O$ 与 NaOH 的物质的量之比为 1∶2.5 时, 产物的形貌为纳米粒子; 当 $Cu(CH_3COO)_2{\cdot}H_2O$ 与 NaOH 的物质的量之比为 1∶4 时, 产物的形貌为棒状; 然而过多加入 NaOH, 例如 $Cu(CH_3COO)_2{\cdot}H_2O$ 与 NaOH 的物质的量之比为 1∶6

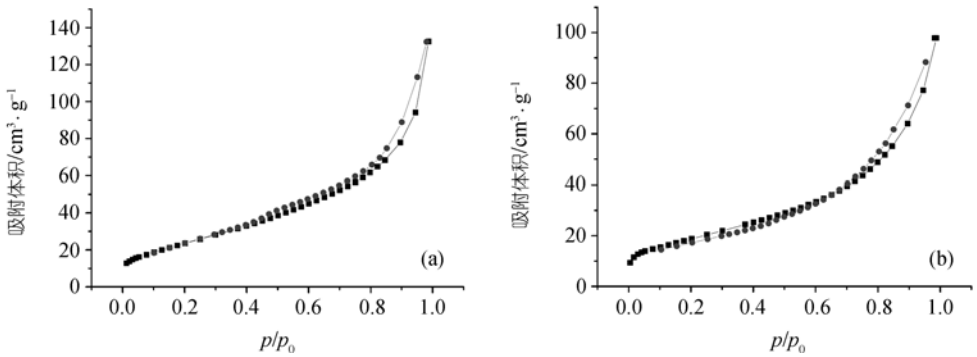


图 7 CuO 纳米粒子(a)和 CuO 纳米棒(b)的低温氮气吸附-脱附等温线

■, 吸附; ●, 脱附

时，会导致产物的团聚.

表 1 氧化铜纳米粒子和纳米棒与市售氧化铜粉体的比表面积和孔体积

	孔体积/$cm^3 \cdot g^{-1}$	BET 比表面积/$m^2 \cdot g^{-1}$
氧化铜纳米粒子	0.19	88.04
氧化铜纳米棒	0.14	67.96
市售氧化铜	0.01	4.07

2.5 体系中所加离子液体的体积对产物形貌的影响

离子液体的加入量对产物形貌也有着一定的影响. $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ 与 NaOH 的物质的量之比为 1∶4, 当体系中加入的离子液体的体积在 0.1~0.8 mL 之间时可得到氧化铜纳米棒; 当体系中加入的离子液体体积小于 0.1 mL 时, 只能得到团聚的氧化铜短棒状的粒子; 而当体系中加入的离子液体体积大于 0.8 mL 时则得到相互缠绕的纳米棒, 纳米棒的尺寸与图 2 中所讨论的氧化铜纳米棒结果一致(图 8(a)). $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ 与 NaOH 的物质的量之比为 1∶2.5, 体系中加入的离子液体的体积大于 0.2 mL 时, 可得到直径约为 5 nm 的氧化铜纳米粒子(图 8(b)), 而当体系中加入的离子液体的体积小于 0.2 mL 时, 得到团聚的氧化铜纳米粒子.

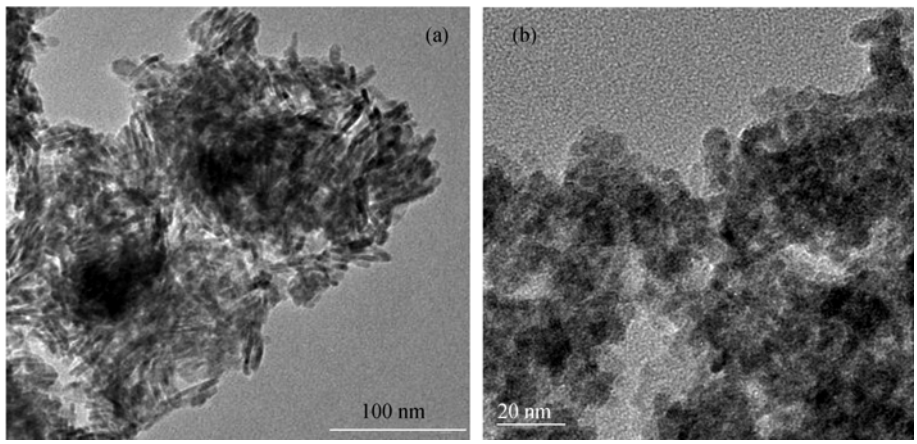


图 8

(a) 离子液体加入量为 1.5 mL 时 1.0 mmol $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ 和 4.0 mmol NaOH 固相反应产物的 TEM 照片; (b) 离子液体加入量为 1.5 mL 时 1.0 mmol $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ 和 2.5 mmol NaOH 固相反应产物的 TEM 照片

2.6　可能的生长机理

以上实验结果表明，体系中加入的氢氧化钠的物质的量与离子液体的体积是控制产物形貌的两个关键因素. 同时在实验过程中，很难观察到中间产物氢氧化铜的蓝色，醋酸铜和氢氧化钠在离子液体的存在下一经研磨立刻有棕黑色物质生成，可能是蓝色的氢氧化铜在高的碱度条件下迅速分解为更为稳定的CuO[17]. 综上所述，氧化铜纳米棒可能的生长机理为(图 9): (a)反应中生成的$Cu(OH)_2$与$[BMIM]^+$阳离子通过氢键相连，即$[BMIM]^+$中咪唑环 2 位的H原子与$Cu(OH)_2$ 中O—H上的O之间形成的氢键. (b)

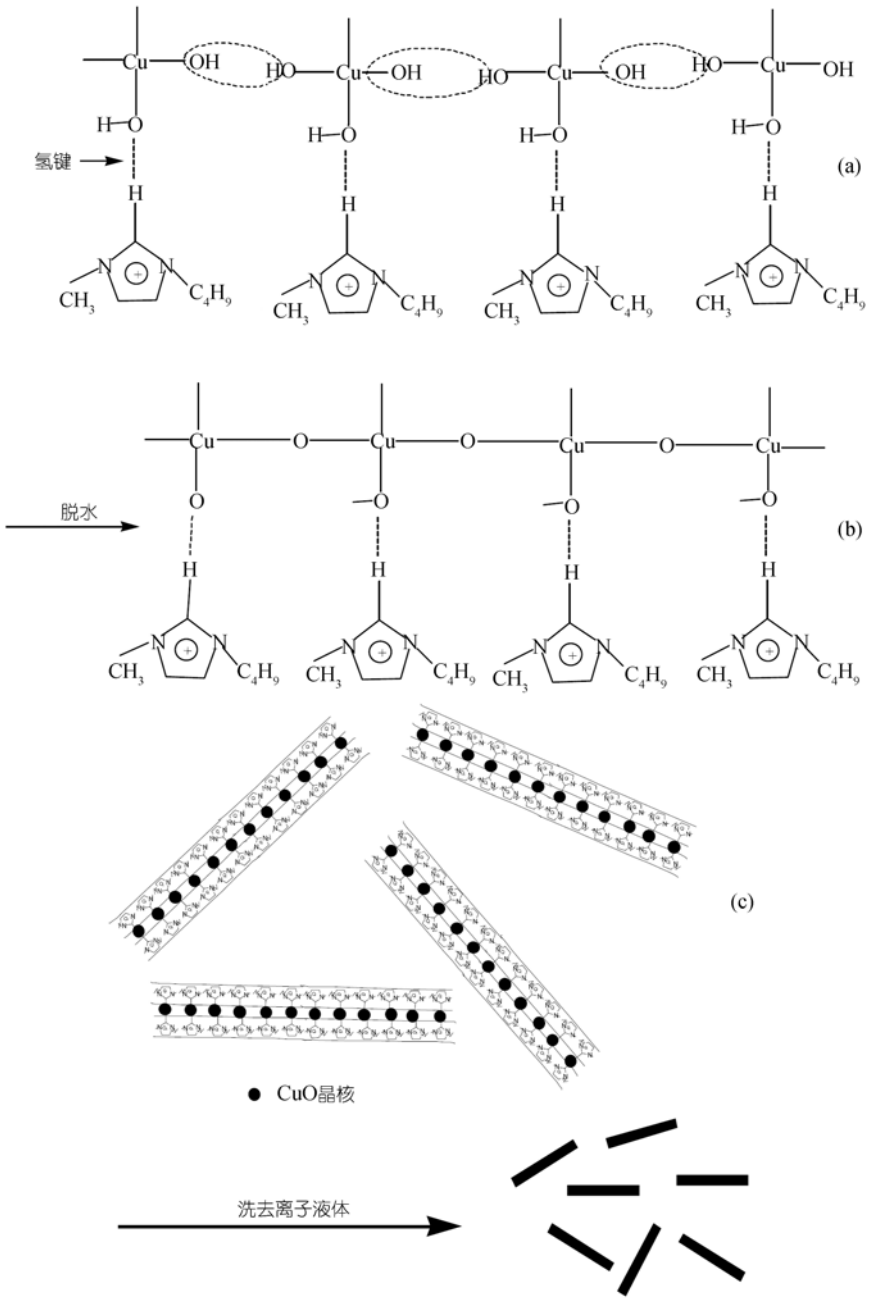


图 9　离子液体中氧化铜纳米棒的生长机理图示

$Cu(OH)_2$迅速进行分子间脱水[17], 转化为更为稳定的CuO. (c)由于$[BMIM]^+$阳离子依然通过咪唑环 2 位的H原子与生成的氧化铜中的O以氢键相连, 限制了氧化铜晶核在其他方向上的生长, 只能沿垂直于O—H—O氢键方向生长, 从而实现了氧化铜特定晶面的择优生长. 然而, 当反应速率相对较低时, 例如当$Cu(CH_3COO)_2{\cdot}H_2O$与NaOH的物质的量之比为 1∶2.5 时, 氧化铜晶核的取向生长无法体现, 因此只能得到氧化铜纳米粒子. 有关的详细机理有待进一步研究和讨论.

3 结论

本文以离子液体为介质, 采用简单的一步低热固相化学反应制备出直径约为 5 nm 的氧化铜纳米粒子和直径约为 5~10 nm, 长度达 50~100 nm 的纳米棒. 研究表明, 体系中所加入的氢氧化钠与离子液体的量是控制产物形貌的两个关键因素. 当$Cu(CH_3COO)_2{\cdot}H_2O$与 NaOH 的物质的量之比为 1∶4, 体系中加入的离子液体的体积在 0.1~0.8 mL 之间时可得到氧化铜纳米棒. 而$Cu(CH_3COO)_2{\cdot}H_2O$与 NaOH 的物质的量之比为 1∶2.5, 体系中加入的离子液体的体积大于 0.2 mL 时可得氧化铜纳米粒子. 离子液体与氢氧化铜晶体之间氢键的作用实现了氧化铜特定晶面的择优生长. 该方法可为其他纳米结构的制备提供新的思路. 进一步的研究正在继续中.

参 考 文 献

1 Malandrino G, Finocchiaro S T, Nigro R L, Bongiorno C, Spinells C, Fragalà I L. Free-standing copper(Ⅱ) oxide nanotube arrays through an MOCVD template. Chem Mater, 2004, 16(26): 5559—5561 [DOI]

2 Gao X P, Bao J L, Pan G L, Zhu H Y, Huang P X, Wu F, Song D Y. Preparation and electrochemical performance of polycrystalline and single crystalline CuO nanorods as anode materials for Li ions battery. J Phys Chem B, 2004, 108(18): 5547—5551 [DOI]

3 Vijaya Kumar R, Elgamiel R, Diamant Y, Gedanken A, Norwig J. Sonochemical preparation and characterization of nanocrystalline copper oxide embedded in poly(vinylalcohol) and its effect on crystal growth of copper oxide. Langmuir, 2001, 17(5): 1406—1410 [DOI]

4 Carnes C L, Stipp J, Klabunde K J, Bonevich J. Synthesis, characterization, and adsorption studies of nanocrystalline copper oxide and nickel oxide. Langmuir, 2002, 18(4): 1352—1359 [DOI]

5 贾殿赠, 俞建群, 夏熙. 一步室温固相化学反应法合成 CuO 纳米粉体. 科学通报, 1998, 43(2): 172—174

6 Wang W Z, Zhan Y J, Wang G H. One-step, solid-state reaction to the synthesis of copper oxide nanorods in the presence of a suitable surfactant. Chem Commun, 2001, (8): 727—728

7 Ye X R, Jia D Z, Yu J Q, Xin X Q, Xue Z L. One step solid-state reaction at ambient temperature —— A novel approach to nanocrystal synthesis. Adv Mater, 1999, 11(11): 941—942 [DOI]

8 王莉, 刘浪, 贾殿赠, 曹亚丽, 忻新泉. 金属配合物甘氨酸酮(Ⅱ)纳米棒的室温固相合成. 科学通报, 2005, 50(2): 127—129

9 Welton T. Room-temperature ionic liquids: Solvents for synthesis and catalysis. Chem Rev, 1999, 99(8): 2071—2083 [DOI]

10 Kumar A. Salt effects on Diels-Alder reaction kinetics. Chem Rev, 2001, 101(1): 1—19 [DOI]

11 Wasserscheid P, Keim W. Ionic liquids—New “solution” for transition metal catalysis. Angew Chem Int Ed, 2000, 39(21): 3772—3789 [DOI]

12 Wang Y, Yang H. Synthesis of CoPt nanorods in ionic liquids. J Am Chem Soc, 2005, 127(15): 5316—5317 [DOI]

13 Zhou Y, Antonietti M. Synthesis of very small TiO_2 nanocrystals in a room-temperature ionic liquid and their self-assembly toward mesoporous spherical aggregates. J Am Chem Soc, 2003, 125(49): 14960—14961 [DOI]

14 Nakshima T, Kimizuka N. Interfacial synthesis of hollow TiO_2 microspheres in ionic liquids. J Am Chem Soc, 2003, 125(21): 6386—6387 [DOI]

15 Kruk M, Jaroniec M. Gas adsorption characterization of ordered organic-inorganic nanocomposite materials. Chem Mater, 2001, 13(10): 3169—3183 [DOI]

16 Lyu Y Y, Yi S H, Shon J K, Chang S, Pu L S, Lee S Y, Yie J E, Char K, Stucky G D, Kim J M. Highly stable mesoporous metal oxides using nano-propping hybrid gemini surfactants. J Am Chem Soc, 2004, 126(8): 2310—2311 [DOI]

17 Cudennec Y, Lecerf A. The transformation of $Cu(OH)_2$ into CuO, revisited. Solid State Sci, 2003, 5(12-13): 1471—1474 [DOI]