

吸附法制备 CuO-Ag/SiO₂ 纳米复合物

邓 辉 蒋 新*

(浙江大学化学工程与生物工程学系, 杭州 310027)

摘要: 利用吸附法原位制备 CuO/SiO₂、CuO-Ag/SiO₂ 纳米复合物, 研究了不同吸附质体系中预负载的纳米 Ag 粒子对 CuO 的影响。结果表明: Ag 粒子对 CuO 的影响因吸附质的不同而不同。以 Cu(Ac)₂ 为吸附质, 纳米 Ag 几乎没有影响; 以 NaOH 为吸附质, 纳米 Ag 使得 CuO 的晶粒粒径增大。这一结果与铜物种对 Ag 晶粒粒径的影响规律完全不同。通过比较不同吸附质的吸附行为, Cu(OH)₂ 与硅胶表面的相互作用被认为是导致这一现象的原因。

关键词: 吸附相反应; CuO/SiO₂; CuO-Ag/SiO₂

中图分类号: TQ132.4+1; TB331

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2011)01-0119-06

Preparation of CuO-Ag/SiO₂ Nano-Composites via Adsorption Phase Reaction Technique

DENG Hui JIANG Xin*

(Department of Chemical and Biological Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: CuO/SiO₂, CuO-Ag/SiO₂ nanocomposites were *in-situ* synthesized via adsorption phase reaction technique. The influence of pre-doped nano-Ag on the preparation of CuO was discussed in different reaction systems. The results showed that the influence of Ag nanoparticles on the synthesis of CuO depended on the species of the adsorbent. Using Cu(Ac)₂ as adsorbent, nano Ag showed little effect on the synthesis of CuO, while using NaOH as adsorbent, nano Ag promoted the grain size of CuO. This was absolutely different from the influence of copper species on the grain size of Ag. Via comparing the adsorption behavior of different adsorbents, the interaction between Cu(OH)₂ and silica surface was considered to be responsible for this phenomena.

Key words: adsorption phase reaction technique; CuO/SiO₂; CuO-Ag/SiO₂

通过多年的研究, 吸附相反应技术在制备单一负载组分的过程规律已被认识的较为清楚^[1-2]。随着其应用领域的拓展, 尤其是应用于催化剂的制备后, 掌握多组分间相互作用规律的需求变得越来越迫切。在利用吸附层进行反应的过程中, 反应物的分配、吸附层的演变已使过程变得很复杂。在制备多元负载组分时, 同种或异种粒子之间、载体与粒子之间的多重相互作用使得吸附层中的反应过程更加复杂, 粒子之间的相互影响成为了粒子形貌的另一重要的调控手段^[3-5]。Ag 和 CuO 是催化剂的常

用组分^[6-9], 系统研究两组分在制备过程中的相互作用规律, 不仅是吸附相反应技术应用的拓展, 并且有可能拓展该类催化剂的应用范围。

在前期研究工作中^[10], 作者制备了低 Cu 含量的 CuO-Ag-SiO₂ 三元复合物。通过对比不同负载顺序和不同 Cu 含量条件下 Ag 晶粒粒径的变化规律研究了铜物种对于 Ag 晶粒粒径的影响。研究表明, 不论铜物种是先于还是后于 Ag 的负载, 铜物种均能抑制 Ag 晶粒的生长, 并且随着 Cu 含量的增加焙烧前后的 Ag 晶粒粒径均减小。载体表面粒子之间

收稿日期: 2010-06-07。收修改稿日期: 2010-09-08。

国家自然科学基金资助项目(No.20876137)。

*通讯联系人。E-mail: jiangx@zju.edu.cn

的影响是相互的,纳米 CuO 粒子也将受到 Ag 粒子的影响。作为补充和拓展,本文将重点讨论 Ag 对 CuO 的影响。前期工作中由于 Cu 含量较低,三元复合物的 XRD 图中并未出现 CuO 的标准衍射峰,不能通过拟合得到 CuO 的晶粒粒径。本文研究中作者增加了 Cu 含量,从吸附质在载体表面的吸附行为、复合粒子的形貌特征以及负载粒子的粒径等方面探讨了 Ag 对于纳米 CuO 的影响。

1 实验部分

1.1 制备方法

在含有少量水的乙醇溶液中,亲水性、大比面积的载体硅胶表面能吸附溶液中的水,形成富含水的吸附层,该吸附层具有成为载体表面原位制备纳米粒子的反应器的可能性。要控制反应主要在吸附层中进行,必须保证至少一种反应物在吸附层中的浓度足够高。反应时可以把这种反应物先加入体系中,使其富集在吸附层中。该反应物也常被称为吸附质,另一种反应物则常被称为反应质。在制备 CuO 时,反应物 $\text{Cu}(\text{Ac})_2$ 与 NaOH 均可作为吸附质,吸附质的不同必然影响着吸附过程与反应结晶过程,因而最终影响到纳米 CuO 的形貌特征。作者以不同的吸附质制备纳米 CuO 将制备过程分为两个

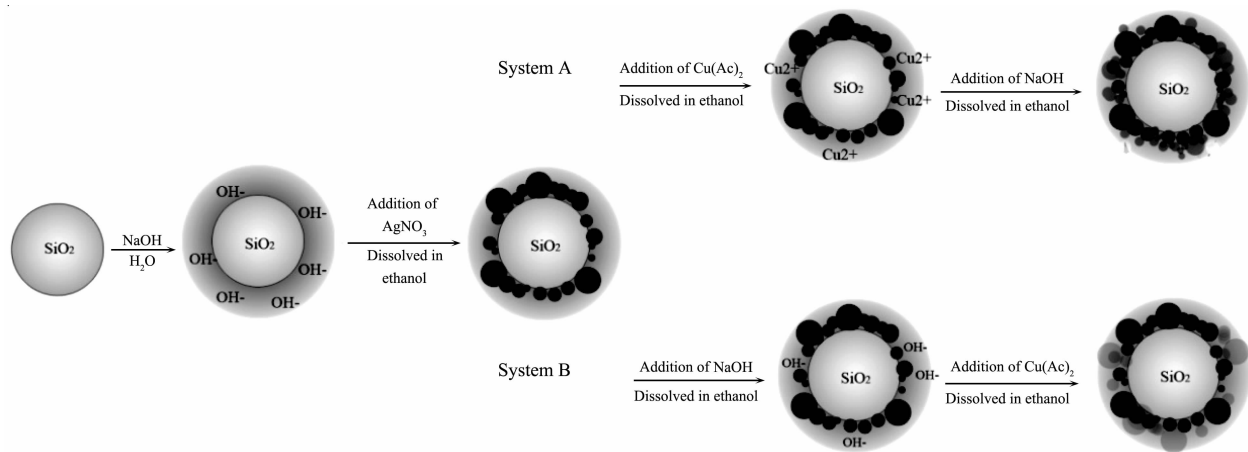
体系:以 $\text{Cu}(\text{Ac})_2$ 为吸附质的体系 A 和以 NaOH 为吸附质的体系 B。

1.1.1 CuO/SiO_2 的制备

将 200 mL 乙醇(预先通过分子筛脱水)置于三口烧瓶中,取 0.5 g、120 °C 烘干过的 SiO_2 与其在恒温水浴环境下充分搅拌。待 SiO_2 分散均匀,加入 1 mL H_2O 。硅胶表面形成均匀的吸附层时加入吸附质进行吸附(体系 A:0.3 g $\text{Cu}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 吸附时间为 3 h;体系 B:0.12 g NaOH,吸附时间为 12 h)。吸附平衡后滴加溶解有反应质的 50 mL 乙醇溶液(体系 A:0.12 g NaOH;体系 B:0.3 g $\text{Cu}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$),滴加速度为 $100 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1}$,反应 3 h,制备得到 $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{SiO}_2$ 。样品通过后续热处理(空气氛围,300 °C,3 h)即可得到 CuO/SiO_2 二元复合物(编号分别为 A2、B2)。

1.1.2 $\text{CuO-Ag}/\text{SiO}_2$ 的制备

制备过程如图 1 所示。首先参考文献^[2]的制备方法在硅胶表面引入纳米 Ag 粒子,然后通过吸附质(体系 A:0.3 g $\text{Cu}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$,吸附时间为 3 h;体系 B:0.12 g NaOH,吸附时间为 12 h)平衡吸附后滴加溶解有反应质的乙醇溶液(体系 A:0.12 g NaOH;体系 B:0.3 g $\text{Cu}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)的方法制备得到三元复合物(编号分别为 A3、B3)。



* Adsorption conditions: 25 °C, 0.5 g SiO_2 , 200 mL $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 1 mL H_2O

图 1 三元复合物制备过程

Fig.1 Preparation process of ternary composites

1.2 吸附滴定方法

从吸附过程中的反应体系直接取样,然后离心取上层清液 2 mL,使用滴定剂、指示剂进行滴定分析(表 1)。

1.3 实验试剂和分析仪器

实验试剂:二氧化硅(平均粒径 12 nm,比表面

积 $200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, Degussa 公司 AEROSIL200), 无水乙

表 1 吸附滴定的方法

Table 1 Titration method

Adsorbent	$\text{Cu}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	NaOH
Titrant	EDTA	HCl
Indicator	PAN	Methyl orange

醇(分析纯,上海试剂一厂),硝酸银(分析纯,上海化学试剂公司),醋酸铜(分析纯,温州市试剂化工厂),氢氧化钠(分析纯,杭州化学试剂有限公司),乙二醇四乙酸二钠(分析纯,天津顶福化工厂),PAN(分析纯,上海试剂一厂),盐酸(分析纯,杭州化学试剂有限公司),甲基橙(分析纯,杭州化学试剂有限公司)

分析仪器:TEM 用 JEM-200CX 透射电子显微镜,XRD 用 D/max-rA 转靶 X 射线多晶衍射仪

2 结果与讨论

2.1 吸附曲线的测定

在水-乙醇二元体系中,硅胶表面选择性吸附水形成一层富含水的吸附层,成为区别于乙醇体相的吸附相。吸附质能吸附在硅胶表面并逐渐富集于吸附相中。吸附层的厚度与水含量密切相关,因而吸附质的平衡吸附率也与随水含量变化而明显变化。前期研究中发现,当水的体积含量从 0% 增加到 2% 时, Cu²⁺ 的平衡吸附率由 15% 增至 58% (Cu²⁺ 的浓度为 7.5 mmol·L⁻¹), 而 OH⁻ 的平衡吸附率也由 11% 增至 63% (OH⁻ 的浓度为 15 mmol·L⁻¹)^[11]。当硅胶表面负载纳米 Ag 粒子后, 吸附质 (Cu²⁺ 或者 OH⁻) 的吸附能力可能因 Ag 粒子的存在而不同。

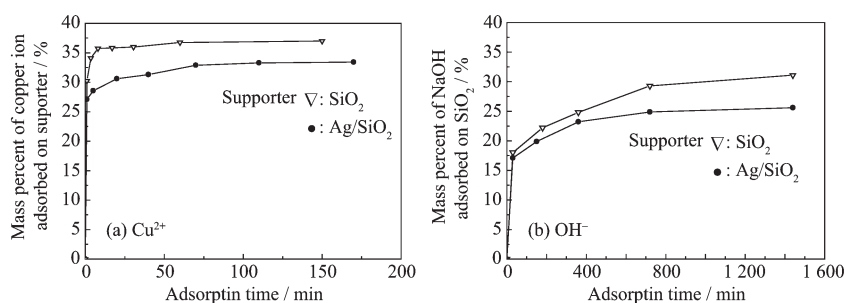


图 2 硅胶表面吸附质的百分含量随吸附时间变化关系图

Fig.2 Dependence of mass percent of adsorbent adsorbed on supporter on adsorption time

2.2 粒子形貌特征的对比

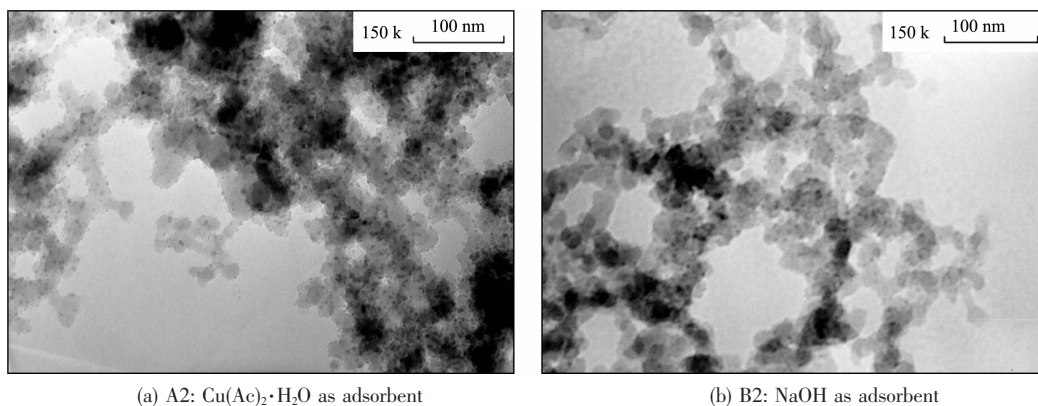
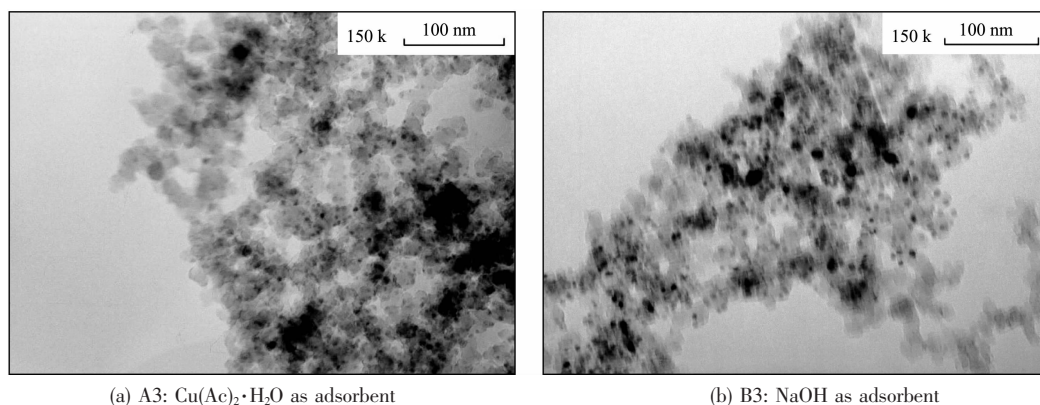
图 3 比较了选用不同吸附质制备得到的 Cu(OH)₂/SiO₂ 二元复合样品的形貌, a 是以 Cu(Ac)₂·H₂O 为吸附质的样品 A2, b 是以 NaOH 为吸附质的样品 B2。从图中可以看出, 大量的、高度分散的 Cu(OH)₂ 粒子 (仅约 3~4 nm) 均匀分布在硅胶表面。仔细对比可以发现, 样品 A2 的 Cu(OH)₂ 粒子粒径略小于样品 B2, 粒子数目则相对较多。图 3a 的负载粒子比图 3b 多, 且分散更为均匀。Cu(OH)₂ 粒子的粒径和数目决定于吸附层中晶核的生成速率和生长速率, 而这都归因于吸附层中反应物, 即反应质和吸

作者测定了水体积含量为 0.5% 时, Ag 的存在对 Cu²⁺ 和 OH⁻ 在载体表面吸附过程的影响。图 2a 为 Cu²⁺ 的吸附曲线, 图 2b 为 OH⁻ 的吸附曲线。当载体表面负载纳米 Ag 粒子后, 吸附质 (Cu²⁺ 或者 OH⁻) 的平衡吸附率减小。在 SiO₂ 表面, Cu²⁺ 的平衡吸附率为 37.0%; 而在 Ag/SiO₂ 表面, Cu²⁺ 的平衡吸附率为 33.5%。OH⁻ 在 Ag/SiO₂ 表面的平衡吸附率 (25.6%) 也小于其在 SiO₂ 表面其平衡吸附率 (31.1%)。均匀分布在硅胶表面的纳米 Ag 粒子使硅胶裸露的部分减少, 可能导致吸附质吸附量降低。进一步对比各图中的曲线发现, Cu²⁺ 在 SiO₂ 上的吸附稍快于 Ag/SiO₂, 而在 Ag/SiO₂ 表面 OH⁻ 能较快的达到吸附平衡。

对比图 2a 和图 2b, 两种吸附质的吸附曲线具有明显的差别: OH⁻ 的吸附速率明显比 Cu²⁺ 缓慢, Cu²⁺ 吸附率在 100 min 后已基本不变, 而 OH⁻ 吸附率在 1000 min 左右还在缓慢上升。这可能是由于两种吸附质与硅胶的作用机理不同: Cu²⁺ 快速吸附在硅胶表面, 能形成以 Cu₂(OH)₂²⁺ 为主的铜物种^[12]; 而 OH⁻ 主要是由于溶解度的差别而富集在吸附水层中。吸附速率的差别能侧面反映原生粒子与载体的结合状态的差别。当吸附平衡后, 在相同的载体上, Cu²⁺ 的吸附率大于 OH⁻ 的吸附率。

附质浓度的影响。由于样品制备过程中, 反应质是在相同的滴加和搅拌条件下通过扩散作用进入吸附层与吸附质进行反应, 不同反应质的差别不大, 因而, 吸附层中吸附质的浓度成为影响 Cu(OH)₂ 粒子粒径和数目的决定性因素。吸附质的平衡吸附率越大, 硅胶表面负载的 Cu(OH)₂ 粒子越小, 数目越多。这种趋势与吸附法制备纳米 ZnO^[11]、NiO^[13] 的规律一致。在本文的体系中, 由于 Cu²⁺ 和 OH⁻ 在硅胶表面的平衡吸附率的差别较小, Cu(OH)₂ 原生粒径差别不足 1 nm。

图 4 比较了预负载 Ag 后, 以不同吸附质制备

图 3 $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{SiO}_2$ 二元复合物样品的 TEM 照片Fig.3 TEM pictures of $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{SiO}_2$ binary samples图 4 $\text{Cu}(\text{OH})_2\text{-Ag}/\text{SiO}_2$ 三元复合物样品的 TEM 照片Fig.4 TEM pictures of $\text{Cu}(\text{OH})_2\text{-Ag}/\text{SiO}_2$ ternary samples

得到的 $\text{Cu}(\text{OH})_2\text{-Ag}/\text{SiO}_2$ 三元复合样品的形貌, a 是以 $\text{Cu}(\text{Ac})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ 为吸附质的样品 A3, b 是以 NaOH 为吸附质的样品 B3。从图中可以看到, 硅胶表面均负载了大量的粒子。对比二者, 样品 A3 负载的粒子粒径稍小, 分散均匀, 而样品 B3 的分散性相对较差。由于负载 Ag 的反应条件均相同, 而且 UV-Vis 研究表明反应 3 h 后 Ag 的还原过程基本结束^[2], 在后续反应过程中, Ag 的粒径和分散性可认为是稳定不变化的。三元复合物形貌的差别主要由 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 粒子的形貌决定。Ag/SiO₂ 表面 OH 的平衡吸附率(25.6%)小于 Cu^{2+} (33.5%), 以 NaOH 为吸附质体系的吸附层中生成物 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 的过饱和度较小, 成核慢, 因而 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 粒子较少, 粒径相对较大。

结合二元和三元复合样品的形貌特征分析, 我们可以进一步得出结论: 以 $\text{Cu}(\text{Ac})_2$ 为吸附质制备得到的 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 粒子的粒径略小, 在硅胶表面分散均匀; 三元复合物中的粒子分散性也较好。

2.3 晶粒粒径的对比

CuO 是由 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 经历热处理过程后脱水形

成。作者测定样品 300 °C 焙烧 3 h 后的 XRD 图(图 5)。图中 $2\theta=35.5^\circ$ 、 38.7° 、 48.8° 的衍射峰对应于 CuO 晶体的(002)、(111)、 $(\bar{2}02)$ 晶面, $2\theta=38.1^\circ$ 、 44° 的衍射峰对应于 Ag 晶体的(111)、(200)晶面, 三元复合物图中在 $2\theta=38.5^\circ$ 处的衍射峰为 CuO 在 $2\theta=38.7^\circ$ 的衍射峰和 Ag 在 $2\theta=38.1^\circ$ 的衍射峰的叠加。

在 CuO 的 3 个衍射峰中, $2\theta=38.7^\circ$ 的衍射峰与

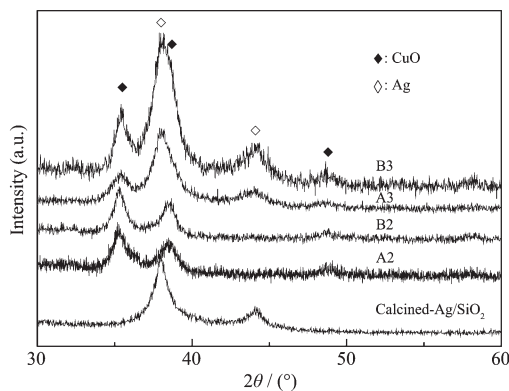


图 5 复合物样品的 XRD 图

Fig.5 XRD patterns of samples

$2\theta=38.1^\circ$ 的 Ag 衍射峰相互重叠,形成了一个主峰。该峰又对 CuO 在 $2\theta=35.5^\circ$ 处的衍射峰有较强干扰。因此在数据处理时,作者选择 $2\theta=48.8^\circ$ 的衍射峰作为 CuO 的特征峰,选择 $2\theta=44^\circ$ 的衍射峰作为 Ag 的特征峰。通过柯西方程拟合特征峰,应用谢尔公式^[14]

得到 CuO 和 Ag 的粒径数据,如表 2 所示。由于三元体系中,负载粒子在焙烧过程中的团聚使得 TEM 照片中较难区分 Ag 与 CuO。因此,在后续粒径的对比讨论中均采用 XRD 拟合的数据。

表 2 CuO 和 Ag 的晶粒粒径
Table 2 Grain size of CuO and Ag

Sample No.	A2	B2	A3	B3	C
Component	CuO/SiO ₂	CuO/SiO ₂	CuO-Ag/SiO ₂	CuO-Ag/SiO ₂	Ag/SiO ₂
Grain size of CuO / nm	7.3	12.3	7.5	14.4	—
Grain size of Ag / nm	—	—	4.7	4.9	5.9

CuO 是 Cu(OH)₂ 经历焙烧后脱水形成,CuO 的晶粒粒径受到 Cu(OH)₂ 粒子的形成过程和焙烧过程的双重影响。如前所述,Cu(OH)₂ 的形成受吸附质平衡吸附率的制约,而焙烧过程中粒子的变化则与粒子和载体之间的相互作用密切相关。在以 Cu(Ac)₂ 为吸附质的体系 A 中,一方面,纳米 Ag 负载与否,Cu²⁺在硅胶表面平衡吸附率的差别较小,样品 A2 和 A3 的 Cu(OH)₂ 粒径几乎相同(图 3a、图 4a);另一方面,吸附数据表明 Cu²⁺的吸附很快,可能与硅胶表面产生配位作用使 Cu(OH)₂ 在载体表面直接生成,与硅胶有较强的相互作用,这种强作用使纳米 Cu(OH)₂ 粒子的焙烧过程几乎不受 Ag 的影响。样品 A2、A3 的 CuO 晶粒粒径相近,分别为 7.3、7.5 nm。

在以 NaOH 为吸附质的 B 体系中,可以注意到两点:其一,CuO 的晶粒粒径明显大于 A 体系;其二,Ag 的影响要较 A 体系明显,样品 B3 中 CuO 的粒径(14.4 nm)比样品 B2 大(12.3 nm),Ag 的存在使 CuO 晶粒粒径变大。考虑到两个体系中 Ag 的存在对吸附质的平衡吸附率的影响类似,认为这主要是 B 体系中 Cu(OH)₂ 与硅胶表面的相互作用变弱造成的。A 体系中,Cu²⁺在反应前已通过配位等方式与硅胶表面形成相互作用;B 体系中,Cu²⁺扩散进入吸附层即与 OH⁻反应,在反应的同时或之后,才与硅胶表面产生相互作用。B 体系中 Cu(OH)₂ 与硅胶之间较弱的相互作用不但使粒子容易长大团聚,同时也使 Ag 的影响显现出来:一方面部分细小的 Ag 可能成为 Cu(OH)₂ 的晶核,从而形成较大的负载粒子;另一方面,部分 Ag 粒子介于 Cu(OH)₂ 与硅胶载体之间,可能进一步减弱了二者的相互作用。这样,在焙烧过程中 Ag 的存在就促进了 CuO 的长大。

这一结论也解释了 TEM 和 XRD 分析中相互

矛盾的现象。在 TEM 观察时 A 体系和 B 体系的样品形貌相近;在 XRD 分析中,不论是否有 Ag,B 体系中 CuO 的晶粒粒径均远大于体系 A。TEM 分析是在样品焙烧前进行的(焙烧后硅胶团聚严重,已无法对比),XRD 分析是焙烧后进行的(焙烧前无特征峰)。焙烧前相近的形貌说明在吸附质平衡吸附率相近、吸附层性质相近(与水量、温度等有关)时,能够得到性质接近的产物(Cu(OH)₂);而 Cu(OH)₂ 与硅胶相互作用的差别导致了不同吸附质的样品在焙烧后的 CuO 晶粒粒径差别明显。

以上分析表明,预负载的 Ag 粒子对制备 CuO 的影响与吸附质的种类相关:在以 Cu(Ac)₂ 为吸附质的体系 A 中,Ag 的存在几乎没有影响;在以 NaOH 为吸附质的体系 B 中,纳米 Ag 使得 CuO 的晶粒粒径增大。

对比前期工作,可以发现这一结论与铜物种对 Ag 的影响完全不同。在前期工作中我们得到,铜物种的作用是抑制 Ag 晶粒的生长,随着 Cu 含量的增加焙烧前后的 Ag 晶粒粒径呈现明显减小趋势。为验证前期结论,在与本文实验相同的条件(Cu 含量较高)下制备了 Ag/SiO₂ 二元复合物(样品编号 C),焙烧后 Ag 的晶粒粒径达到 5.9 nm。而在样品 A3、B3 焙烧后 Ag 晶粒粒径分别是 4.7、4.9 nm,这说明此时铜物种对 Ag 的生长仍然是抑制作用,与前期研究一致。Cu 和 Ag 不同的相互影响说明,反应物种与载体间的相互作用对产物特性具有很大影响。实际上,Cu²⁺的吸附与其他金属离子的吸附有很大的不同。相同条件下,Cu²⁺在硅胶表面的平衡吸附率为 37.0%,远大于其他金属离子,如 Ni²⁺(5.3%)^[13],Zn²⁺(5.8%)^[11]和 Ag⁺(5.2%)^[15]。这种吸附特性的不同反映了 Cu²⁺与硅胶表面具有特殊的相互作用,而且这种

作用增强了其与硅胶表面的结合。对 Cu 物种而言, Ag 的加入减弱了这种结合, 导致 CuO 粒子变大; 对 Ag 而言, Cu 物种的加入也就引入了这种结合, 进而增强了 Ag 粒子与硅胶表面的作用, 抑制其团聚和生长。

3 结 论

(1) 分别以 $\text{Cu}(\text{Ac})_2$ 和 NaOH 为吸附质制备的样品, 其 TEM 形貌差别不大, 但 XRD 拟合所得的晶粒粒径有较大差别。

(2) 以 $\text{Cu}(\text{Ac})_2$ 为吸附质时, Ag 对 CuO 晶粒粒径的影响不明显; 以 NaOH 为吸附质时, Ag 使 CuO 晶粒粒径增加。

(3) 高 Cu 含量时, Cu 也能抑制 Ag 粒子的生长, 这一趋势与 Ag 对 Cu 的影响不同。

(4) 分析认为, 以上 3 种现象均是由反应物与载体表面不同的相互作用所造成的。

参考文献:

- [1] Dekany I, Nagy L, Turil L, et al. *Langmuir*, **1996**,**12**:3709-3715
- [2] Wang T, Jiang X, Mao C W. *Langmuir*, **2008**,**24**:14042-14047
- [3] Szücs A, Berger F, Dékány I. *Colloids. Surf. A*, **2000**,**174**:387-402
- [4] Papp S, Szücs A, Dékány I. *Appl. Clay. Sci.*, **2001**,**19**:155-172
- [5] HE Chao(何超), YU Yun(于云), ZHOU Cai-Hua(周彩华). *J. Inorg. Mater.(Wuji Cailiao Xuebao)*, **2003**,**18**(2):457-464
- [6] Einaga H, Ogata A. *Environ. Sci. Technol.*, **2010**,**44**:2612-2617
- [7] Zhao H, Zhou J C, Luo H. *Catal. Lett.*, **2006**,**108**:49-54
- [8] Ji D H, Zhu W C, Wang Z L. *Catal. Commun.*, **2007**,**8**:1891-1895
- [9] Braga V S, Garcia F A C, Dias J A. *J. Catal.*, **2007**,**247**:68-77
- [10] Jiang X, Deng H. *Colloids. Surf. A*, **2008**,**330**:180-183
- [11] Wang T, Jiang X, Wang J. *J. Collolid. Interface. Sci.*, **2010**, **350**:69-74
- [12] Subramaniam K, Vithayaveroj V, Yiacoumi S, et al. *J. Collolid. Interface. Sci.*, **2003**,**268**:12-22
- [13] WANG Ting(王挺), JIANG Xin(蒋新), LIU Fei(刘斐). *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**,**25**(1):136-141
- [14] Jenkins R, Snyder R L. *Introduction of X-ray Powder Diffractometry*. New York: Wiley, **1996**.
- [15] Wang T, Jiang X, Mao C W. *Colloids. Surf. A*, **2009**,**339**:68-72