

Cu₂O@HKUST-1 核壳结构材料的制备及其抗氧化性能

寇博宇 陈 超* 池 佳 陈恒泽 张 宁*

(南昌大学应用化学研究所, 南昌 330031)

摘要: 以球状纳米 Cu₂O 为核心, 直接牺牲其表面的部分 Cu₂O, 与溶液中的均苯三羧酸(H₃BTC)配体反应, 原位生成具有核壳结构的 Cu₂O@HKUST-1 材料。采用 O₂ 程序升温脱附(O₂-TPD)、H₂ 程序升温还原(H₂-TPR)及 CO 氧化反应对 Cu₂O@HKUST-1 核壳材料的抗氧化能力进行了研究, 证明金属-有机框架材料(MOFs) HKUST-1 对反应气体起到富集、缓释作用, 保护 Cu₂O 核不被氧化, 显著提高了其抗氧化能力。

关键词: HKUST-1; Cu₂O; 核壳结构; 抗氧化

中图分类号: O614.121

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2016)07-1149-05

DOI: 10.11862/CJIC.2016.148

Cu₂O@HKUST-1 Core-Shell Structure Materials: Preparation and Antioxidant Capacity

KOU Bo-Yu CHEN Chao* CHI Jia CHEN Heng-Ze ZHANG Ning*

(Institute of Applied Chemistry, Nanchang University, Nanchang 330031, China)

Abstract: Spherical nanometer Cu₂O was employed as the core with partial of whose Cu₂O on surface sacrificing, which reacted with benzene-1,3,5-tricarboxylic acid (H₃BTC) ligand in solution, forming the product of Cu₂O@HKUST-1 with core-shell structure in situ. The antioxidant ability of core-shell-structure Cu₂O@HKUST-1 was investigated by O₂ temperature programmed desorption (O₂-TPD), H₂ temperature programmed reduction (H₂-TPR) and CO oxidation reaction. The result shows that the Cu₂O antioxidant ability is significantly increased. The metal-organic frameworks (MOFs) HKUST-1 could protect Cu₂O from oxidation because of its enrichment and slow-release of reacting gas.

Keywords: HKUST-1; Cu₂O; core-shell; antioxidant capacity

近年来,核壳(core-shell)材料的合成及应用成为材料领域的研究热点之一^[1-5]。其中,以无机纳米粒子(NPs)为核,金属-有机骨架化合物(MOFs)为壳的 NP@MOF 核壳材料更是得到了人们的极大关注。它既保持了无机纳米粒子和 MOFs 两种材料各自的优良性能,同时还有效的克服单一材料的缺陷,在应用中具有独特的优势^[6-7]。例如,MOF-5 是良好的 CO₂ 吸附材料,而纳米 Au 颗粒具有光学传感作用,以它们为基础制备的 Au@MOF-5 核壳材料在

混合气体(CO₂, N₂, CO, CO₂)中表现出对 CO₂ 显著的表面增强拉曼散射效应,可应用于 CO₂ 传感等领域^[8];利用 MOFs 的孔道对反应分子的筛选作用,Ag/Ni@MOF 可用来催化甲醛与乙二胺、苯乙炔三组分偶联反应,而对于体积较大的苯甲醛或异丁醛等底物却得不到任何反应产物^[9]。相对于大量的纳米金属 @MOF 核壳材料研究,另一类重要的无机纳米离子-纳米金属氧化物与 MOFs 形成的核壳材料报道较少,主要集中在以 Fe₃O₄ 为核,在其外层包裹

收稿日期:2016-03-23。收修改稿日期:2016-04-16。

国家自然科学基金(No.21561020,21261017)、江西省自然科学基金(No.20122BAB213003,20132BAB203009,20132BAB213004,20133ACB20001)和江西省教育厅自然科学基金(No.GJJ11012)资助项目。

*通信联系人。E-mail: chaochen@ncu.edu.cn, nzhang.ncu@163.com; 会员登记号: S06N2501M1407。

HKUST-1、MIL-101(Fe)或 ZIF-8 等 MOFs 壳层,应用在磁性、催化及药物缓释等领域^[10-11]。因此,拓展纳米金属氧化物 @MOFs 核壳材料的种类、开发其新的用途是值得关注的研究方向。

Cu₂O 是一种性能优异的 p 型半导体材料,具有特殊的电子、光学及磁学性质,在催化、光电转换等领域拥有广阔的应用前景^[12-16]。但是,纳米级 Cu₂O 具有较高的表面能,在空气中极易被氧化成 CuO,这限制了纳米 Cu₂O 的应用。因此,本文合成了一种新型的核壳材料 Cu₂O@HKUST-1。以 HKUST-1^[18]这种经典的 MOFs 为壳,在保留 Cu₂O 性能的同时提高其抗氧化稳定性,并以 CO 氧化为探针反应评估了 Cu₂O 被 HKUST-1 包裹前后的抗氧化能力。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂:六水硝酸铜(AR)、无水乙醇(纯度≥99%)、一缩二乙二醇(纯度≥99%)、苯甲醇(纯度≥99%)、D-(+)-葡萄糖(分析标准品)、一水醋酸铜(纯度≥99%)、PVP-55000、苯甲醇(AR)、均苯三羧酸(H₃BTC, AR)、一氧化碳(1%体积分数,下同)和氧气(1%)、氮气(98%)的混合气体。

实验仪器:JEM-2100 透射电子显微镜(TEM, 日本 JEOL 公司),点分辨率:0.19 nm;线分辨率:0.14 nm;加速电压:200 kV;倾斜角:25°;EDS:13;最小束斑尺寸:0.5 nm。FEI Quanta 200F 环境扫描电子显微镜,高真空(30 kV)、低真空(3 kV),加速电压 20 kV。ASAP-2020 物理化学吸附仪(BET, 美国麦克公司),脱气处理 10 °C·min⁻¹,由 30 °C 升至 140 °C,保持 12 h,以高纯氮作为吸附质,BET 的计算方法采用 Brunauer-Emmett-Teller 法。Micromeritics Auto Chem-2920 程序升温脱附仪(TPD, TPR, 美国麦克公司):O₂-TPD 用 He 气进行预处理(150 °C, 30 min),降温至 50 °C 之后切换成高纯氧,进行吸附 60 min,然后惰性气体 He 吹扫 30 min,最后程序升温脱附(10 °C·min⁻¹, 升温至 600 °C);H₂-TPR 用 Ar 气进行预处理(150 °C, 30 min),降温至 50 °C 之后切换成 10% H₂-Ar 混合气,吹扫 10 min 走基线,最后程序升温还原(10 °C·min⁻¹, 升温至 300 °C)。XD-3 型粉末 X 射线衍射仪(PXRD, 北京普析通用公司),以 Cu Kα 为辐射源,λ=0.154 06 nm,工作电压为 40 kV,电流 30 mA,扫描范围(2θ)为 4°~90°,扫描速度 2°·min⁻¹。Q600 同步热分析仪(TGA, 美国 TA 公司),N₂ 氛围,升温速率

为 10 °C·min⁻¹。使用天美 7890 气相色谱进行 CO 分析,色谱柱为:TDX-01,进样口温度为 100 °C,柱温箱温度为 60 °C,检测器温度为 110 °C,电流为 80 mA。C、H、N 元素含量测试在德国 Elementar 公司的 Vario EL-3 型有机元素分析仪上完成。

1.2 核壳结构的合成

1.2.1 Cu₂O 的合成

将 Cu(OAc)₂·H₂O(3 mmol, 0.598 g)加入到 3 mL 一缩二乙二醇中,超声分散;葡萄糖(6.6 mmol, 1.321 g)溶于 3 mL 一缩二乙二醇中,超声分散;将 PVP-55000(1.5 mmol, 1.665 g)作为稳定剂溶于 25 mL 的一缩二乙二醇,超声分散;将 PVP-55000 一缩二乙二醇溶液置于 110 °C 油浴锅内恒温搅拌 30 min,至 PVP-55000 完全溶解,溶液呈透明状。将所配的醋酸铜一缩二乙二醇溶液和葡萄糖一缩二乙二醇溶液同时加入到此溶液中,恒温搅拌反应 1 h 后,自然降至室温。最终得到溶液呈咖啡色,离心后得到产物,用 2 倍溶液体积的无水乙醇洗涤 3 次。将最后的产品放进 50 °C 的恒温烘箱,干燥后得到黄褐色固体粉末。

1.2.2 Cu₂O@HKUST-1 的合成

将 Cu₂O(0.5 mmol, 0.071 5 g)溶于 40 mL 苯甲醇中,超声分散;将 H₃BTC(0.67 mmol, 0.140 7 g)溶于乙醇中,超声分散;将 Cu₂O 苯甲醇溶液置于 80 °C 的油浴锅中,恒温搅拌 5 min,再将 H₃BTC 的乙醇溶液倒入氧化亚铜的苯甲醇溶液中搅拌反应 2.5 h。最终得到墨绿色溶液。产物离心,用 80 mL 的无水乙醇洗涤 3 次,放置于 50 °C 烘箱烘干,干燥后得到墨绿色固体粉末。

1.3 CO 的氧化

样品性能评估反应为催化 CO 氧化反应。在 CO 的微型连续反应过程中,用气相色谱在线检测反应过程中反应物 CO 的含量变化。具体方案为:将 CO(1%),O₂(1%),N₂(98%)的混合气体以流速为 18 mL·min⁻¹ 通入装有 Cu₂O@HKUST-1(Cu₂O 含量为 0.06 g)催化剂的石英反应管。考察不同反应温度的反应效果和同一温度不同时间的反应效果。并以 Cu₂O(0.06 g)作为对比,进行催化 CO 氧化反应。

2 结果与讨论

2.1 纳米 Cu₂O 的合成及表征

采用溶剂热法,以 PVP-55000 作稳定剂,葡萄糖为还原剂,Cu(OAc)₂ 为铜源,得到了产率为 99%

(基于 Cu 源)的纳米 Cu_2O 。图 1 是产物的 PXRD 图, 各衍射峰指标为 $2\theta=29.8^\circ, 36.8^\circ, 42.6^\circ, 61.5^\circ$ 和 73.0° , 分别对应 Cu_2O 的 (110)、(111)、(200)、(220) 和 (311) 晶面, 没有其它杂峰出现, 说明合成的 Cu_2O 纯度较高。图 2(a) 扫描电镜 (SEM) 照片显示 Cu_2O 为球状、直径尺寸为 $100\sim 200\text{ nm}$, 图 2(b) 中透射电镜 (TEM) 照片进一步显示 Cu_2O 结构疏松, 应具有较大的表面积和反应活性。

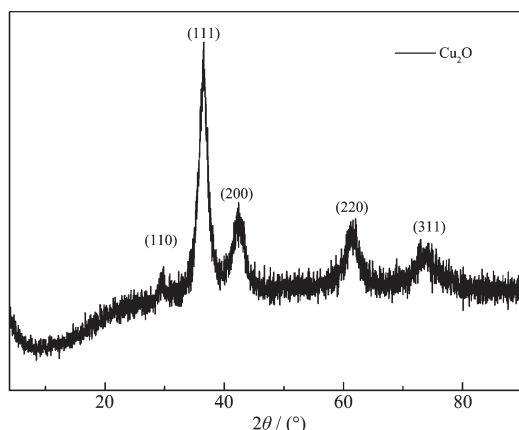


图 1 纳米 Cu_2O 的 X 射线衍射图
Fig.1 Powder XRD pattern of Cu_2O

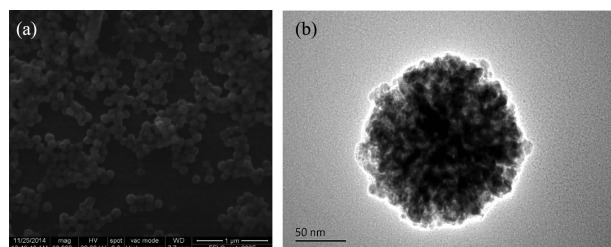


图 2 纳米 Cu_2O 的扫描 (a) 和透射 (b) 电镜图
Fig.2 SEM (a) and TEM (b) images of Cu_2O

2.2 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{HKUST-1}$ 核壳材料的合成及表征

本文采用的合成方法是以纳米 Cu_2O 为铜源, 直接牺牲其表面的部分铜离子, 与溶液中的 H_3BTC 配体反应, 原位生成具有核壳结构的 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{HKUST-1}$ 。这种方法简单高效, 不引入其它杂质, 是一种较好的合成核壳材料的方法。如图 3 所示, 将 HKUST-1 的特征峰和 Cu_2O 的特征峰与 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{HKUST-1}$ 核壳结构 PXRD 图作对比, 可知所合成的 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{HKUST-1}$ 核壳结构材料的 PXRD 图为 HKUST-1 和 Cu_2O 图的叠加, 初步证明合成了含有 Cu_2O 和 HKUST-1 相结合的材料。

TEM 图 (图 4) 显示, 在纳米 Cu_2O 球体外层包裹着一层形状不太规则的 HKUST-1 壳层, 壳层相对

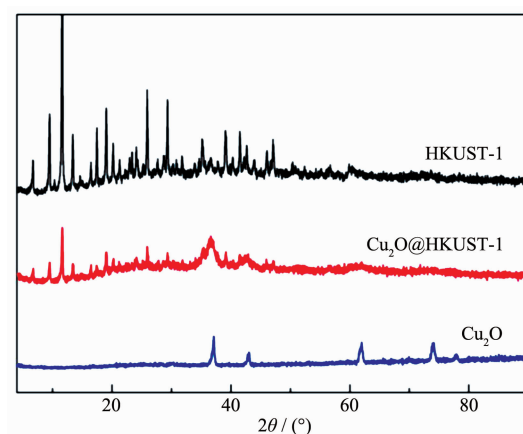


图 3 纳米 Cu_2O 、1,3,5- H_3BTC 和 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{HKUST-1}$ 的 XRD 图

Fig.3 Powder XRD patterns of Cu_2O , 1,3,5- H_3BTC and $\text{Cu}_2\text{O}@\text{HKUST-1}$

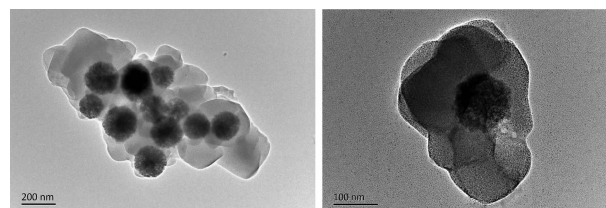


图 4 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{HKUST-1}$ 的透射电镜图

Fig.4 TEM images of $\text{Cu}_2\text{O}@\text{HKUST-1}$

紧密, 证明确实形成了 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{MOFs}$ 核壳结构。 N_2 物理吸附显示 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{HKUST-1}$ 的 BET 表面积为 $190\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 介于 Cu_2O ($61\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) 与 HKUST-1 ($1340\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) 之间, 可判断 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{HKUST-1}$ 是具有孔道结构的复合型材料, 且具有对气体的富集能力。

依据 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{HKUST-1}$ 和 HKUST-1 两种材料当中碳元素的含量 (表 1), 可知核壳结构材料 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{HKUST-1}$ 当中 HKUST-1 的含量为 46.1%, 氧化亚铜含量为 53.9%。

表 1 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{HKUST-1}$ 、 HKUST-1 的 C、H 和 N 含量
Table 1 C, H and N content of $\text{Cu}_2\text{O}@\text{HKUST-1}$ and HKUST-1

Sample	$w_N / \%$	$w_C / \%$	$w_H / \%$
HKUST-1	0.25	26.34	4.88
$\text{Cu}_2\text{O}@\text{HKUST-1}$	0.21	12.14	1.68

图 5 所显示的为 HKUST-1 和 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{HKUST-1}$ 在氮气氛围下测定的热重曲线。2 种物质表现出相似的热失重过程。 HKUST-1 的热重图说明: $23\sim 355^\circ\text{C}$ 温度范围内失重为 43.5%, 是孔道中客体水分子的失去; 355°C 以后, 骨架开始坍塌。 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{HKUST-1}$

1 的热重图说明:23~320 °C 温度范围内失重为 32.4%,是孔道中水分子的失去;320 °C 以后,骨架开始坍塌。结果说明 $\text{Cu}_2\text{O}@HKUST-1$ 和 HKUST-1 在 300 °C 以前热稳定性良好。

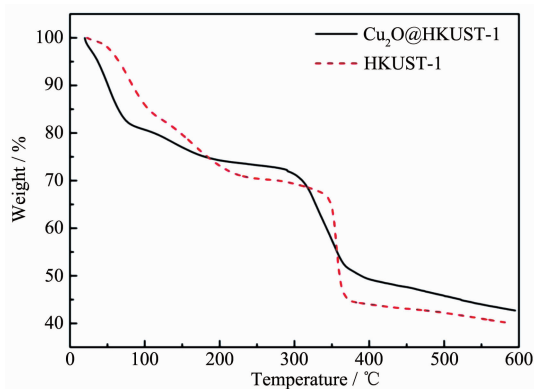


图 5 $\text{Cu}_2\text{O}@HKUST-1$ 和 HKUST-1 的热重曲线

Fig.5 TGA curves of $\text{Cu}_2\text{O}@HKUST-1$ and HKUST-1

2.3 $\text{Cu}_2\text{O}@HKUST-1$ 的抗氧化能力评估

Cu_2O 具有良好的催化性能,但是,纳米级 Cu_2O 较高的表面能使其在氧气氛中极易被氧化成 CuO ,限制了纳米 Cu_2O 的催化应用。因此,我们合成了 $\text{Cu}_2\text{O}@HKUST-1$ 核壳结构,希望利用 HKUST-1 对反应气体的富集、缓释作用,保护 Cu_2O 不被氧化,并以 O_2 程序升温脱附 (O_2 -TPD)、 H_2 程序升温吸附 (H_2 -TPR)及 CO 氧化反应检测评估其抗氧化能力。

O_2 -TPD(图 6)显示 Cu_2O 和 $\text{Cu}_2\text{O}@HKUST-1$ 两种催化剂的脱附峰位置一致,而 $\text{Cu}_2\text{O}@HKUST-1$ 的脱附峰面积远大于 Cu_2O ,说明核壳结构有更强的储放氧能力。HKUST-1 在 350 °C 左右有一尖锐的脱附峰,结合热失重分析,可能是在此温度下 HKUST-1 已开始部分塌陷,导致了大量气体的放出。

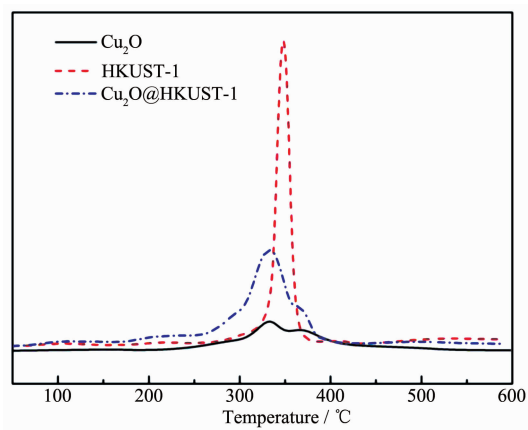


图 6 三种材料的 O_2 -TPD 对比图

Fig.6 O_2 -TPD curves of three kinds of material

H_2 -TPR(图 7)显示, HKUST-1 的还原峰在 265 °C 左右, Cu_2O 的还原峰在 254 °C 左右, $\text{Cu}_2\text{O}@HKUST-1$ 的还原峰在 227 °C 左右,相比 Cu_2O 和 HKUST-1, $\text{Cu}_2\text{O}@HKUST-1$ 的还原峰要更靠前,说明这种核壳结构材料抗氧化性能要优于前 2 种材料。

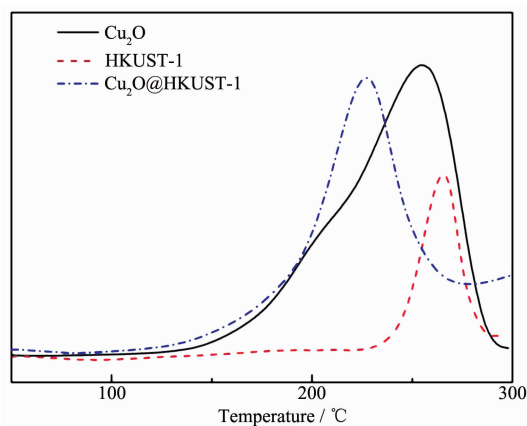


图 7 三种材料的 H_2 -TPR 对比图

Fig.7 H_2 -TPR curves of three kinds of material

图 8 为核壳结构 $\text{Cu}_2\text{O}@HKUST-1$ 和 Cu_2O 分别作为催化剂时,CO 转化率与反应温度的关系曲线。2 种催化剂在 120 °C 之下,催化活性都很低。 Cu_2O 在 160 °C 之后,CO 的转化率突然升高,这是因为 Cu_2O 在此温度下原位生成 Cu_2O 和 CuO 的共存相,从而提高了反应效率^[18]。而核壳材料 $\text{Cu}_2\text{O}@HKUST-1$,在反应过程中 Cu_2O 受外壳 HKUST-1 保护,核壳材料 $\text{Cu}_2\text{O}@HKUST-1$ 几乎未被氧化成 CuO ,随着反应温度从 120 °C 升到 200 °C,CO 转化率依旧缓慢平稳的上升。通过反应后催化剂的 PXRD 表征(图 9)可以证明, Cu_2O 当中生成了部分 CuO ,而核壳结构材料中,并没有出现明显的 CuO 衍射峰。

此外,在 180 °C 的反应温度下考察了时间对核

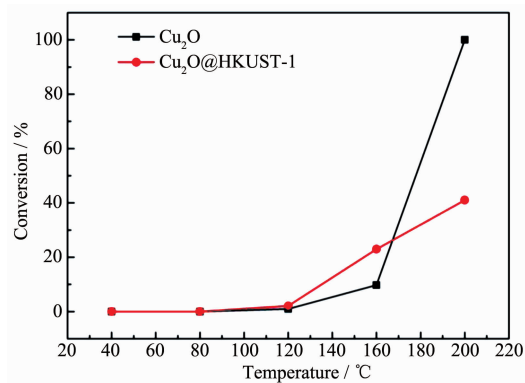


图 8 CO 转化率随温度变化图

Fig.8 Temperature-conversion relation of oxidizing reaction of CO

壳材料催化剂的影响,如图 10 所示。在 180 °C 的反应温度下, Cu_2O 在 0~20 min 催化 CO 的转化率由 50% 迅速升到 100%, 而核壳结构 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{HKUST-1}$ 在此催化反应过程中,所呈现的 CO 转化率并不高,反应 60 min 之内始终呈现出 30% 左右的转化率。

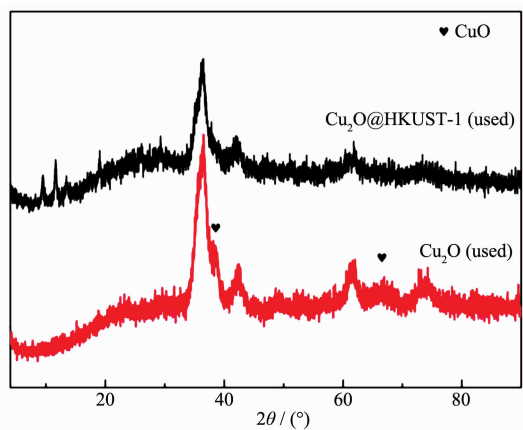


图 9 Cu_2O 和 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{HKUST-1}$ 在 CO 氧化反应后 XRD 图
Fig.9 Powder XRD patterns of used Cu_2O and $\text{Cu}_2\text{O}@\text{HKUST-1}$ after oxidizing reaction of CO

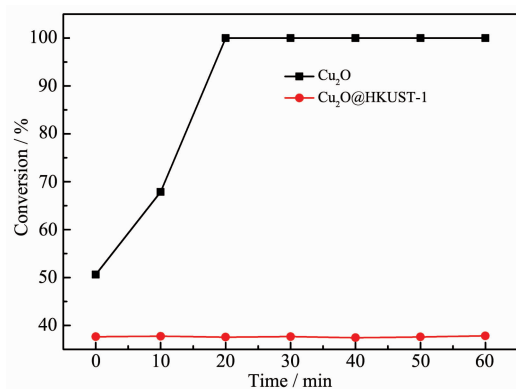


图 10 CO 转化率随反应时间变化图 (180 °C)
Fig.10 Time-conversion relation of oxidizing reaction of CO (180 °C)

实验结果表明,球形纳米 Cu_2O 在此温度下与反应气中 O_2 反应,部分被氧化成 CuO ,所形成的 Cu_2O 和 CuO 的共存相提高了其催化 CO 反应的转化率。结合 H_2 -TPR, O_2 -TPD 表征结果,可知核壳结构 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{HKUST-1}$ 在催化 CO 反应时,由于外围 HKUST-1 对气体的吸附能力较强,使得吸附在 HKUST-1 表面的气体分子很难脱附出来,保护核心的 Cu_2O 不被氧化成 CuO ,故其催化 CO 转化率远低于纳米 Cu_2O 。

3 结 论

为防止纳米 Cu_2O 在化学反应过程中被氧化成 CuO ,设计并成功制备了核壳结构材料 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{HKUST-1}$,形成了外围由 HKUST-1 所组成的壳层,内层是纳米 Cu_2O 的核心。用 CO 催化氧化反应做为探针反应,结合材料的表征手法,证明了外层 HKUST-1 对内核纳米 Cu_2O 起到保护作用,可防止其被快速氧化。

参考文献:

- [1] Zlotea C, Cam R, Cuevas F, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, **132**(9):2991-2997
- [2] Meil M, Yusen K, Esken D, et al. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2010** (24):3701-3714
- [3] Sujik K, Furuka Y, Sada K, et al. *Chem. Mater.*, **2011**,**23**(13): 3132-3134
- [4] Gao X, Cui Y, Leveson R M, et al. *Nat. Biotechnol.*, **2004**, **22**(8):969-976
- [5] Wang J, Gudik M S, Duan X, et al. *Science*, **2001**,**293**(5534): 1455-1457
- [6] Hai L J, Qiang X. *Chem. Commun.*, **2011**,**47**(12):3351-3370
- [7] Ver S M, Miguel A, Cor D, et al. *Adv. Mater.*, **2007**,**19**(23): 4131-4144
- [8] He L, Liu Y, Liu J, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**,**52**: 3741
- [9] Dhaksh A, Garcia H. *Chem. Soc. Rev.*, **2012**,**41**(15):5262-5284
- [10] Ke F, Yuan Y P, Qiu L G, et al. *J. Mater. Chem.*, **2011**,**21**: 3843
- [11] Ke F, Qiu L G, Yuan Y P, et al. *J. Mater. Chem.*, **2012**,**22**: 9497
- [12] Bordiga S, Pazé C, Berlier G, et al. *Catal. Today*, **2001**,**70**(1/2/3):91-105
- [13] Bohannan E W, Shumsky M G, Switzer J A. *Chem. Mater.*, **1999**,**11**(9):2289-2291
- [14] Switzer J A, Maune B M, Raub E R, et al. *J. Phys. Chem. B*, **1999**,**103**(3):395-398
- [15] Jongh P E D, Vanmaekelbergh D, Kelly J J, et al. *Chem. Commun.*, **1999**:1069-1070
- [16] Hara M, Hasei H, Yashima M, et al. *Appl. Catal. A: General*, **2000**,**190**(1/2):35-42
- [17] Schlichte K, Kratzke T, Kaskel S. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2004**,**73**:81-88
- [18] Guo M Y, Liu F Z, Jenkin T, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2015**, **3**:3627