

## 五本毕业论文合集排序

1. 17023222-赖越平-毕业论文..... 1
2. 17023211-景于娣-毕业论文..... 38
3. 16023111-倪树祥-毕业论文..... 66
4. 15023311-唐裴望-毕业论文..... 90
5. 14023211-聂泽培-毕业论文..... 125



南昌航空大学

# 毕业设计(论文)

题    目：一种基于三苯胺新型共轭聚合物的制备  
及其光催化性能的研究

学    院：环境与化学工程学院

专业名称：材料化学

班级学号：17023222

学生姓名：赖越平

指导教师：秦元成

2021年06月

# 南昌航空大学

## 毕业设计(论文)任务书

### I、毕业设计(论文)题目:

一种基于三苯胺新型共轭聚合物的制备及其光催化性能的研究

### II、毕业设计(论文)使用的原始资料(数据)及设计技术要求:

1. 查阅不少于 30 篇的相关文献, 其中外文期刊不少于 10 篇。
2. 独立完成外文文献翻译, 字数不少于 3000 字, 完成不少于 5000 字的开题报告。
3. 独立设计完成实验方案, 且实验方案设计合理、分析方法得当。
4. 制备一种基于三苯胺新型共轭聚合物, 并对合成思路及机理进行研究。
5. 对所制备的新型共轭聚合物进行必要的物相和结构表征。
6. 研究制备的新型共轭聚合物对光催化性能的影响, 并初步对原理进行解释说明。

### III、毕业设计(论文)工作内容及进度安排:

- |                        |                         |
|------------------------|-------------------------|
| 1. 查找文献并完成外文翻译和开题报告的撰写 | 2021.02.22 至 2021.03.07 |
| 2. 毕业论文调查、研究、实验        | 2021.03.08 至 2021.05.02 |
| 3. 毕业论文撰写、修改、定稿        | 2021.05.03 至 2021.05.23 |
| 4. 毕业论文评审              | 2021.05.24 至 2021.05.31 |
| 5. 毕业论文答辩              | 2021.06.01 左右           |

#### IV、主要参考资料:

1. R. K. Sharma, P. Yadav, M. Yadav, et al. Gawande. Recent Development of Covalent Organic Frameworks (COFs): Synthesis and Catalytic (Organic-Electro-Photo) Applications [J]. Materials Horizons, 2020, 7(2):411-454.
2. X. Junsong, Y. Can, B. Shuai, et al. Vinylene-Linked Covalent Organic Frameworks with Symmetry-Tuned Polarity and Photocatalytic Activity[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2020, 59(52):23845-23853.
3. T. Wang, H. Liang, D. A. Anito, et al Emerging applications of porous organic polymers in visible-light photocatalysis[J]. Journal of Materials Chemistry 2020, 8(15):7003-7034
4. 王丹军, 张洁, 郭莉, 等. 基于能带结构理论的半导体光催化材料改性策略[J]. 无机材料学报, 2015, 30(07):683-693
5. 温九清, 李鑫, 刘威, 等. 二氧化钛纳米材料的非均相光催化本质及表面改性(英文)[J]. 催化学报, 2015, 36(12):2049-2070.

环境与化学工程学院材料化学专业类 170232班

学生(签名):

日期: 自 2021 年 02 月 22 日至 2021 年 06 月 01 日

指导教师(签名):

助理指导教师(并指出所负责的部分):

\_\_\_\_\_ 系(部)主任(签名): \_\_\_\_\_

附注:任务书应该附在已完成的毕业设计说明书首页。

# 南昌航空大學

## 学士学位论文原创性声明

本人声明，所提交的论文是本人在导师的指导下独立完成的研究成果。除了文中特别加以标注引用的内容外，本论文不包含法律意义上已属于他人的任何形式的研究成果，也不包含本人已用于其他学位申请的论文或成果。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式表明。坚决杜绝论文买卖、代写、抄袭、剽窃等不良现象，确保毕业设计(论文)质量。本人完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

作者签名：

日期：

导师签名：

日期：

## 学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅和借阅。本人授权南昌航空大学可以将本论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

作者签名：

日期：

导师签名：

日期：

# 一种基于三苯胺新型共轭聚合物的制备及其光催化性能的研究

学生姓名：赖越平      班级：170232

指导老师：秦元成

**摘要：**共价有机框架(COFs)具有高孔隙率、低密度、种类多样、易于功能化和在高温下化学稳定性好等特点。COFs 在各个行业中的应用都有着强大的竞争力,如储存/分离、能量储存、生物医学应用、光学器件和光催化。光催化能够在温和的条件下实现各种化学物质的转化,而不会产生较大的能耗和污染。

本文首先利用 4,4',4''-三氟三苯胺、氰基胍、氢氧化钾和甲氧基乙醇作为原料合成了氨基单元单体 A,并利用氨基单元 A 和对苯二甲醛的氨醛缩合反应合成了特定的聚合物光催化剂 L-COF,并以核磁共振氢谱确认了氨基单元 A 的结构,以红外光谱确认了聚合物光催化剂 L-COF 的结构,并对聚合物 L-COF 进行了热稳定性测试,热失重温度为 442℃,热稳定性良好。对聚合物进行场发射扫描电子显微镜分析,发现其为无定形状态,且孔洞较多。最后进行了光催化实验,15 mg 聚合物光催化剂 40 分钟完成对 100 mL 10 mg/L 罗丹明 B 染料的降解,催化性能好,相比传统光催化剂 TiO<sub>2</sub> 有较大的提升。

**关键词：**共价有机框架(COF); 光催化; 降解有机物

**指导老师签名：**

# Preparation of a novel conjugated polymer based on triphenylamine and its photocatalytic performance

Student name : Yueping Lai      Class: 170232

Supervisor: Yuancheng Qin

**Abstract:** Covalent organic frameworks (COFs) with high porosity, low density, diverse composition, facile functionalization, and high thermal/chemical stability COFs are proven competitive candidates in various applications, such as storage/separation, energy storage, biomedical applications, optical device, and catalysis. Photocatalysis enables multifarious transformations of chemicals under mild conditions without enormous energy consumption and contaminant generation.

At first, this research using 4,4',4''-Tricyanotriphenylamine, cyanoguanidine, KOH and methoxyethanol as raw materials synthesized by amino monomer unit A, and the specific polymer photocatalyst L-COF was synthesized by the condensation reaction of amino unit A and aldehyde. The structure of amino unit A was confirmed by hydrogen nuclear magnetic resonance spectroscopy(NMR).The structure of polymer photocatalyst L-COF was confirmed by infrared spectroscopy, and the thermal stability of polymer L-COF was tested. The thermal weight loss temperature was 442°C, and the thermal stability was good. Field emission scanning electron microscopy (SEM) analysis of the polymer shows that it is amorphous and has many holes. Finally, the photocatalytic experiment was carried out. The degradation of 100 mL 10 mg/ L Rhodamine B dye was completed by 15 mg polymer photocatalyst in 40 minutes. The catalytic performance was fine, which was greatly improved compared with the traditional photocatalyst TiO<sub>2</sub>.

**Keywords:** Covalent organic framework(COF); photocatalytic; degraded organic matter

**Signature of Supervisor:**

# 目 录

## 第 1 章 引言

|                                |    |
|--------------------------------|----|
| 1.1 COF 的光催化原理 .....           | 2  |
| 1.1.1 基本原理 .....               | 2  |
| 1.1.2 影响光催化因素 .....            | 3  |
| 1.2 COF 发展背景 .....             | 4  |
| 1.3 COF 的合成方法 .....            | 7  |
| 1.3.1 溶剂热法 .....               | 7  |
| 1.3.2 离子热法 .....               | 8  |
| 1.3.3 微波合成 .....               | 8  |
| 1.3.4 声化学合成 .....              | 8  |
| 1.3.5 机械化学合成 .....             | 9  |
| 1.3.6 光促进合成 .....              | 9  |
| 1.3.7 其他方法 .....               | 9  |
| 1.4 COF 材料的应用 .....            | 9  |
| 1.4.1 催化应用 .....               | 9  |
| 1.4.2 电化学应用 .....              | 10 |
| 1.4.3 化学传感材料 .....             | 10 |
| 1.5 COFs 在光催化中的应用 .....        | 10 |
| 1.5.1 CO <sub>2</sub> 还原 ..... | 10 |
| 1.5.2 水的分解 .....               | 11 |
| 1.5.3 有机污染物的光降解 .....          | 12 |
| 1.5.4 单线态氧生成 .....             | 13 |
| 1.5.5 光解有机转化 .....             | 13 |
| 1.6 发展趋势与课题提出 .....            | 13 |

## 第 2 章 COF 聚合物光催化剂的合成

|                            |    |
|----------------------------|----|
| 2.1 实验准备部分 .....           | 15 |
| 2.2 制备实验部分 .....           | 17 |
| 2.2.1 氨基单元单体 A 的设计合成 ..... | 17 |
| 2.2.2 COF 聚合物光催化剂的合成 ..... | 18 |

## 第 3 章 COF 聚合物光催化剂的表征

|                                   |    |
|-----------------------------------|----|
| 3.1 结构确定.....                     | 19 |
| 3.1.1 单体 A 结构的确定(NMR).....        | 19 |
| 3.1.2 L-COF 聚合物光催化剂结构的确定(IR)..... | 20 |
| 3.2 聚合物的理化性质表征.....               | 21 |
| 3.2.1 热稳定性测试(TGA).....            | 21 |
| 3.2.2 场发射扫描电子显微镜分析(SEM).....      | 22 |
| 3.2.3 聚合物光催化剂对罗丹明 B 降解速率的研究.....  | 23 |
| 第 4 章 结论与展望                       |    |
| 参考文献.....                         | 25 |
| 致    谢.....                       | 29 |

## 第 1 章 引言

化学品为人类社会的发展做出了巨大贡献，但传统工业生产化学品的过程中不可避免地存在巨大的能源消耗和环境污染。这些棘手问题的解决需要制造技术的提升及新能源的发展。在这方面，光催化，特别是可见光驱动的催化，是将几乎无限的太阳能直接转化为化学能的有力工具之一<sup>[1]</sup>。

光催化这个专业术语最早出现在 1911 年<sup>[2]</sup>。然而当时在光催化应用方面，只有少数的过渡金属氧化物作为催化剂的例子被报道出来<sup>[3]</sup>。在能源危机的背景下 1972 年，日本东京大学 Fujishima<sup>[4]</sup>首次报道了 n 型半导体 TiO<sub>2</sub> 光催化分解水产生 H<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub>，揭开了半导体光催化技术研究的序幕，光催化技术成为解决能源危机最重要的技术之一<sup>[5]</sup>。

无机材料、金属配合物等光催化剂在光催化方面得到了广泛的研究。但这些催化剂存在金属毒性、稳定性差、难分离等缺点，阻碍了催化能力的提高和实际应用。有机聚合物由于其稳定、无毒、廉价和可加工等特性而被广泛应用于光催化载体。但传统聚合物在溶剂中的低分散性、催化剂与底物之间的相互作用以及活性位点的暴露导致其活性并不高<sup>[6]</sup>。

共价有机骨架(COF)是近十年来出现的一种新型材料，它是通过共价键将构件连接在一起的网状化学结构。由于它们迷人的特性，如大表面积、结构多功能性、易表面改性和化学稳定性高等，COFs 被认为是一种极具吸引力的光催化剂，解决了化学和材料领域中各种具有挑战性的课题。利用 COFs 作为光催化剂有以下几个优点：(1)通过引入不同的分子结构，可以方便地调整 COFs 的能带结构。(2)共价有机框架的纳米级微孔结构有较高的比表面积，能产生更多的活性位点，使基质更容易在 COFs 的光催化活性位点发生光催化反应。(3)COFs 的共价键使其具有较高的热稳定性和化学稳定性，延长了光催化剂的使用寿命。此外，具有光活性的基团可以稳定在刚性的结构中。(4)用作光催化剂的 COFs 一般由电子给体-电子受体(D-A)组成。电子从供体到受体的转移提高了光生电子-空穴对的分离效率。(5)共轭体系的周期性有序柱状阵列有利于电子离域，从而使 COFs 具有优良的电子输运性能和突出的导电性。

## 1.1 COF 的光催化原理

### 1.1.1 基本原理

图 1-1 说明了共价有机骨架在光催化过程中的主要原理。当 COFs 受到等于或超过能带隙能量的可见光照射时，聚合物受到激发，分别在导带(CB)和价带(VB)产生光激发载流子，即光生电子和空穴。从那时起，通过有效的电荷分离/迁移和适当的带电位排列，共价有机骨架和衬底之间发生表面氧化还原反应。同时，大部分光诱导电子和空穴可能发生重组，降低光催化效率。为了防止共价有机骨架产生的载流子的复合和促进电荷分离，现有几种策略，如电子给-受体体系结构设计、不对称结构、高结晶度和高共面性<sup>[7]</sup>。

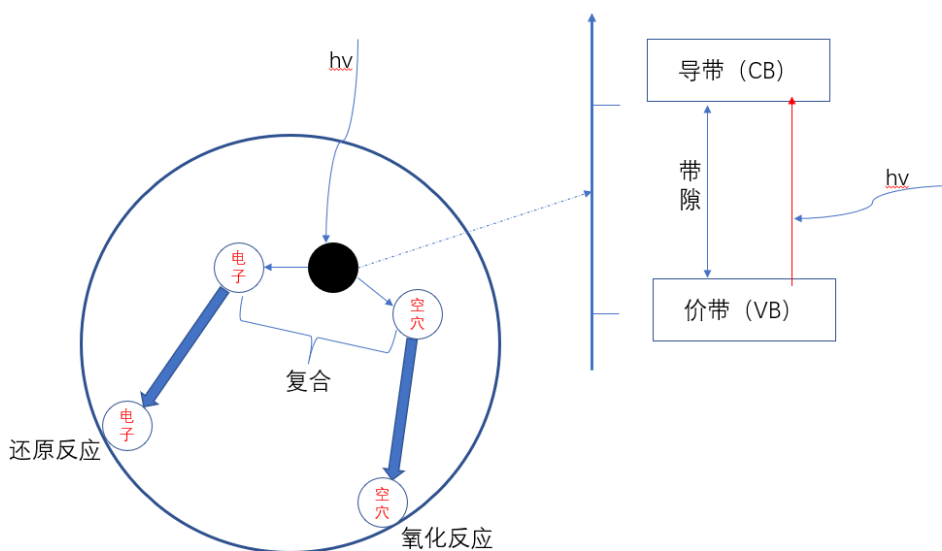


图 1.1 光催化原理图

研究人员可以通过多种聚合方法和后改性来合成具有内置光催化能力的 COFs 并实现其功能化。具有半导体特性由共价键连接 COFs 在光催化反应中具有较高活性。COFs 的功能和性质，如带隙、光吸收区、电荷转移效率等，主要由其组成成分和连接方式决定。构成 COFs 的具有特殊光学和电子性质的单体众多，现在各种聚合方案都已经得到了研究。这些特点使得通过自下而上的策略制备基于 COFs 的多相催化剂成为可能。另一方面，COFs 的后改性避免了在合成过程中易受损害的功能单体退化和催化位点活性降低<sup>[8]</sup>。通过后改性<sup>[9]</sup>，利用 click 化学反应<sup>[10]</sup>、席夫碱反应<sup>[11]</sup>等化学反应，已经成功地合成了高效的 COFs。此外，因为聚合物的  $\pi$  共轭框架是半导电的，并具有相应的带隙。现在研究较热的是低光

能带隙  $\pi$  共轭 COFs 的构造。通过引入杂原子或改变取代基的电子性质，可以调节聚合物半导体的导带、价带及其差值(带隙)的位置。总之，通过分子水平设计可以制备出具有光催化能力的 COFs。

### 1.1.2 影响光催化因素

与传统的有机半导体(如无定形有机小分子或分子间弱范德华相互作用聚集在一起的无序聚合物)相比，COFs 由于构件之间的共价键而具有极强的化学稳定性。然而，并非所有的 COFs 都具有光催化活性。在光能-化学能量转换过程中，电子和空穴首先由吸收能量充足的光子产生，然后分离迁移到催化中心，在催化中心发生氧化还原反应。这就要求具有光催化活性的 COFs 应该是半导体，能够捕获光，促进载流子迁移，具有合适的能带能级来驱动化学反应，并与合适的底物如  $H_2O$ ， $CO_2$  或有机分子等相互作用。

因此 COFs 的光催化性能受多种因素的影响。由给体(D)和受体(A)构成的 COFs 中的给电子-受体(D-A)体系可以促进光诱导电子与空穴的分离。表面面积和形貌影响衬底激子的传递速率。不同的化学成分和取代基可以调节聚合物的能带结构，从而影响其氧化还原能力。化学结构和几何结构在光催化反应中也起着重要作用。

以共价微孔聚合物(CMPs)为例，CMPs 是一种具有  $\pi$  共轭结构的多孔聚合物，赋予其半导体特性，能带位置和带隙可以通过精细选择的单体聚合来调节以匹配光催化反应。通常，用于构建 CMPs 的单元是芳香分子。引入杂原子，如氮(N)、氧(O)和硫(S)，可以改变构成 D-A 体系的单体的电子性质，并引起 CMPs 半导体性质的变化，例如，最高占据分子轨道(HOMO)和最低未占据分子轨道(LUMO)的位置、带隙宽度和光吸收区。由具有特殊电子性质的合适单体构成的具有给体-受体单元的聚合物将赋予聚合物优异的光催化性能<sup>[12]</sup>。

材料的高结晶度可以防止光致电子-空穴的复合，减少缺陷处的电荷捕获。COFs 主要依靠动态共价化学结合和非共价相互作用来构建。利用可逆化学键进行缺陷修复，并促进扩展晶格的形成，扩展晶格是在网状化学的基础上，在拓扑图的指导下，以顶点和边缘建立的。晶格的生长模式(2D 或 3D)取决于所选单体的几何结构，这决定了 COFs 的空间尺寸。三维 COFs 的晶格仅靠共价键维持<sup>[13]</sup>。相反，在层状二维 COFs 中，分子层通过层间  $\pi$ - $\pi$  相互作用，通过层内共价键堆叠连接并结晶。一般来说，在高动态缩合反应中，键越强，形成有序结构就越困难。然而，由超强键连接的晶体聚合物可以在一定条件下实现可逆和自优化机制。

COFs 具有均匀的孔径、规则的孔道和有序的结构，遵循网状化学的拓扑排列。COFs 骨架因为具备的底物富集、空间选择性和其他有利因素使它们成为催化的潜在载体。同时，COFs 的半导体性和光电导性使得 COFs 在光化学领域的应用成为可能。二维 COFs 具有较高的电荷迁移率和电子-空穴分离效率，保证了其出色的光催化性能。因此对 COFs 的光化学研究迅速增加，正在成为一个新兴的研究热点。

## 1.2 COF 发展背景

COFs 理论上具有超高的比表面积和高的化学稳定性，这使得它们成为理想的多相催化剂<sup>[13-17]</sup>。近年来，COFs 已经被独特地设计和合成出来。

Yaghi 和同事在 2005 年首次引入了 COF<sup>[18]</sup>，该课题组以苯基二硼酸和六羟基三苯为原料，设计并成功合成了共价有机框架(如图 1-2，图 1-3)。它们的晶体结构完全由 B、C 和 O 原子之间的强键控制，形成了孔隙大小从 7 埃到 27 埃的刚性多孔结构，并且 COF-1 和 COF-5 表现出高热稳定性(热分解温度高达 500°C 至 600°C)、高的永久孔隙率和表面积(每克分别为 711 和 1590 平方米)。

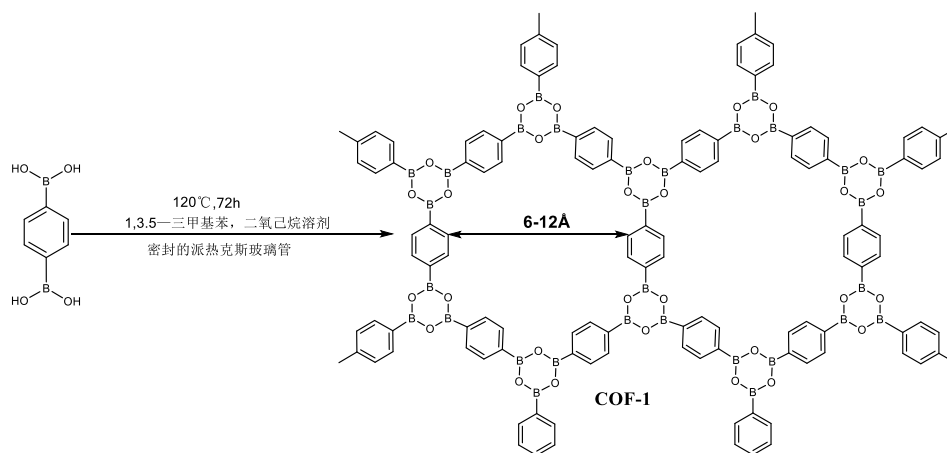


图 1-2 COF-1 合成路线

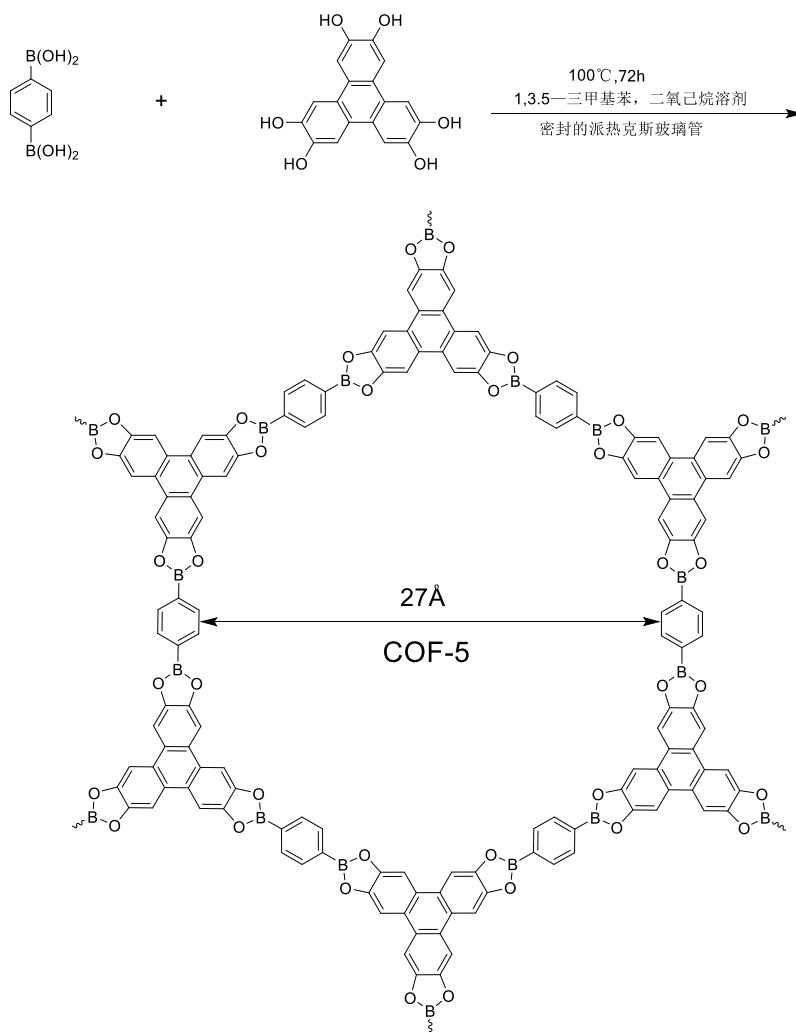


图 1-3 COF-5 的合成路线

自从 Yaghi 及其同事在 2005 年的开创性工作以来, 该研究领域的快速发展吸引了具有不同专业知识的研究人员的强烈兴趣。金属化共价有机框架(COFs)的发展对于生成可回收的催化体系具有实际应用价值。P. L. McGrier<sup>[19]</sup>报道了一个含镍掺杂的脱氢苯并环戊烯单元二维(2D)COF 的合成、表征和催化性质(如图 1-4)。证明了 Ni-DBA-2D-COF 可用于以二甲基乙基硅烷作为还原剂还原裂解几种有机硫化物的芳基碳环。同时 Ni-DBA-2D-COF 催化体系显示出良好的可循环性和收率。

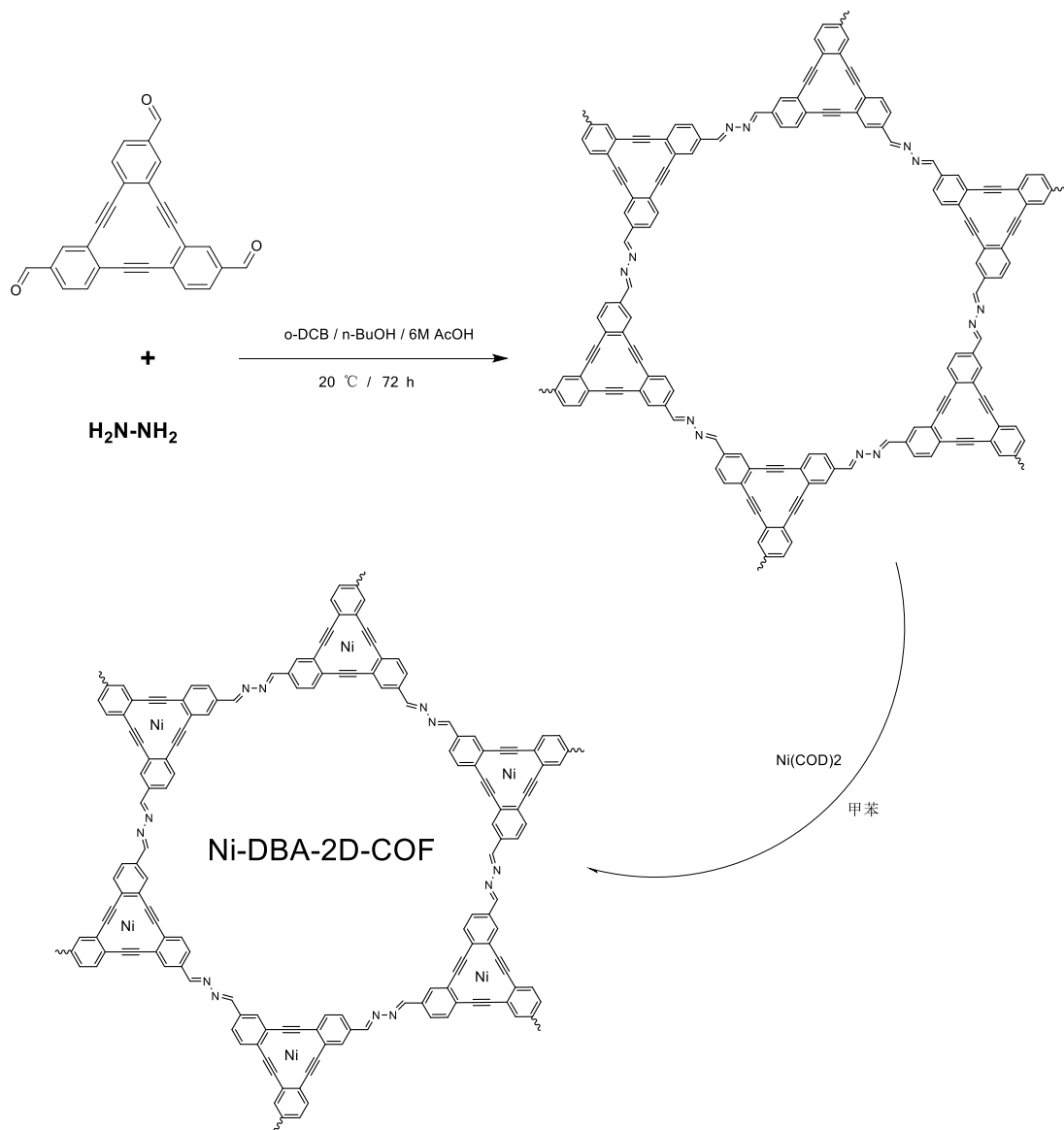


图 1-4 Ni-DBA-2D-COF 的合成路线

Donglin Jiang<sup>[20]</sup>报道了氮原子上带有正电荷的离子结晶多孔 COFs 结构的构建 (如图 1-5), 使其能够创建排列良好但空间受限的离子界面。非常规的反式 AA 堆叠模式使阳离子中心交替向分子结构两侧定向排列, 离子界面赋予 COFs 不同寻常的静电功能。因为聚合物结构上都装饰有电偶极子, 二氧化碳的吸收比中性类似物增加了三倍。这些发现为构建带有离子界面 COFs 提供了一种新的设计方法。

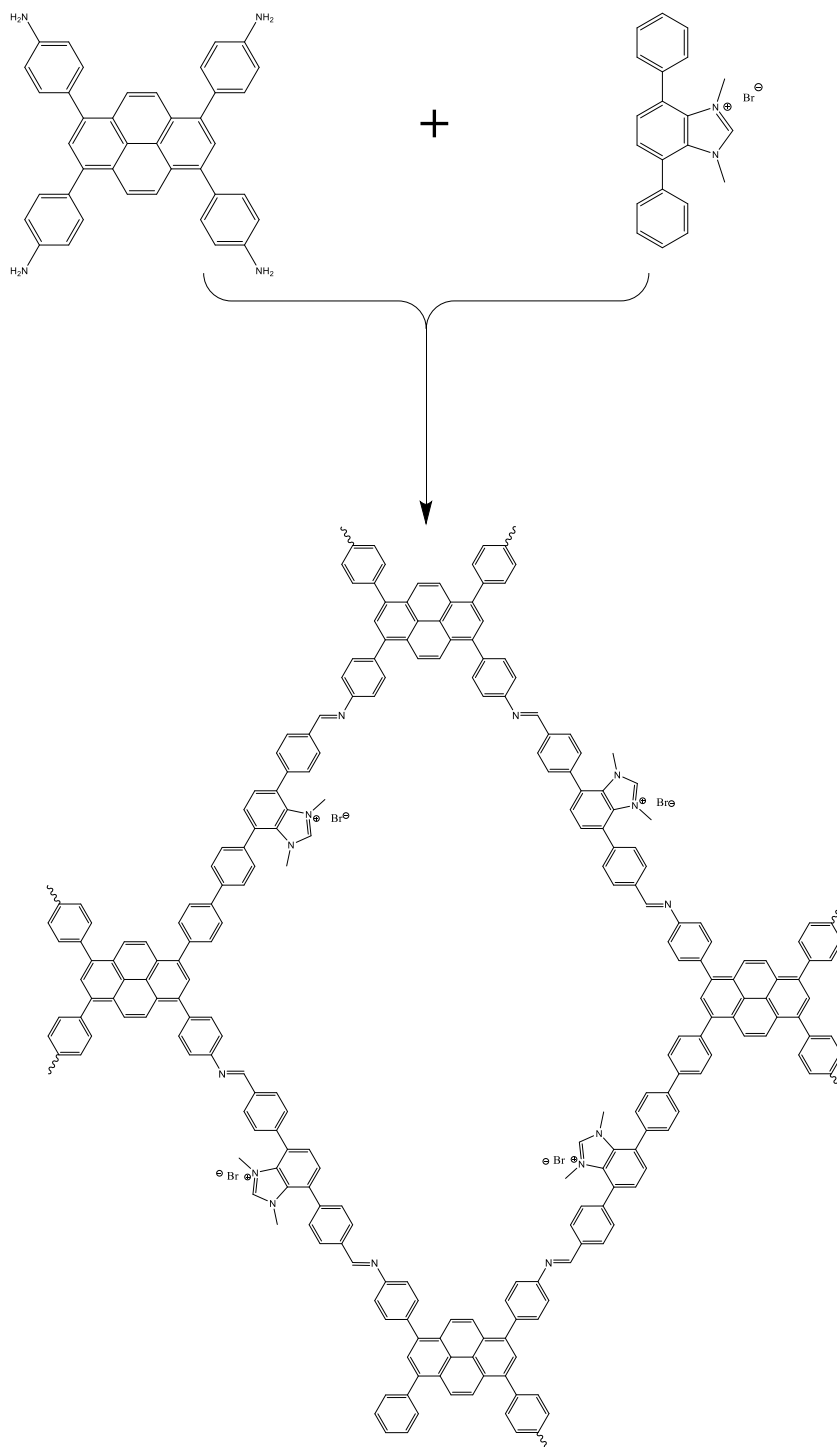


图 1-5 N 上带有正电荷的离子结晶多孔 COFs

### 1.3 COF 的合成方法

#### 1.3.1 溶剂热法

通常，通过溶剂热方法获得各种 COF，类似于在高压釜中合成无机沸石。这需要在耐热玻璃试管中混合不同溶剂中的单体，然后脱气、密封并在指定温度下加热给定的反应时间。接下来，收集沉淀物，洗涤并干燥以产生固体粉末状的

COF(如图 1-1)。

### 1.3.2 离子热法

离子热是在离子液体/熔融盐的存在下形成固体，离子液体/熔融盐既是溶剂又是催化剂。反应通常在高温( $\sim 400^\circ\text{C}$ )和压力下在厚壁容器中进行，如耐热玻璃管<sup>[21]</sup>。Bojdys 等采用该方法合成一系列 COFs；其中 COF-2 是将 2,6-萘二腈和氯化锌放在石英玻璃安瓿中，在  $400^\circ\text{C}$  下离子热缩合反应 40 小时得到的(图 1-6)<sup>[22]</sup>。这种合成方法的反应条件非常苛刻，反应温度高，会引起不必要的分解和缩合副反应。此外，这种方法制备的 COFs 大多是无定形的，缺乏长程分子秩序，这就导致了这种方法没有得到很多关注。

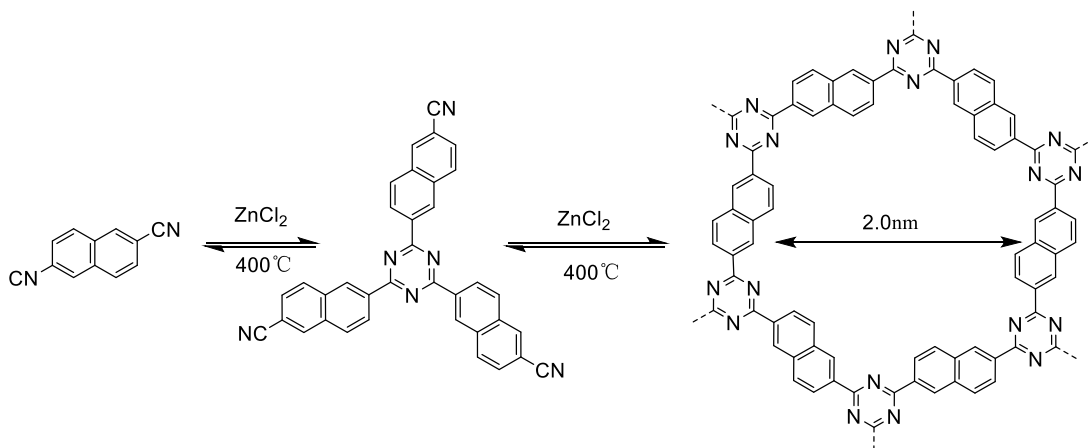


图 1-6 离子热法合成 COF-2 路线

### 1.3.3 微波合成

在过去的几年里，微波作为化学中的替代能源的使用得到广泛的探索<sup>[23-25]</sup>。与溶剂热法相比，微波有许多优点，例如大大减少了反应时间，形成了更清洁的产品，这使得快速合成 COFs 成为可能。最近，库珀等人在  $100^\circ\text{C}$  的微波辐射下搅拌 20 分钟，合成了 2D COF-5 和 3D COF-102，这比先前报道的溶剂热法快 200 倍<sup>[26]</sup>。

### 1.3.4 声化学合成

声化学合成是一种低功耗、省时、经济的合成方法。在声化学合成过程中，溶剂中气泡的形成和崩塌(称为空化效应)产生局部高温高压，加速 COFs 的结晶。声化学合成的优点是反应时间短，比表面积大，产物的晶体尺寸小。因此声化学合成方法作为传统技术的替代路线正受到极大关注，因为该方法快速且经济<sup>[27,28]</sup>。Ahn 等人利用该方法合成了 COF-1 和 COF-5，以三甲苯和 1,4-二氧六环的混合物

为原料，在一个超声单元中，只需 1 小时就能得到 COF-1<sup>[29]</sup>。使用该方法制备 COF-1 比常规的制备方法快 400 倍，具有几乎相同的表面积。

### 1.3.5 机械化学合成

机械化学途径在现代合成化学领域中具有相当重要的意义，因为它仅通过手动研磨就能实现简单、快速、无溶剂和室温合成<sup>[30,31]</sup>。最近，Banerjee 等人报道了三种 COF 的形成<sup>[32]</sup>，他们利用席夫碱缩合反应，通过使用杵和研钵研磨反应形成。与溶剂热法合成的 COF 不同，得到的 COF 具有石墨烯状的层状结构；这很可能归因于机械化学合成过程中 COFs 层的剥离。

### 1.3.6 光促进合成

最近，在波长为 200-2500 纳米的模拟太阳光照射下，通过在氩气气氛下在石英管中混合 1,2,4,5-苯四胺四盐酸盐(BTA)和六酮基环己烷八水合物(HCH)并加入少量水和乙酸作为助催化剂，以诱导有效的亚胺缩合，仅 3 小时就合成了高度共轭和结晶的 COF(HCC-COF)<sup>[33]</sup>。但据观察，在光线不足的条件下，则会形成无定形的 COF。由于扩展的共轭结构有利于电荷转移，合成的 COF 显示出最高的电导率  $2.22 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

### 1.3.7 其他方法

原则上，有机偶联反应可以用来制备 COFs 材料。例如，由于其高选择性，使用  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$  作为催化剂，通过铃木反应缩合三嗪单体和硼酸酯化合物来合成一系列 CTFs<sup>[13]</sup>。其他偶联反应，如 Sonogashira-Hagihara 偶联反应也用于制备 COFs 材料<sup>[34]</sup>。

## 1.4 COF 材料的应用

COFs 由于其有趣的特性，丰富了催化和转化的各个方面。

### 1.4.1 催化应用

COFs 因为具有大表面积、结构多功能性、易表面改性和化学稳定性高等特点。所以，与传统的无定形固体和无机沸石相比，COFs 成为催化应用的优秀候选材料。此外，从多相催化的角度来看，它们还具有许多其他特性：它们可以作为催化活性金属的宿主；其良好的隔离结构减小了的金属聚集；大的空间分离允许在同一 COF 中合并多个催化位点，从而赋予协同催化特性；它们具有可渗透的

通道，使底物能够方便地接触到催化活性实体，从而允许在纳米反应器内进行简单有效的化学反应，而且它们很容易与反应介质分离，从而提供可持续性和经济可行性。

### 1.4.2 电化学应用

电催化反应被认为是电能和化学能相互转化的最直接和有效的途径之一。自 20 世纪 80 年代初以来，用于各种能量转化过程(如水分解反应和  $\text{CO}_2$  还原)的先进电催化剂的设计和开发引起了研究界的极大关注；这些工艺通常被认为是清洁、绿色和可再生的。最近，研究人员发现掺杂杂原子如氮的共价结构可以增强电化学反应性<sup>[35]</sup>。在这方面，各种基于 COFs 的电催化剂由于其可调的结构和电子性质、所需的多元素组成、大的表面积和精确可控的离子扩散和传输通道而被研究人员设计研究。

### 1.4.3 化学传感材料

最近，因为 COF 材料特殊的结构可调性，一些研究人员开始探索其作为化学传感材料的能力<sup>[36]</sup>。现代社会越来越需要对无机和有机物质进行敏感和有选择性的检测，如环境监测、医疗诊断、食品质量控制、化学威胁检测和实验室/工业生产。因此，人们制作了一系列基于 COFs 的化学传感器，用于高效地检测有毒金属离子、硝基爆炸物甚至水分。此外，COFs 的多孔性、高热稳定性和轻量性在各种气体吸附和储存方面的应用备受关注，如  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{NH}_3$  等。同时它们还是导电膜和药物传递剂的潜在候选材料。

## 1.5 COFs 在光催化中的应用

在 COFs 的各类应用中，光催化是将几乎无限的太阳能直接转化为化学能的有效手段之一。因此，研究人员为了提高光化学反应性和光催化能力，对探索 COF 这一近十年来出现的新型材料表现出极大的兴趣；COFs 提供了一个设计可控的平台，具有大表面积、结构多功能性、易表面改性和化学稳定性高等特点。由于这些吸引人的特性，它们能够应用于例如选择性二氧化碳还原、水的分解、有机物降解、单线态氧生成和光解有机转化。

### 1.5.1 $\text{CO}_2$ 还原

将大气中的  $\text{CO}_2$  视为可用作碳源的原材料，使研究人员能够在解决全球变暖

问题的同时定义一种新的化学物质。因此，研究人员已经开始设法合成各种类型的光催化剂，从而更好的利用太阳能将  $\text{CO}_2$  有效转化为更有价值的化学品或燃料。

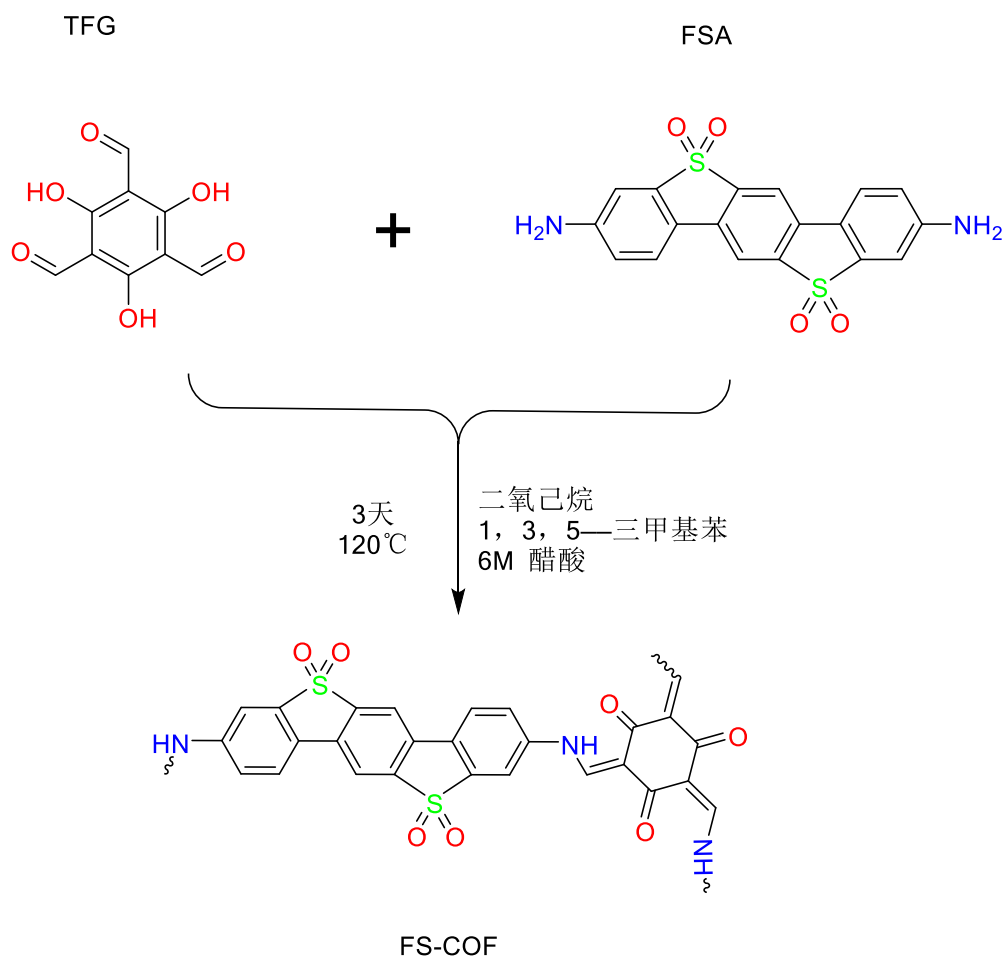
Zhu 等人设计了高化学稳定性和热稳定性的无金属氨基 COFs，且具有高的光催化和电子性能<sup>[37]</sup>。该课题组制备了两种结晶氮键 2D COFs 作为光催化剂(即 ACOF-1 和 N3-COF)，并将  $\text{CO}_2$  还原为  $\text{CH}_3\text{OH}$ ，其中水作为环境友好和廉价的还原剂。ACOF-1 和 N3-COF 均表现出较高的比表面积和层间  $\pi$ - $\pi$  堆积。由 ACOF-1 和 N3-COF 的电化学和光催化性能显示，两者在 480~500 nm 范围内具有较高的吸光度，光带隙约为 2.6 eV，表明它们的光催化活性较高。

### 1.5.2 水的分解

近年来，以晶体和多孔形式与金属簇或有机配体结合的 COF 已被应用于不同的领域，包括催化、传感、和气体储存。这鼓励研究人员将 COF 与各种其他成分结合起来，从而实现所得杂化材料的迷人特性，如大表面积、长程有序结构、可调带隙和优异的可见光吸收率。由于上述性质，复合材料在光催化领域受到了特别的关注。

最近，张等人通过共价结合  $\text{NH}_2$ -UiO-66 到 TPPA-1-表面，合成了一种具有稳定 MOF 和 COF 杂化材料<sup>[38]</sup>。这种新材料显示出高度多孔的骨架，具有良好的结晶度和大的表面积，并被开发用于可见光照射下的光催化析氢。与其他 MOF 和 COF 的光催化剂相比，这种 COF-MOF 杂化材料显示出极高的析氢速率，这归因于  $\text{NH}_2$ -UiO-66 和 TpPa-1-COF 之间匹配良好的带隙，以及杂化材料界面上的有效电荷分离。

同样，库珀等人报道了有机半导体的制备和利用，以抗坏血酸作为牺牲电子给体，铂作为助催化剂，用于光催化制氢<sup>[39]</sup>。通过 2,4,6-三甲酰基间苯三酚(TFG)和 FSA 的席夫碱缩合反应制备出了 FS-COF 的结晶、微孔和理想化的重叠结构，此外，FS-COF 显示出高外部量子效率(3.2%)和高析氢速率( $10.1 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ )，在 420 nm 下稳定的光化学反应可达 50 h。



### 1.5.3 有机污染物的光降解

污染物的处理长期以来一直受到人们的关注，因为它含有许多源于各种人为活动的废弃物<sup>[40,41]</sup>。可见光响应的光催化剂提供了一种可持续的途径，通过直接从阳光中收集能量来缓解环境问题。早些时候，许多小组概述了用于水环境下处理的各种二氧化钛基无机半导体<sup>[42,43]</sup>。最近与无机光催化剂相比，科学家们发现了有机光催化剂对有机污染物降解的各种优势。这导致了研究人员对有机光催化材料开展了各项研究，其中，由于 COFs 周期性的结构提供了以高度可控和以可预测的方式将光催化单元集成到扩展结构中的策略，因此引起了极大的关注。此外，通过选择合适的构建单元、连接模式和堆叠模式，可以有效地确定它们的光电特性和带隙。同时受 COF 结构多样性的启发，人们开发了各种光催化材料。然而，由于结构周期性，相同的 COFs 系统具有有限的结构单元，这阻碍了它们同时满足增强光催化活性的所有要求，包括宽吸收范围、大表面积、高电荷分离效率和长期稳定性。为了克服这些问题，He 等人最近开发了一种有效的策略，通过共价整合 MOFs 和 COF 来合成一系列多组分异质结材料<sup>[44]</sup>。

### 1.5.4 单线态氧生成

单线态氧的产生因在诸如废水处理、精细化学合成、光动力应用、血液灭菌、利用阳光激活的除草剂和杀虫剂、光氧化、DNA 损伤、癌症的光动力疗法(PDT)和聚合物科学等各种应用中的用途而在全世界受到关注。

因此近年来, 研究人员将注意力集中在合成光活化 COF, 该 COF 可进一步用于生成单线态氧。Jiang 等人合成了一种具有高稳定性、扩展  $\pi$  共轭、低带隙能量和高吸光度的锯齿状、扁平状和扭曲状的二维 COF 分子用于生成单线态氧<sup>[45]</sup>。

### 1.5.5 光解有机转化

大分子有机半导体光催化剂因为可以选择合适的供体和受体单元以及它们的排列来调节它们的光电子性质, 所以在近些年相当受欢迎, 它们已经被有效地用作可见光光氧化反应的稳定平台<sup>[46]</sup>。多年来, 各种过渡金属配合物和有机染料已经在许多光氧化反应中用作光催化剂, 但是它们的均相性质、高成本、繁琐的回收和差的可回收性限制了它们的大规模应用。考虑到 COFs 的优点, 刘等人通过三嗪单体与 2,5-二甲氧基对苯二甲醛的简单缩合反应制备了基于三嗪的 COFJLU5<sup>[47]</sup>。由于其周期性的柱状  $\pi$  阵列结构而使得该化合物具备了良好的光催化前景, 该结构源于聚合物片的分层堆叠。理论上, 这使得它拥有良好的激子扩散和迁移。此外, 它还具有其他几个优点, 如: (1)与席夫碱相邻的甲氧基通过共振效应增加了化学稳定性; (2)电子供体受体结构, 增强了光催化性能。

## 1.6 发展趋势与课题提出

总之, COF 是一种多孔的、部分结晶的有机材料, 它能使有机分子以足够精确的原子整合成有序的结构。同时它们具有独特的特性, 如可调的分子设计、可控孔径的高孔隙率、可调的电子/物理性质和优异的稳定性。这些特性为 COF 材料在气体和能量存储、吸附和催化应用领域提供了卓越的潜力。在这种背景下, 到目前为止已经开发了多种合成方法, 包括溶剂热、离子热、机械化学、声化学、微波和光促进合成。

几乎所有优良的 COFs 材料的合成过程都具有一定的复杂性。如催化剂、长时间反应、严格的反应条件、分离过程等, 这些都是提高实验室研究效率和工业生产 COFs 的限制因素。此外 COFs 的刚性骨架和高聚合度都使其难以进一步加工。因此, 开发温和绿色的制备方法, 提高 COFs 的加工性能是研究的难点和热

点<sup>[6]</sup>。

同时 COFs 的光电性能主要取决于组成其各基团和结构的特性。然而，光催化结构的制备中单体最佳组合仍存在许多不确定性。同时，制备的过程中人工操作十分繁琐。因此有必要引入智能模拟、计算分析和自动化操作以预测不同单体构成的聚合物的性能，这就能克服工作量大的问题。同时理论计算和实验探索可以相互证实并深刻解释结构与性能之间的存在的内在关系。但计算模拟的进一步完善有赖于计算理论的发展和大量的实验数据<sup>[48]</sup>。

尽管挑战一直存在，但不可否认 COFs 仍然是很有前途的光催化材料。因此，本课题在增加 COF 样本材料，寻找光催化结构的制备中单体的最佳组合方式的基础上，用氨醛缩合反应设计合成了一种共轭聚合物光催化材料，本课题所制备的产物有着大  $\pi$  键的共轭结构，该  $\pi$  共轭结构理论上能使 COF 具有较强的半导电能力以及在可见光区域有较宽吸收，并且结合 COF 本身所具有的高比表面积、化学稳定性高等优点，产物在光催化方面理论上有着较好的性能。

## 第 2 章 COF 聚合物光催化剂的合成

### 2.1 实验准备部分

实验所用试剂详见表 2-1，实验所用仪器详见表 2-2

表2-1 实验设计药品及溶剂

| 药品名称                                    | 规格        | 生产厂家       |
|---|-----------|------------|
| 4,4',4''-三氟三苯胺                          | AR        | 迈瑞尔试剂      |
| 氰基胍                                     | AR        | 迈瑞尔试剂      |
| 氢氧化钾,KOH                                | AR        | 阿拉丁        |
| 甲氧基乙醇                                   | AR        | 迈瑞尔试剂      |
| 对苯二乙醛                                   | AR        | 迈瑞尔试剂      |
| N,N-二甲基甲酰胺                              | AR        | 阿拉丁        |
| 乙酸,CH <sub>3</sub> COOH                 | AR        | 阿拉丁        |
| 丙酮,CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>    | AR        | 西陇化工       |
| 四氢呋喃                                    | AR        | 阿拉丁        |
| 二氯甲烷,CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>    | AR        | 南昌金沙化工     |
| 无水乙醇,CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH | AR        | 国药试剂       |
| 无水硫酸镁,MgSO <sub>4</sub>                 | AR        | 阿拉丁        |
| 硅胶                                      | 300-400 目 | 烟台新城硅胶材料公司 |
| 溴化钾,KBr                                 | AR        | 西陇化工       |

表2-2 实验所用仪器

| 设备名称      | 仪器型号           | 生产厂家           |
|-----------|----------------|----------------|
| 电热鼓风干燥箱   | 101-2A         | 天津泰斯特仪器有限公司    |
| 分析天平      | FA1004         | 上海良平仪器仪表有限公司   |
| 循环水式真空泵   | SHZ-D(III)     | 义乌市予华仪器有限责任公司  |
| 磁力搅拌器     | S22-2          | 上海司乐仪器有限公司     |
| 旋转蒸发器     | SY-2000        | 上海亚荣生化仪器厂      |
| 紫外可见分光光度计 | Cary 300       | 美国 Varian 公司   |
| 超声波清洗器    | KQ3200DE       | 昆山市超声仪器有限公司    |
| 核磁共振仪     | Bruker dmX 400 | 德国 Bruker 公司   |
| 氙灯光源      | PLS-SXE300+    | 北京泊菲莱公司        |
| 手提式紫外分析仪  | WFH-2048       | 杭州齐威仪器有限公司     |
| 高速离心机     | HC-3018        | 安徽中科中佳科学仪器有限公司 |
| 红外光谱仪     | Vertex         | 瑞士 Bruker 公司   |
| 空气泵       | ACO-003        | 森森基团有限公司       |

## 2.2 制备实验部分

实验制备目标产物 L-COF 的合成路线如下图 2-1 所示。

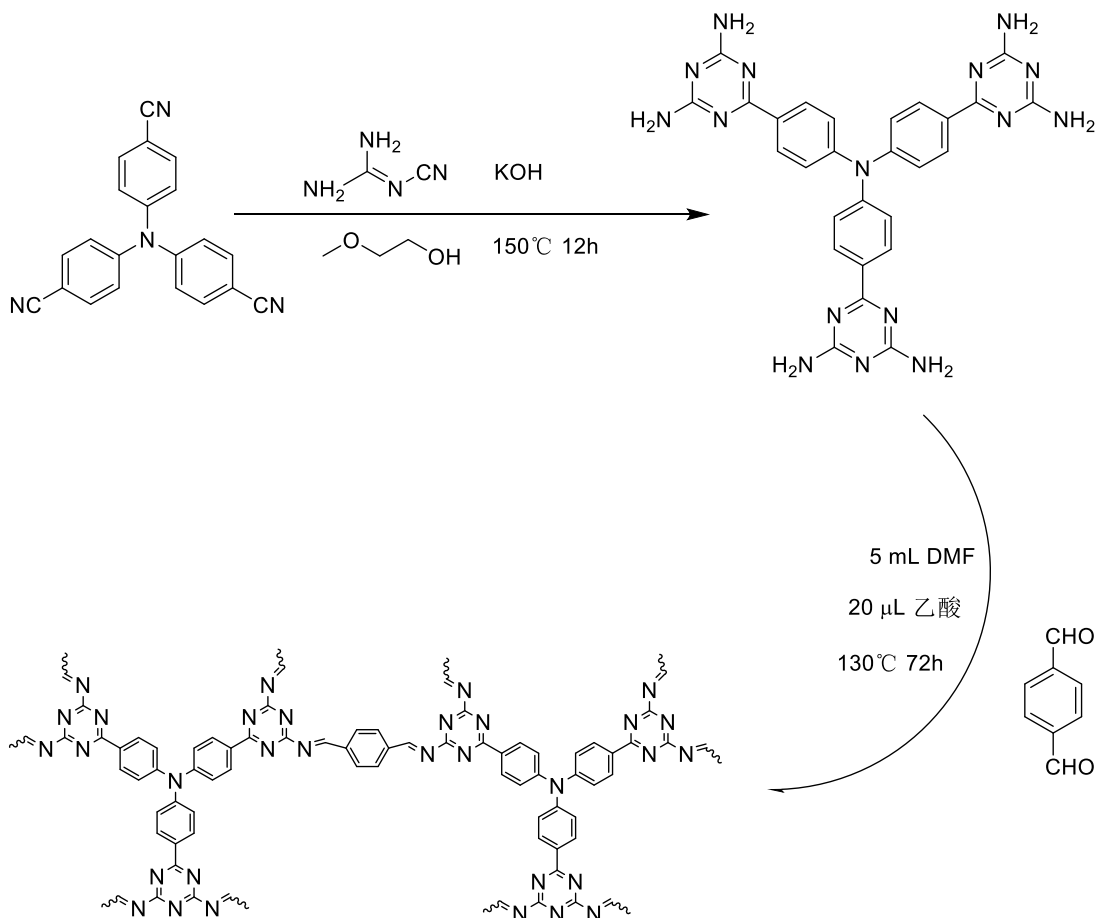


图2-1 L-COF的合成路线

### 2.2.1 氨基单元单体 A 的设计合成

将 4,4',4''-三氰三苯胺(0.6402 g, 约 2 mmol)、氰基胍(1.0143 g, 约 12 mmol)、氢氧化钾(0.2244 g, 约 4 mmol)和甲氧基乙醇(30 mL)在室温下在烧瓶中混合,用氮气气氛保护,并随着反应物的搅拌,将温度升至 150°C,反应 12 小时。反应完毕后将所得溶液及固体倒入热水(500 mL)中,然后通过过滤操作过滤出黄色沉淀,并用热水(100 mL)洗涤五次。洗涤完毕后将沉淀在真空下干燥 48 小时,以石油醚:乙酸乙酯=4:1 为流动相,以硅胶为固定相,对干燥得到粉末进行柱层析分离,得到 1.1 g 氨基单元单体 A,产率为 96%。

### 2.2.2 COF 聚合物光催化剂的合成

取一个洁净、干燥的具高真空阀玻璃磨口反应聚合 Schlenk 管(50 mL)，称取单体 A(570 mg，约 1 mmol)和对苯二甲醛(486 mg，约 3 mol)，并加入 5 mL N,N-二甲基甲酰胺和 20  $\mu$ L 乙酸作为溶剂，塞上橡胶塞后充分超声使得混合物分散均匀，然后将 Schlenk 管置于液氮中，待管中液体冷冻成固态后，用真空泵将其抽真空，旋紧盖子，用吹风机将冰冻的液体融化，然后继续液氮下冷冻处理，按照上述流程反复 3 次。保证实验体系中无氧环境提高真空度，用密封纸密封，130°C 下反应 72 h。反应完成后，将反应冷却至室温，用二氯甲烷，丙酮和四氢呋喃洗涤 3 至 5 次，然后在真空干燥箱中在 80°C 下干燥 12 h，以获得粉末产物。得到 603 mg L-COF 聚合物光催化剂(产率约为 57%)。

## 第 3 章 COF 聚合物光催化剂的表征

### 3.1 结构确定

#### 3.1.1 单体 A 结构的确定(NMR)

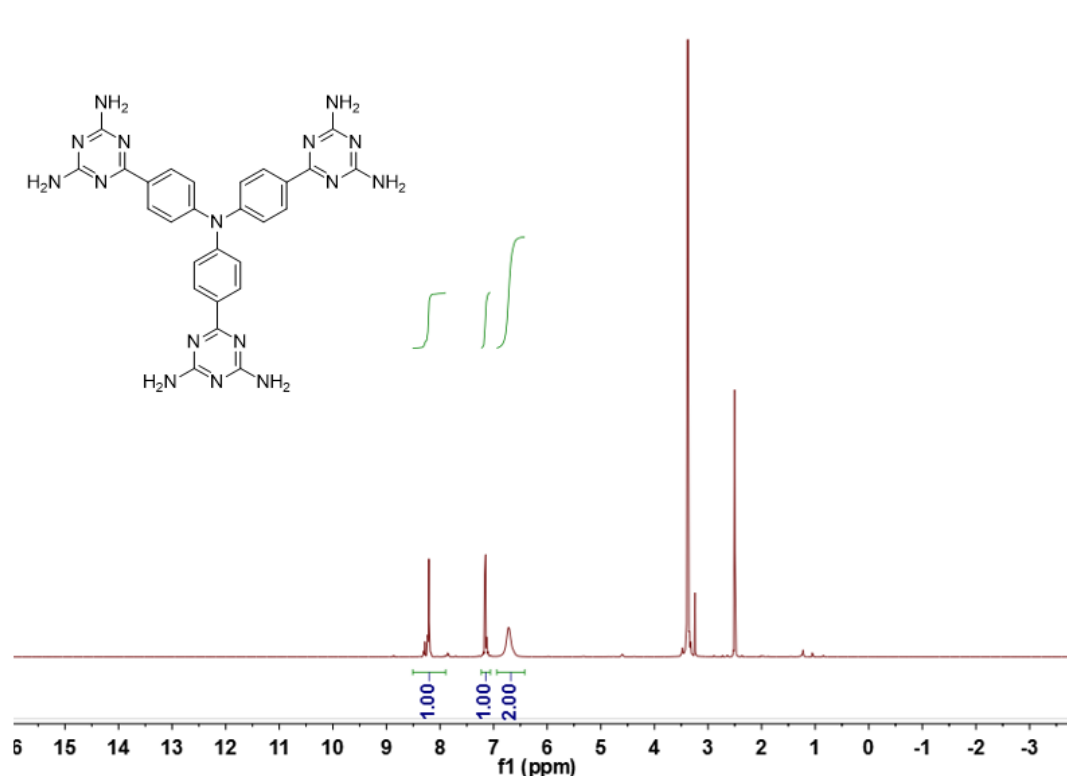


图 3-1 单体 A 的核磁共振氢谱图

实验中所制备的单体 A 是通过  $^1\text{H}$  NMR 谱进行确认的(如图 3-1), 以氘代二甲基亚砷(即氘代 DMSO)为标准参考物质, 以氘代氯仿为溶剂, 如核磁共振氢谱所示, 化学位移为 2.5 左右的峰为氘代氯仿的峰, 化学位移为 3.3 左右的峰为氘代氯仿中的水峰, 剩下三组峰积分面积之比为 1:1:2, 结合单体 A 的结构可知, 单体 A 有三组不同环境的氢, 两组为苯环上的氢, 一组为氨基上的氢, 且其氢个数之比为 1:1:2, 与氢谱图一致。由此可知单体 A 制备成功。

## 3.1.2 L-COF 聚合物光催化剂结构的确定(IR)

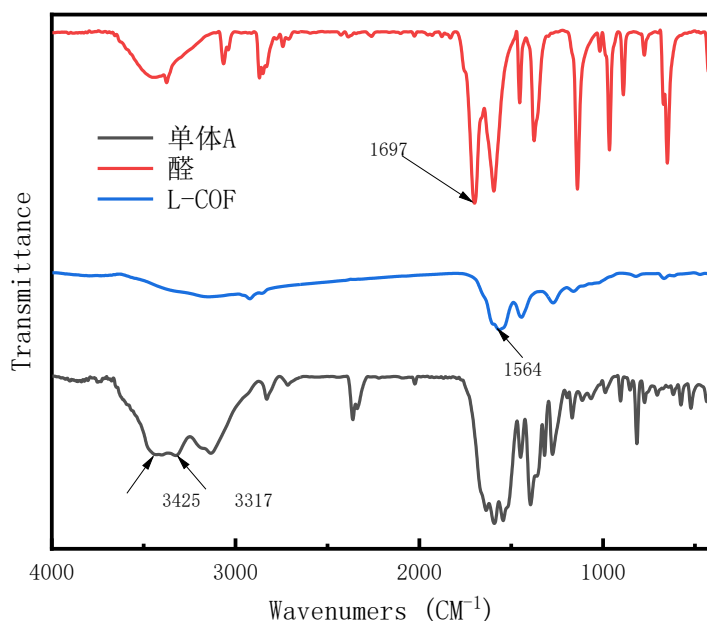


图 3-2 单体 A、对苯二甲醛和 L-COF 聚合物的红外光谱图

对聚合反应的两个反应物(单体 A 和对苯甲醛)和目标产物 L-COF 进行了红外光谱的表征。如图 3-2 所示, 单体 A 伯胺的  $\nu_{\text{N-H}}$  在  $3500\sim 3200\text{ cm}^{-1}$  区域呈现出两个中强谱带, 为不对称伸缩振动峰和对称伸缩振动峰。对苯二甲醛中羰基在  $1697\text{ cm}^{-1}$  出现了高强度强且尖锐的特征峰, 为羰基的伸缩振动。同时醛的另一特征峰是醛基质子的伸缩振动, 在  $2880\sim 2650\text{ cm}^{-1}$  出现的两个中强度的吸收峰, 是由费米共振产生的。而这些特征峰在目标产物 L-COF 中都已消失, 且在  $1564\text{ cm}^{-1}$  中出现了亚胺键( $\text{RCH}=\text{NH}$ )的特征峰, 综上所述证明了, 胺基与醛基发生了胺醛缩合反应, 脱水后生成了亚胺键, 即反应顺利进行, 成功得到了目标聚合物 L-COF。

## 3.2 聚合物的理化性质表征

### 3.2.1 热稳定性测试(TGA)

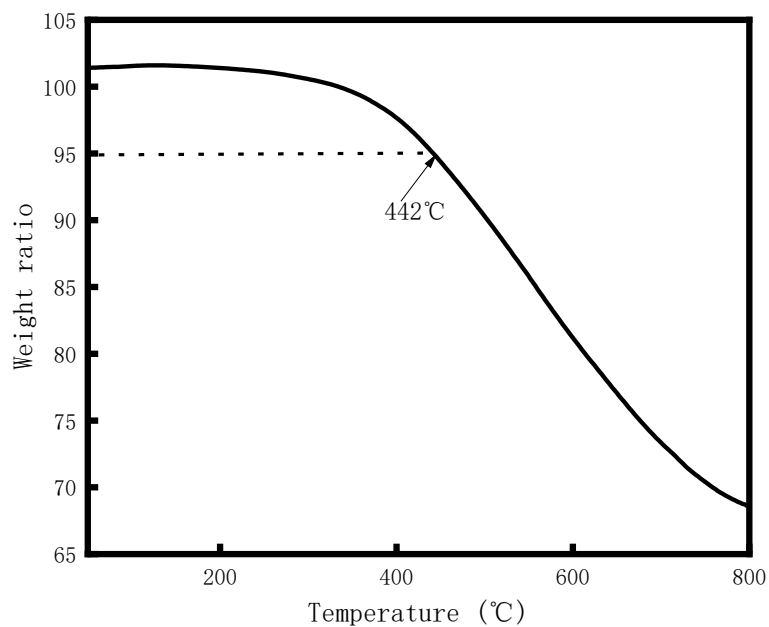


图 3-3 聚合物光催化剂的热重分析图

由热重分析(如图 3-3)可知, L-COF 聚合物光催化剂在 350°C之前基本不发生分解, 5%热失重温度在 442°C左右, 最终在 790°C下剩余的质量约占总质量的 67%。综上所述, L-COF 聚合物作为光催化剂的热稳定性良好, 能够胜任较高温环境。

### 3.2.2 场发射扫描电子显微镜分析(SEM)

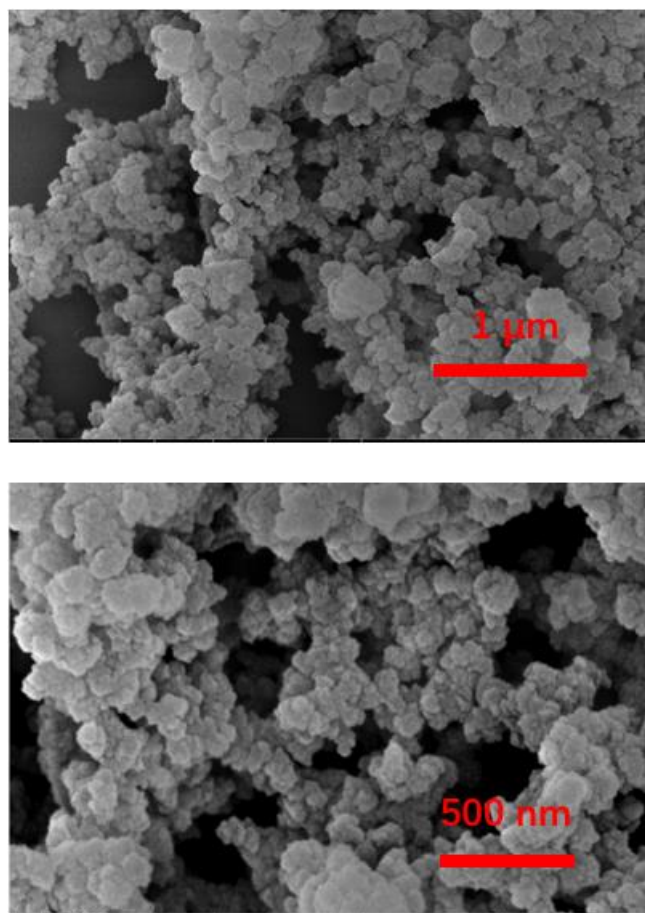


图 3-3 聚合物光催化剂的扫描电镜图

对 L-COF 进行场发射扫描电子显微镜分析, 扫描电镜如图 3-3 所示, L-COF 聚合物基本上是不规则的小颗粒球状, 粒径大小基本都小于 500 nm, 但还为到纳米材料级别(100 nm), 表明了实验制备的聚合物是一种无定型的状态, 孔洞较多, 符合共价有机框架的多孔特性, 表面积大, 吸附底物的面积大。

## 3.2.3 聚合物光催化剂对罗丹明 B 降解速率的研究

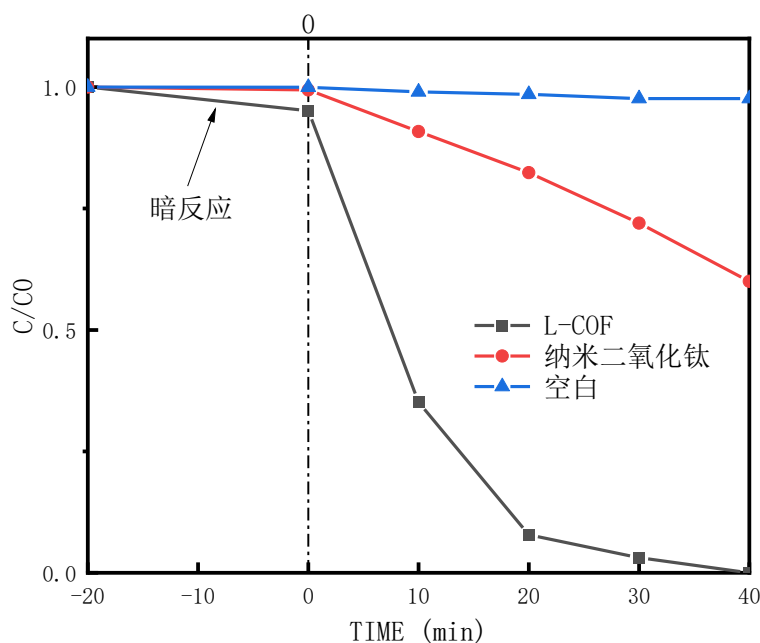


图 3-4 聚合物光催化剂对罗丹明 B 的降解

在含有 100 mL 10 ppm(10 mg/L)的罗丹明 B 水溶液的 200 mL 烧杯中加入 10 mg 聚合物光催化剂(L-COF), 避光超声暗反应 20 min, 先烧杯中加入磁子并开启搅拌器至于氙灯下, 每隔 10 min 从罗丹明 B 水溶液中使用 5 mL 注射器取 2 mL 溶液, 通过有机滤头过滤到 2 mL 离心管内, 稀释 10 倍后, 在 552 nm 下测量其吸光度 A, 设  $C_0$  为反应前浓度, C 是光催化反应后浓度, 根据朗伯比尔定律,  $C_0/C=A_0/A$ 。以时间 T 为横坐标, 以  $C_0/C$  为纵坐标, 作图来衡量光催化剂降解罗丹明 B 的效果(如图 3-4)。同时以纳米二氧化钛为光催化剂和空白作对比实验并作图(如图 3-4)。

如图 3-4 中展示了聚合物光催化剂对罗丹明 B 染料降解的详细情况, 降解速率由快到慢, 可能是由于随着底物浓度的减少, 光催化剂和底物的接触机会减少, 导致了光催化效率的降低, 符合光催化的一般规律。从图中可知, 罗丹明 B 在 40 分钟时降解完毕。相比之下, 传统光催化剂纳米  $TiO_2$  在相同实验条件下 40 分钟仅仅降解 60%, 即 40 分钟时聚合物光催化剂 L-COF 的降解速率纳米  $TiO_2$  的 2.5 倍, 这表明了聚合物光催化剂 L-COF 对罗丹明 B 染料降解效率较好, 有良好的光催化能力。

## 第 4 章 结论与展望

本实验的主要工作是以 4,4',4''-三氰三苯胺、氰基胍、氢氧化钾和甲氧基乙醇为原料在惰性气氛下合成单体 A，利用单体 A 和醛基的氨醛缩合反应制备出了一种共价有机框架(COF)作为光催化剂，以核磁共振和红外光谱确认单体和聚合物的结构。以热稳定性测试测定其热失重温度为 442°C，热稳定性较好。场发射扫描电子显微镜分析得出所制备产物为无定形多孔聚合物。最后用其对罗丹明 B 进行光催化降解，10 mg 光催化剂 40 分钟完成了 50 mL 10 ppm 罗丹明 B 的降解，降解速率是纳米二氧化钛的 2 倍，有良好的光催化能力。综上本实验成功制备出了有较好光催化性能的 COF 材料，为 COF 材料提供了新的研究素材，并为 COF 材料制备提供了思路。

随着研究多年来所取得的进展，COFs 材料的应用有了良好的前景。然而，仍然需要持续努力的改进设计，并实现标准条件下的大规模合成。其中最重要的一个方面是 COFs 材料的耐湿性相对较差，因此，需要开发更多反应的新方法，以在环境条件下赋予其较高的稳定性。此外，必须解决同时设计孔隙和骨架的多功能复合材料所产生的问题。此外，更多的结构细节，如 COFs 材料中缺陷的确定还有待充分探索。还需要对动力学和热力学参数进行更多的研究，以制备高质量的 COFs 材料。此外，在计算模型领域需要进一步研究 COF 材料和客体物种之间具体的相互作用。尽管已经取得了一些不错的成果，但 COFs 的进展仍处于初级阶段。但我们相信，在不远的将来，COFs 的进一步发展必将取得重大进展。

## 参考文献

- [1] J. Schneider, M. Matsuoka, M. Takeuchi, et al. Understanding TiO<sub>2</sub> photocatalysis: Mechanisms and materials[J]. *Chemical Reviews*, 2014, 114(19):9919-9986.
- [2] L. Bruner, J. Kozak. Information on the photocatalysis I the light reaction in uranium salt plus oxalic acid mixtures[J]. *Zeitschrift Fur Elektrochemie Und Angewandte Physikalische Chemie*, 1911, 17(9):354-360.
- [3] E. Baur , A. Perret. Über die einwirkung von licht auf gelöste silbersalze in gegenwart von zinkoxyd. Hely[J]. *Helvetica Chimica Acta*, 1924, 7(1):910-915.
- [4] A. Fujishima, K. Honda. Electrochemical photocatalysis of water at a semiconductor electrode[J]. *Nature*, 1972, 238(5358):37-38.
- [5] 王丹军, 张洁, 郭莉, 等. 基于能带结构理论的半导体光催化材料改性策略[J]. *无机材料学报*, 2015, 30(7):683-693.
- [6] T. Wang, H. Liang, D. A. Anito, et al. Emerging applications of porous organic polymers in visible-light photocatalysis[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(15):7003-7034.
- [7] J. Byun, K. A. I. Zhang. Designing conjugated porous polymers for visible light-driven photocatalytic chemical transformations[J]. *Materials Horizons*, 2020, 7(1):15-31.
- [8] Q. Li, Z. Li. The utilization of post-synthetic modification in opto-electronic polymers: An effective complementary approach but not a competitive one to the traditional direct polymerization process[J]. *Polymer Chemistry*, 2015, 6(38):6770-6791.
- [9] 温九清, 李鑫, 刘威, 等. 二氧化钛纳米材料的非均相光催化本质及表面改性(英文)[J]. *催化学报*, 2015, 36(12):2049-2070.
- [10] H. Urakami, K. Zhang, F. Vilela, et al. Modification of conjugated microporous poly-benzothiadiazole for photosensitized singlet oxygen generation in water[J]. *Chemical Communications*, 2013, 49(23):2353-2355.
- [11] J. Tian, L. Zhang, X. Fan, et al. A post-grafting strategy to modify g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with aromatic heterocycles for enhanced photocatalytic activity[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(36):13814-13821.
- [12] L. Li, W. Lo, Z. Cai, et al. Donor-acceptor porous conjugated polymers for photocatalytic hydrogen production: The importance of acceptor comonomer[J]. *Macromolecules*, 2016, 49(18):6903-6909.
- [13] H. M. El-Kaderi, J. R. Hunt, O. M. Yaghi, et al. Designed synthesis of 3D covalent organic

- frameworks[J]. *Science*, 2007, 316(5822):268-272.
- [14] J. L. Wang, C. Wang, W. Lin, et al. Metal-organic frameworks for light harvesting and photocatalysis[J]. *ACS Catalysis*, 2012, 2(12):2630-2640.
- [15] S. Das, P. Heasman, T. Ben, et al. Porous organic materials: Strategic design and structure-function correlation[J]. *Chemical Reviews*, 2017, 117(3):1515-1563.
- [16] R. K. Sharma, P. Yadav, M. Yadav, et al. Recent Development of Covalent Organic Frameworks (COFs): Synthesis and Catalytic (Organic-Electro-Photo) Applications[J]. *Materials Horizons*, 2020, 7(2):411-454.
- [17] T. Ben, H. Ren, S. Ma, et al. Targeted synthesis of a porous aromatic framework with high stability and exceptionally high surface area[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2009, 48(50):9457-9460.
- [18] A. P. Cote, A. I. Benin, O. M. Yaghi, et al. Porous, Crystalline, Covalent Organic Frameworks[J]. *Science*, 2005, 310(5751):1166-1170.
- [19] W. K. Haug, E. R. Wolfson, B. T. Morman, et al. A Nickel-Doped Dehydrobenzoannulene-Based Two-Dimensional Covalent Organic Framework for the Reductive Cleavage of Inert Aryl C-S Bonds[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(12):5521-5525.
- [20] N. Huang, P. Wang, M. A. Addicoat, et al. Ionic Covalent Organic Frameworks: Design of a Charged Interface Aligned on 1D Channel Walls and Its Unusual Electrostatic Functions[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(18):4982-4986.
- [21] P. Kuhn, M. Antonietti, A. Thomas. Porous, et al. Covalent Triazine-Based Frameworks Prepared by Ionothermal Synthesis[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2008, 47(18):3450-3453.
- [22] M. J. Bojdys, J. Jeromenok, A. Thomas, et al. Rational Extension of the Family of Layered, Covalent, Triazine-Based Frameworks with Regular Porosity[J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(19):2202-2205.
- [23] M. B. Gawande, S. N. Shelke, R. Zboril, et al. Microwave-Assisted Chemistry: Synthetic Applications for Rapid Assembly of Nanomaterials and Organics[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2014, 47(4):1338-1348.
- [24] J. K. Yong, R. S. Varma. Microwave-Assisted Preparation of 1-Butyl-3-methylimidazolium Tetrachlorogallate and Its Catalytic Use in Acetal Formation under Mild Conditions[J]. *Cheminform*, 2006, 46:135-141.
- [25] V. Polshettiwar, M. N. Nadagouda, R. S. Varma, et al. Microwave-Assisted Chemistry: a Rapid

- and Sustainable Route to Synthesis of Organics and Nanomaterials[J]. *Cheminform*, 2009, 40(21):260-272.
- [26] N. L. Campbell, R. Clowes, L. K. Ritchie, et al. Rapid Microwave Synthesis and Purification of Porous Covalent Organic Frameworks[J]. *Chemistry of Materials*, 2009, 21(2):204-206.
- [27] J. H. Bang, K. S. Suslick. ChemInform Abstract: Applications of Ultrasound to the Synthesis of Nanostructured Materials Adv[J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(10):1039-1059.
- [28] P. Cintas, J. L. Luche. Green chemistry[J]. *Green Chemistry*, 1999, 1(3):115-125.
- [29] S. T. Yang, J. Kim, H. Y. Cho, et al. Facile synthesis of covalent organic frameworks COF-1 and COF-5 by sonochemical method[J]. *RSC Advances*, 2012, 2(27):10179-10181.
- [30] T. Friščić. New opportunities for materials synthesis using mechanochemistry[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20(36):7599-7605.
- [31] S. L. James, C. J. Adams, C. Bolm, et al. Mechanochemistry: opportunities for new and cleaner synthesis[J]. *Chemical Society Reviews*, 2012, 41(1):413-447.
- [32] B. P. Biswal, S. Chandra, S. Kandambeth, et al. Mechanochemical synthesis of chemically stable isoreticular covalent organic frameworks[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(14):5328-5331.
- [33] S. Kim, H. C. Choi. Light-promoted synthesis of highly-conjugated crystalline covalent organic framework[J]. *Communications Chemistry*, 2019, 2(1):1-8.
- [34] Z. Xiao, Y. Zhou, X. Xin, et al. Iron (III) Porphyrin-Based Porous Material as Photocatalyst for Highly Efficient and Selective Degradation of Congo Red[J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2016, 217(4):599-604.
- [35] L. Qu, Y. Liu, J. B. Baek, et al. Nitrogen-doped graphene as efficient metal-free electrocatalyst for oxygen reduction in fuel cells[J]. *ACS Nano*, 2010, 4(3):1321-1326.
- [36] S. He, T. Zeng, S. Wang, et al. Facile synthesis of magnetic covalent organic framework with three-dimensional bouquet-like structure for enhanced extraction of organic targets[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(3):2959-2965.
- [37] Y. Fu, X. Zhu, L. Huang, et al. Azine-based covalent organic frameworks as metal-free visible light photocatalysts for CO<sub>2</sub> reduction with H<sub>2</sub>O[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 239: 46-51.
- [38] F. M. Zhang, J. L. Sheng, Z D Yang, et al. Rational design of MOF/COF hybrid materials for photocatalytic H<sub>2</sub> evolution in the presence of sacrificial electron donors[J]. *Angewandte Chemie*

International Edition, 2018, 57(37):12106-12110.

[39] X. Wang, L. Chen, S. Y. Chong, et al. Sulfone-containing covalent organic frameworks for photocatalytic hydrogen evolution from water[J]. *Nature Chemistry*, 2018, 10(12):1180-1189.

[40] M. Yadav, R. Gupta, R. K. Sharma, et al. Green and sustainable pathways for wastewater purification[M]. *Advances in Water Purification Techniques*. Elsevier, 2019, 355-383.

[41] R. K. Sharma, M. Yadav, R. Gupta, et al. Water quality and sustainability in India: challenges and opportunities[M]. *Chemistry and Water*. Elsevier, 2017, 183-205.

[42] D. Friedmann, C. Mendive, D. Bahnemann, et al. TiO<sub>2</sub> for water treatment: parameters affecting the kinetics and mechanisms of photocatalysis[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, 99(3):398-406.

[43] S. Y. Lee, S. J. Park. TiO<sub>2</sub> photocatalyst for water treatment applications[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2013, 19(6):1761-1769.

[44] S. He, Q. Rong, H. Niu, Y. Cai, et al. Platform for molecular-material dual regulation: A direct Z-scheme MOF/COF heterojunction with enhanced visible-light photocatalytic activity[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 247:49-56.

[45] A. Nagai, X. Chen, X. Feng, et al. A Squaraine-Linked Mesoporous Covalent Organic Framework[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, 125(13):3858-3862.

[46] J. S. Wu, S. W. Cheng, Y. J. Cheng, et al. Donor-acceptor conjugated polymers based on multifused ladder-type arenes for organic solar cells[J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44(5):1113-1154.

[47] Y. Zhi, Z. Li, X. Feng, et al. Covalent organic frameworks as metal-free heterogeneous photocatalysts for organic transformations[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(44):22933-22935.

[48] Y. Bai, L. Wilbraham, B. J. Slater, et al. Accelerated discovery of organic polymer photocatalysts for hydrogen evolution from water through the integration of experiment and theory[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(22):9063-9071.

## 致谢

时光荏苒，岁月如梭，大学的四年学习生涯转眼就即将步入终点。回首往昔，仿佛大一时青涩幼稚的自己就在昨日。记忆触手可及，在这四年中，我彷徨过、奋斗过、焦虑过、兴奋过、失望过也开心过。但凡此种种都将成为我人生路上不可磨灭的印记，因此我要在此感谢所有在我求学路上提供帮助的人，是你们让我的大学生活多姿多彩，是你们让我在大学生涯中真正有所收获。

首先我要感谢南昌航空大学这样一个好的平台，能让我无忧无虑的安心学习，感受独属于大学的那一份宁静美好。

其次我要感谢各位老师对我耐心的教导，特别是秦元成老师和曾桂生老师，你们是我科研路上第一位领路人，是你们让我对科研这条路产生了兴趣，让我在大学期间就有了些小成果，并有了参加科研竞赛的经历，我也希望能以你们为目标，在科研路上走的更宽更远。

同时我要感谢班上的各位同学，尤其是我的三位室友-黄锦程、高李健、冯林喜，正是班上和寝室的和谐环境才让我有了良好的学习和生活的环境，也正是你们的优秀，给了我强大的动力，决心奋战研途。

我还要感谢在实验室帮助过我的何安旺师兄和初楚师姐，正是你们耐心的指导与帮助才让我收获了许多关于实验知识与技巧，顺利完成了“三小”和毕设实验。

感谢小黄同学的四年陪伴，共同学习、共同进步的同时也让我初尝爱情甜蜜。

最后更要感谢我的父母和各位家人们，感谢你们在背后默默的为我付出，你们为我不辞辛劳、披荆斩棘，这才让我的人生能畅通无阻。

人们常说人生苦短，但幸好还有你们！



南昌航空大学

# 毕业设计（论文）

题    目：含钨硒化镍复合材料的制备及其性能研究

学    院：环境与化学工程学院

专业名称：材料化学

班级学号：17023211

学生姓名：景于娣

指导教师：许秋华

2021年06月

# 南昌航空大学

## 毕业设计（论文）任务书

### I、毕业设计(论文)题目：

含钨硒化镍复合材料的制备及其性能研究

### II、毕业设计(论文)使用的原始资料(数据)及设计技术要求：

1. 查阅不少于 30 篇的相关文献，其中外文期刊不少于 10 篇。
2. 独立完成外文文献翻译，字数不少于 3000 字，完成不少于 5000 字的开题报告。
3. 独立设计完成实验方案，且实验方案设计合理、分析方法得当。
4. 合成一系列不同比例的含钨硒化镍复合材料并优化合成条件。
5. 对所合成的产物进行电化学性能测试。
6. 对性能好的样品进行必要的物相和结构表征。

### III、毕业设计(论文)工作内容及进度安排：

- |                        |                         |
|------------------------|-------------------------|
| 1. 查找文献并完成外文翻译和开题报告的撰写 | 2021.02.22 至 2021.03.07 |
| 2. 毕业论文调查、研究、实验        | 2021.03.08 至 2021.05.02 |
| 3. 毕业论文撰写、修改、定稿        | 2021.05.03 至 2021.05.23 |
| 4. 毕业论文评审              | 2021.05.24 至 2021.05.31 |
| 5. 毕业论文答辩              | 2021.06.01 左右           |

#### IV、主要参考资料：

1. 付春阳. 硒化镍的制备及其电催化性能的研究[D]. 西北师范大学, 2019.
2. 孟惠惠. 硫属化合物的合成及其电催化析氢性能的研究[D]. 青岛科技大学, 2018.
3. 陈曙光, 李雄波, 蔡富轩, 等. 立方二硒化镍  $\text{NiSe}_2$  的形貌控制合成与生长机理[J]. 长沙理工大学学报(自然科学版), 2015, 12(2): 90-94.
4. Zhang C Q, Bai Y W, Zhang Y, et al. Effects of iron doping on the hydrogen evolution reaction performance of self-supported nickel selenides[J]. Results in Physics, 2019, 14: 102522.
5. Liu H, Wang K, He W J, et al. Phosphorus-doped nickel selenides nanosheet arrays as highly efficient electrocatalysts for alkaline hydrogen evolution[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2021, 46(2): 1967-1975.

环境与化学工程学院 材料化学专业类 170232 班

学生（签名）：

日期： 自 2021 年 02 月 22 日至 2021 年 06 月 01 日

指导教师（签名）：

助理指导教师(并指出所负责的部分)：

材料化学 系主任（签名）：\_\_\_\_\_

附注:任务书应该附在已完成的毕业设计说明书首页。

# 南昌航空大學

## 学士学位论文原创性声明

本人声明，所呈交的论文是本人在导师的指导下独立完成的研究成果。除了文中特别加以标注引用的内容外，本论文不包含法律意义上已属于他人的任何形式的研究成果，也不包含本人已用于其他学位申请的论文或成果。对本文的研究作出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式表明。坚决杜绝论文买卖、代写、抄袭、剽窃等不良现象，确保毕业设计（论文）质量。本人完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

作者签名：

日期：

导师签名：

日期：

## 学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅和借阅。本人授权南昌航空大学可以将本论文的全部内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

作者签名：

日期：

导师签名：

日期：

# 含钨硒化镍复合材料的制备及其性能研究

学生姓名：景于娣      班级：170232

指导老师：许秋华

**摘要：**采用水热法一步合成了一系列含钨硒化镍材料，所得产品用 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)进行表征，利用线性扫描伏安法(LSV)研究了样品的电催化析氢性能，并研究了钨的掺杂量对硒化镍电催化析氢的影响。实验结果表明：钨掺杂可以提高硒化镍的电催化析氢性能，未掺杂钨的硒化镍在  $10 \text{ mA/cm}^2$  电流密度下需要的过电位为  $420 \text{ mV}$ ，而掺杂后性能最好的含钨硒化镍材料在  $10 \text{ mA/cm}^2$  电流密度下需要的过电位为  $274 \text{ mV}$ ，且硒化镍的电催化析氢性能与钨的掺杂量有关，当掺杂的钨与镍的物质的量之比为  $1:40$  时，产物的性能最好，随后，钨掺杂量越多，性能越差。X 射线衍射(XRD)结果显示，所制备的产品衍射峰明显，掺杂后的硒化镍衍射峰更高更尖锐，结晶度更好。扫描电子显微镜(SEM)表征结果显示，钨的掺杂改变了硒化镍的形貌。

**关键词：**钨掺杂；硒化镍；电催化；析氢反应

**指导老师签名：**

## **Preparation and properties of neodymium-containing nickel selenide composite**

Student name: Yudi Jing      Class: 170232

Supervisor: Qiuhua Xu

**Abstract:** A series of neodymium containing nickel selenide materials were synthesized by hydrothermal method in one step. The products were characterized by X-ray diffractometry (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The electrochemical hydrogen evolution performance of the samples was investigated by linear scanning voltammetry (LSV), and the effect of the doping amount of neodymium on the electrocatalytic hydrogen evolution of nickel selenide was also studied. The experimental results show that neodymium doping can improve the electrocatalytic hydrogen evolution performance of nickel selenide. The overpotential of nickel selenide without doping neodymium is 420 mV at the current density of 10 mA/cm<sup>2</sup>, while the overpotential of nickel selenide containing neodymium doping with the best performance is 274 mV at the current density of 10 mA/cm<sup>2</sup>. Moreover, the electrocatalytic hydrogen evolution performance of nickel selenide is related to the doping amount of neodymium. When the ratio of the doping amount of neodymium to nickel is 1:40, the product has the best performance. Subsequently, the more the doping amount of neodymium, the worse the performance. The X-ray diffraction (XRD) results show that the diffraction peak of the prepared products is obvious, and the diffraction peak of the nickel selenide doped with neodymium is higher and sharper, and the crystallinity is better. The results of scanning electron microscopy (SEM) show that the doping of Nd changed the morphology of nickel selenide.

**Keywords:** neodymium doped; nickel selenide; electric catalytic; hydrogen evolution reaction

**Signature of Supervisor:**

# 目 录

|                         |    |
|-------------------------|----|
| 第 1 章 绪论                |    |
| 1.1 引言.....             | 1  |
| 1.2 过渡金属硒化物的研究进展.....   | 2  |
| 1.3 硒化镍的研究进展.....       | 4  |
| 1.4 选题依据和意义.....        | 7  |
| 1.5 研究内容.....           | 7  |
| 第 2 章 材料的制备及性能测试        |    |
| 2.1 实验药品和仪器.....        | 9  |
| 2.1.1 实验药品.....         | 9  |
| 2.1.2 实验仪器.....         | 9  |
| 2.2 实验步骤.....           | 9  |
| 2.2.1 硒化镍的制备.....       | 9  |
| 2.2.2 硝酸钪的制备.....       | 10 |
| 2.2.3 含钪硒化镍的制备.....     | 10 |
| 2.3 材料的表征.....          | 11 |
| 2.4 材料的电化学测试.....       | 11 |
| 2.4.1 电极的制备.....        | 11 |
| 2.4.2 循环伏安法(CV).....    | 11 |
| 2.4.3 线性扫描伏安法(LSV)..... | 11 |
| 第 3 章 结果与讨论             |    |
| 3.1 材料的电化学测试分析.....     | 12 |
| 3.2 材料的 XRD 表征分析.....   | 13 |
| 3.3 材料的 SEM 表征分析.....   | 15 |
| 第 4 章 总结与展望             |    |
| 4.1 总结.....             | 17 |
| 4.2 展望.....             | 17 |
| 参考文献.....               | 18 |
| 致谢.....                 | 21 |

## 第 1 章 绪论

### 1.1 引言

能源是人类赖以生存和发展的基础，随着社会经济的不断发展，人类社会对能源的需求与日俱增，目前所使用的能源大多是化石能源，而非化石能源占比较小，传统化石能源不仅带来了严重的环境污染问题，而且有逐渐枯竭的趋势，因此迫切需要开发清洁、可再生新能源<sup>[1,2]</sup>。氢能作为零碳排放的能源，具有丰富的储量、优异的能量转化效率、优越的能量密度，是二十一世纪人们所熟知的重要清洁能源，如何有效可持续地产氢是未来人类步入氢能经济时代首先要解决的问题<sup>[3]</sup>。传统的制氢方法主要有：(1) 通过煤、石油和天然气等化石燃料制氢，该方法目前已具有较为成熟的制备工艺，但仍有大量副产物产生，然后被释放出来，对环境的污染严重，另一方面随着化石燃料的枯竭，这将不利于社会的长期发展，违背了可持续发展的初衷，并且不利于氢能的普及推行；(2) 甲醇蒸汽转化制氢，该方法在国内的使用较为广泛，但是对设备的要求较高，这就制约了其大规模的应用；(3) 热化学制氢，该方法在高热、高温的条件下采用化学方法通过分解水制氢，但该方法产氢效率较低<sup>[4]</sup>。而新型的产氢方式主要有电解水产氢、光解水产氢、核裂解产氢等<sup>[5]</sup>，相比于其他产氢方式，电解水制氢的方法主要有制得的氢气纯度高、效率高、生产过程更为清洁且原料丰富等特点，还对环境友好，产物为氢气和氧气，因此也是未来能够实现大规模量产的重要途径。但是，电解水制氢过程中也有效率降低和能耗增加的缺点，从而影响到了整个经济效益，这也是目前电解水制氢法的主要受限因素，经过研究发现，这是因为在电解水制氢反应过程中受到了超电势的影响，具体表现为反应过程存在活化能势垒以及各种各样的电阻<sup>[6]</sup>。因此要想高效地电解水制氢，就得有效地降低超电势，通过研究发现当采用的阳极和阴极材料具有高的电催化活性时能够有效的解决这一问题，比如贵金属 Pt、Pd、Ru、Ir 及其氧化物等电极材料，是目前最高效且常用的电催化剂，但是上述材料由于在地球上的含量比较稀缺以及高昂的生产成本等诸多因素，又限制它们的大规模使用。因此，合成出具备超电势低、电催化活性高、导电性好、稳定性优异、原料来源丰富、生产成本低的非贵金属电催化剂，对提高产氢效率、降低能耗和减少成本等显得十分重要<sup>[7]</sup>。

近年来，硫族化合物(氧化物、硫化物、硒化物以及碲化物)因其具有一定的电催化分解水活性、容易制备等而受到了广泛的关注，硒化物相比于氧化物和硫

化物具有更高的导电性，同时在溶液中又比碲化物具有更强的离子吸附力，因而更具备发展潜力。其中，过渡金属硒化物已被认为是最具发展前景的电催化分解水的催化剂之一。

## 1.2 过渡金属硒化物的研究进展

近年来，关于过渡金属硒化物的研究有很多，如硒化钼、硒化钨、硒化铁、硒化钴、硒化镍、硒化铜、硒化锌等，它们按结构类型可以分为层状硒化物和非层状硒化物。层状金属硒化物大多具有 M-Se-M 三明治层状结构，在许多物理性质上显示出很大的各向同性，由于具有很强的表面效应，其性能会随层数的变化而急剧变化，层状结构中两个原子之间存在范德华相互作用，典型的层状金属硒化物有  $\text{MoSe}_2$  和  $\text{WSe}_2$ 。非层状金属硒化物主要包括  $\text{FeSe}_2$ 、 $\text{CoSe}_2$ 、 $\text{NiSe}_2$ 、 $\text{CuSe}_2$ 、 $\text{ZnSe}_2$  等，晶体结构呈黄铁矿型结构，具有立方对称和相对各向异性，在黄铁矿晶体中，原子对之间存在共价作用<sup>[2]</sup>。

在析氢方面，硒化钼、硒化钨、硒化铁、硒化钴、硒化镍作为电催化析氢催化剂的应用研究较多，而硒化铜和硒化锌作为光催化析氢催化剂的应用相对较多，以下综述了部分过渡金属硒化物在电化学析氢方面的研究。

Jiang 等<sup>[8]</sup>采用溶剂热法合成了由超薄纳米片组成的花状  $\text{MoSe}_2$  纳米球，原子力显微镜分析表明，通过改变正醇溶剂链可以控制  $\text{MoSe}_2$  纳米片的厚度，正醇溶剂链越长，纳米片的厚度越薄。通过在 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中测试合成的  $\text{MoSe}_2$  纳米片的析氢反应(HER)电催化性能，以及对水中罗丹明 B 的去除来测试其吸附性能，得知在乙醇溶剂中制备的  $\text{MoSe}_2$  具有最好的电化学和吸附性能，这可能是由于其结晶度和润湿性优于其他样品。研究表明，除了厚度外，表面亲水性也是影响  $\text{MoSe}_2$  纳米片应用性能的重要因素。

Guo 等<sup>[9]</sup>利用六羰基钼为钼前驱体，硒粉为硒源，通过有机溶液方法合成具有网状和花状形貌的  $\text{MoSe}_2$  纳米结构，所制备的  $\text{MoSe}_2$  纳米结构由几层不同取向的超薄纳米片组成，超薄  $\text{MoSe}_2$  纳米片的排列是可调的，可以形成多孔网状或离散的花状纳米结构，具有较大的比表面积和丰富的暴露边缘位点。在合成的  $\text{MoSe}_2$  纳米结构上观察到优异的 HER 活性，具有低过电位、小的 Tafel 斜率和长期的耐久性。乙酸清洗可以有效地去除  $\text{MoSe}_2$  表面的有机分子，也可以有效地提高合成的  $\text{MoSe}_2$  纳米结构的 HER 活性。

Vikraman 等<sup>[10]</sup>采用溶液浴和射频溅射相结合的方法在 FTO 衬底上制备了由  $\text{MoS}_2$  和  $\text{WSe}_2$  层状组成的范德华异质结构。通过拉曼光谱(Raman)分析证实了

WSe<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub> 异质结构的形成, X 射线光电子能谱(XPS)详细描述了异质结构的组成。制备二硫化钨和 WSe<sub>2</sub> 异质结构是提高电催化活性的有效途径, 该异质结构产生了界面电子转移, 减少了 H 原子在电极表面的吸收能力, 从而显著提高了析氢 HER 动力学。结果表明, WSe<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub> 异质结构是一种高效的电催化剂, 在 20 h 内具有稳定的性能, 过电位低, Tafel 斜率小, 电化学表面积证实了它们改善电催化行为的能力。因此, 这种制备具有高度相互作用界面的 WSe<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub> 异质结构的方法显著提高了表面电导率。该研究为二维异质结构的构建提供了一条可能的途径, 并可能扩展其在各种能量器件中的应用。

Zhang 等<sup>[11]</sup>采用简单的两步水热法制备了 FeSe<sub>2</sub>/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 异质结。随后, 采用 XRD、SEM、TEM、XPS 和 VSM 等一系列理化技术对复合材料进行了表征。为了评价 FeSe<sub>2</sub>/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 异质结的 HER 性能, 还进行了电化学测试。由于 FeSe<sub>2</sub> 纳米棒和 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 纳米颗粒独特的能带结构和它们之间显著的耦合效应, 促进了复合材料的导电性, 从而促进了 HER 中的电荷定向转移, FeSe<sub>2</sub>/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 异质结表现出优异的 HER 活性。此外, 与单一的 FeSe<sub>2</sub> 纳米棒相比, 在酸性介质中 FeSe<sub>2</sub>/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 复合材料具有更大的电化学活性面积, 更低的过电位和更小的 Tafel 斜率, 同时异质结在 9 h 内表现出良好的稳定性。更重要的是, FeSe<sub>2</sub>/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 异质结作为地球上丰富的非贵金属材料, 可直接作为酸性介质中析氢的稳定电极。这些优异的电化学性能表明, FeSe<sub>2</sub>/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 异质结是一种优良的电催化剂, 有望用于大规模的水裂解。

Zhou 等<sup>[12]</sup>通过将 Mo 成功掺杂到 CoSe 晶格中, 合成了一种高性能的 HER 电催化剂。XRD、HRTEM、Raman 光谱和 EXAFS 分析表明, Mo 掺杂的 CoSe 存在晶格收缩, 优化了 CoSe 的电子结构, 表面的 Mo 原子还可以作为质子转化为氢的有效活性位点。理论计算进一步表明, Mo 掺杂会导致 CoSe 晶格收缩, 导致电子态密度连续向费米能级转移, 晶格收缩增强了 CoSe 的金属性质, 从而增加了材料的本征电导率。实验和理论证明, 在酸性条件下, Mo 掺杂 CoSe 可以提高电催化 HER 性能, Co<sub>0.8</sub>Mo<sub>0.2</sub>Se 表现出最佳的 HER 活性, 连续电解 10 h 后, 其催化性能保持率接近 99 %。

Karuppasamy 等<sup>[13]</sup>简单的水热过程, 利用廉价且丰富的前驱体合成了一种在酸性介质中用于 HER 的活性复合电催化剂 CoS<sub>2</sub>/CoSe@C, 并与 CoS<sub>2</sub>@C 和 CoSe@C 催化剂进行比较。由于 CoSe 和 CoS<sub>2</sub> 之间的协同效应, CoS<sub>2</sub>/CoSe@C 复合催化剂表现出优异的 HER 活性, 并具有长期稳定性。

### 1.3 硒化镍的研究进展

除了以上硒化物之外，关于硒化镍的研究也有很多，硒化镍具有窄禁带宽度的电子结构和弱顺磁性，从而具有独特的电学、磁学以及物理化学性质，可以作为一种优良的半导体材料和泡利顺磁性金属化合物，所以它在电化学和催化方面的应用越来越广泛，受到的关注也越来越多<sup>[14]</sup>。为了提高硒化镍的性能，研究者们采用了很多方法对其进行改性，这主要是通过形貌调控、原子掺杂、与其他材料复合等方法进行。以下是关于硒化镍的一些研究。

王夏昆等<sup>[15]</sup>通过溶剂热的合成方法，使硫酸镍和亚硒酸钠反应，成功制备了正八面体的纳米硒化镍。通过控制反应温度和改变反应时间，来研究产物的组成及形貌特征与反应条件的关系，发现在 180 °C 的温度下反应 24 h 是制备正八面体硒化镍的最佳条件。

陈曙光等<sup>[16]</sup>通过在乙二胺、水、水合肼这三种不同的溶剂中将六水合氯化镍和硒粉成功进行水热反应，得到了 NiSe<sub>2</sub> 微球、NiSe<sub>2</sub> 切边切角八面体、不同尺寸的 NiSe<sub>2</sub> 八面体以及 NiSe<sub>2</sub> 纳米线。

陈斌<sup>[17]</sup>通过改变不同的反应条件得到了不同形貌结构的 NiSe<sub>2</sub>、NiSe、Ni<sub>0.85</sub>Se 化合物，并阐述了硒化镍化合物的形成机制，不同的反应时间或反应温度得到的样品形貌会有所不同；在 NiSe<sub>2</sub> 化合物形成过程中，Ni<sup>2+</sup>与 Se<sub>2</sub><sup>2-</sup>生成 NiSe<sub>2</sub> 纳米晶体，而在 Ni<sub>1-x</sub>Se 化合物中，Ni<sup>2+</sup>与 Se<sub>2</sub><sup>2-</sup>生成 Ni<sub>1-x</sub>Se 纳米晶体。

孟惠惠<sup>[18]</sup>通过水热法在不同的温度下合成了不同形貌的 NiSe，探究了温度对产品形貌及性能的影响。随着水热反应温度的升高，合成的 NiSe 从团聚严重的纳米颗粒转变为较为分散的纳米棒，且产品的电催化析氢性能也随之提高。

Bhat 等<sup>[19]</sup>在水热条件下，通过 Ni(OH)<sub>2</sub> 与 Se 离子进行阴离子交换反应 15 h，合成了 NiSe<sub>2</sub> 六方纳米片。另一方面，采用镍表面直接硒化的方法，反应 2 h，合成了 NiSe 纳米片。作为析氢反应的电催化剂，NiSe<sub>2</sub> 纳米片和 NiSe 纳米片在过电位分别为 198 mV 和 217 mV 的情况下，可产生 10 mA/cm<sup>2</sup> 的电流密度，测量得到的 NiSe 纳米片的 Tafel 斜率值为 28.6 mV dec<sup>-1</sup>，比 NiSe<sub>2</sub> 纳米片(72.1 mV dec<sup>-1</sup>)低三倍。与 NiSe<sub>2</sub> 纳米片相比，NiSe 纳米片具有明显的电催化性能，NiSe 纳米片的 HER 动力学与目前最先进的 Pt/C 催化剂相当，且合成时间较短，仅为 2 h。此外，从恒流计时电位法和电化学阻抗谱的结果得出，这两种硒化镍在 30 h 内都表现出了超长的稳定性。这些有趣的发现为高性能电催化材料的设计和开发提供了机会。

田融融等<sup>[20]</sup>采用水热法一步合成由纳米颗粒二次团聚构成的具有高比表面积和丰富孔结构的球形纯硒化镍。室温下, NiSe 具有较高的水合肼分解催化活性, 在很快的时间内就能实现水合肼的完全分解, 这是由于该硒化镍颗粒的比表面积高、孔容大, 产生了更多的催化活性位点; 硒化镍材料作为锂离子电池负极材料使用, 也表现出较高的电化学活性。

宓亚群<sup>[21]</sup>通过湿化学法在不同的反应溶剂中合成了三种形貌结构的硒化镍, 合成后的纳米树枝形貌表现出优于球形纳米颗粒和纳米棒的优异电催化析氧性能。除此之外, 还将铁掺杂到硒化镍中, 研究了其形貌结构和催化性能。

Premnath 等<sup>[22]</sup>合成了一些含钼和不含钼的 NiSe 基电催化剂, 并将其应用于 HER 中。在所研究的催化剂中, Ni<sub>0.5</sub>Mo<sub>0.5</sub>Se 催化剂在低过电位下表现出最高的活性和电流密度(0.197 V@10 mA/cm<sup>2</sup>), 遵循 Volmer HER 机制, Tafel 斜率值证实了这一点。此外, Ni<sub>0.5</sub>Mo<sub>0.5</sub>Se 比纯 NiSe 具有更高的电化学活性, 其比表面积高达 1.201 mF/cm<sup>2</sup>。Ni<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>Se 纳米复合材料对析氢反应(HER)和析氧反应(OER)具有显著的电催化性能, 该材料的电流密度很高, 具有比较低的过电位和十分优异的稳定性, 并表现为三功能电催化剂。因此, 水热合成的 Ni<sub>0.5</sub>Mo<sub>0.5</sub>Se 可以作为一种理想的无铂电催化剂, 可应用于水分解过程。

付春阳<sup>[5]</sup>将氢氧化钠歧化硒粉的方法与水热法结合, 成功制备 NiSe<sub>2</sub> 纳米材料, 并使用 Fe<sup>3+</sup> 离子进行掺杂改性, 提升了材料的电导率, 从而提升 NiSe<sub>2</sub> 的析氢性能。通过研究发现, Fe<sup>3+</sup> 离子掺杂浓度为 10 mol % 时, 所制备的 NiSe<sub>2</sub> 电催化剂析氢性能最好, 接近商业铂碳。这种制备方法非常绿色环保, 可以用于类似的硒化物、硫化物的制备以及相应的离子交换反应。

Zhang 等<sup>[23]</sup>采用惰性气氛硒化法分别在泡沫镍-铁和泡沫镍上制备了含铁和不含铁的自支撑三维多孔 NiSe<sub>2</sub> 纳米带, 研究了它们在碱性溶液中析氢反应的电催化性能, 以及铁掺杂对自支撑硒化镍在 Ni 和 Ni-Fe 泡沫上的析氢反应性能的影响。铁掺杂能促进镍的硒化, 在 Ni-Fe 泡沫表面产生更多的 NiSe<sub>2</sub> 纳米皱纹。铁掺杂 NiSe<sub>2</sub> 催化剂在碱性溶液中可以作为 HER 的有效催化剂。对于析氢反应, 达到 10 mA/cm<sup>2</sup> 的过电位为 181 mV, 比硒化镍泡沫低约 35 mV, 硒化镍-铁泡沫的 HER 交换电流密度约为 0.398 mA/cm<sup>2</sup>, 显著高于硒化镍泡沫的交换电流密度(0.214 mA/cm<sup>2</sup>)。同时, 固定在 Ni-Fe 泡沫上的铁掺杂 NiSe<sub>2</sub> 催化剂 HER 具有良好的稳定性, 稳定性测试 1 h 后达到 10 mA/cm<sup>2</sup> 的过电位无明显增加甚至轻微增加。该研究为设计高效非贵金属过渡金属电催化剂提供了新的见解。

Liang 等<sup>[24]</sup>采用一步溶剂热法制备了泡沫镍支撑的三维多孔纳米花状 Co-NiSe。微观结构表征和 XPS 分析表明, Co 的引入会影响材料的形貌和电子结构。电化学研究表明, Co 掺杂可扩大电化学活性表面积(ECSA), 改善界面电荷转移, 与纯 NiSe 相比, 在碱性溶液中 OER 性能显著提高。Co 掺杂不仅会产生更多的 OER 催化活性位点, 而且通过与 NiSe 的电子相互作用促进电荷转移。这项工作为生成杂原子掺杂的 NiSe 纳米结构提供了一个简单的方案, 可用于多种催化、传感以及能量的存储和转换应用。

汪海琪<sup>[25]</sup>将水热法和硒化法结合制备了一硒化镍和二硒化镍纳米线及其与还原氧化石墨烯复合后的复合材料, 并在酸性电解液中研究了电催化析氢性能。研究表明, 与纯的镍基纳米线相比, 与石墨烯复合后的所有复合材料的电催化析氢性能得到大幅度提升, 特别是二硒化镍纳米线/石墨烯复合材料, 其展现出较低的开启电位, 且具有优异的电催化稳定性。

张之昱<sup>[26]</sup>通过两步水热法制备得到 NiMoO<sub>4</sub>@MoSe<sub>2</sub>/Ni<sub>x</sub>Se<sub>y</sub>/NF 样品, 首先第一步进行 NiMoO<sub>4</sub>/NF 样品的制备, 之后再次通过水热法将 MoSe<sub>2</sub>/Ni<sub>x</sub>Se<sub>y</sub> 材料复合至 NiMoO<sub>4</sub> 纳米阵列中, NiMoO<sub>4</sub> 的阵列结构可以使催化剂表面与溶液的接触增加, 从而在溶液中可以有更多的活性位点存在, 并且通过 MoSe<sub>2</sub> 及 Ni<sub>x</sub>Se<sub>y</sub> 的边缘活性位点的相互结合, 加快了电子传输效率, 降低了 R<sub>ct</sub> 电阻, 使样品具有优异的析氢析氧及全解水活性, 并在 1 M KOH 碱性溶液中能保持长时间的稳定性。实验证明了该方法制备的样品具有良好的电催化活性, 满足了双功能催化剂的需求。

黄杨<sup>[27]</sup>采用一步水热法原位合成 MoSe<sub>2</sub>/NiSe/Ni<sub>3</sub>Se<sub>2</sub>@Ni 复合催化材料。通过表征分析得出, 材料表面形成了硒化镍微岛的硒化钼纳米片相互交错的结构。通过在碱性溶液中测试其电解水性能发现, 作为 HER 过程, 其 10 mA/cm<sup>2</sup> 所需的过电势和 Tafel 斜率分别为 113 mV 和 85.7 mV dec<sup>-1</sup>。作为 OER 过程, 在 100 mA/cm<sup>2</sup> 的电流密度下, 过电势为 397 mV, Tafel 斜率为 44.9 mV dec<sup>-1</sup>。当同时用作阴极和阳极整体催化裂解水时, 只需要 1.583 V 的电池电压就能达到 10 mA/cm<sup>2</sup> 的电流密度, 说明该材料有作为电解水析氢析氧双功能的电催化剂的可能性。

Liu 等<sup>[28]</sup>证实了一种 P 阴离子掺杂提高 NiSe<sub>2</sub> 纳米材料析氢性能的策略。在电流密度为 10 mA/cm<sup>2</sup>、Tafel 斜率为 61.3 mV dec<sup>-1</sup> 时, P-NiSe<sub>2</sub>/CC 的过电位低至 86 mV, 表现出优异的 HER 催化活性, 而且, P-NiSe<sub>2</sub>/CC 在析氢反应中表现出快速

的催化动力学和优异的耐久性。实验结果和理论计算均表明，活性的提高归因于活性位点数目的增加、电荷转移的加速和氢吸附自由能的优化。这项研究为开发其他过渡金属硒化物电催化剂在碱性介质中进行析氢反应提供了一个合理的设计。

## 1.4 选题依据和意义

硒化镍的析氢反应活性远不如贵金属铂基催化剂，这严重限制了其应用。要想获得高效析氢的硒化镍电催化剂，就得想办法增强硒化镍的析氢反应活性。通常，增强析氢反应活性的方法分为两类：(1) 通过制备不同的纳米结构，如纳米片、纳米管和纳米颗粒，增加电化学活性位点数目；(2) 通过多种策略，包括构建异质结构、缺陷工程、掺杂杂原子，来提高固有的催化活性<sup>[28]</sup>。近年来，已有许多优化硒化镍电催化分解水析氢性能的研究，如 N 掺杂 NiSe<sub>2</sub><sup>[29]</sup>、P 掺杂 NiSe<sub>2</sub><sup>[30]</sup>、Mn 掺杂 NiSe<sub>2</sub><sup>[31]</sup>等，然而，关于钆掺杂硒化镍用于析氢反应的研究还未见报道。

稀土元素因其独特的价层电子排布，而具有优异的光、电、磁等特性，可应用于电化学和催化方面。作为一种轻稀土，钆由于在稀土领域具有独特的地位，受到广泛的关注。有研究发现，用钆对电极材料进行掺杂能够有效地降低电极过程的电化学极化，减小电化学反应电阻，改善材料结构的稳定性，提高材料的电化学性能<sup>[32-35]</sup>。

本文以简单、高效的水热法为制备方法，通过对硒化镍进行钆掺杂，得到含钆硒化镍复合材料，来提高硒化镍材料的电解水析氢性能。钆的掺杂会引入缺陷，导致活性位点数目增加，使得其具备更高的氢吸附能，从而提高硒化镍的催化活性。该研究将为获得高效的非贵金属电催化剂提供一定的参考意义。

## 1.5 研究内容

以硝酸镍、硒粉为前驱体，硝酸钆为掺杂剂，采用水热法，通过改变掺杂量，合成一系列不同摩尔比的含钆硒化镍复合材料。用线性扫描伏安法将所合成的不同掺杂量的产物进行电化学析氢性能测试，用极化曲线图进行评价，找出未掺杂的硒化镍的析氢效果，并研究不同掺杂量对硒化镍纳米颗粒析氢性能的影响，对性能最好的样品进行必要的物相和结构表征。对比掺杂前后硒化镍的微观形貌、物相结构以及电化学析氢性能测试结果，找出未掺杂与掺杂后的硒化镍析

氢性能的差异，探究钨与硒化镍之间的协同效应，得到析氢性能优异的电催化材料。

## 第 2 章 材料的制备及性能测试

### 2.1 实验药品和仪器

#### 2.1.1 实验药品

表 2.1 实验药品

| 药品       | 化学式  | 纯度 | 生产厂家         |
|----------|--|----|--------------|
| 硒粉       | Se   | AR | 阿拉丁试剂有限公司    |
| 六水合硝酸镍   | $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | AR | 上海麦克林试剂有限公司  |
| 氧化钕      | $\text{Nd}_2\text{O}_3$                              | AR | 上海麦克林试剂有限公司  |
| 硝酸       | $\text{HNO}_3$                                       | AR | 西陇科学股份有限公司   |
| 全氟聚苯乙烯磺酸 | Nafion   | AR | 美国杜邦         |
| 无水乙醇     | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$                    | AR | 国药集团化学试剂有限公司 |
| 氢氧化钠     | NaOH   | AR | 西陇科学股份有限公司   |
| 氢氧化钾     | KOH  | AR | 国药集团化学试剂有限公司 |

#### 2.1.2 实验仪器

表 2.2 实验仪器

| 名称        | 型号        | 厂家                |
|-----------|-----------|-------------------|
| 电热恒温鼓风干燥箱 | DHG-9030A | 上海精宏实验设备有限公司      |
| 电子万能炉     | DL-1      | 北京市永光明医疗仪器有限公司    |
| 电化学工作站    | CHI760E   | 上海辰华仪器有限公司        |
| X 射线衍射仪   | D8ADVANCE | 德国布鲁克公司           |
| 扫描电子显微镜   | SU8010    | Hitachi           |
| 数控超声波清洗器  | KQ5200DB  | 昆山市超声仪器有限公司       |
| 台式高速离心机   | I-300C    | 北京柏菲莱             |
| 电子天平      | ME204E    | 梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司 |

### 2.2 实验步骤

#### 2.2.1 硒化镍的制备

(1) 称取 0.58 g 硝酸镍于 100 mL 烧杯中，向其中加入 50 mL 去离子水，配制成溶液 a，然后超声处理 30 min，使溶液混合均匀。

(2) 称取 0.158 g 硒粉于 50 mL 烧杯中，再称取 4 g NaOH 加入其中，量取 10 mL 去离子水倒入，配制成溶液 b，用玻璃棒搅拌，待 NaOH 完全溶解后，超声处理 30 min，使溶液分散均匀。

(3) 将溶液 a 和溶液 b 混合搅拌，超声 30 min 后，转移至 100 mL 反应釜内，并将其放置在烘箱中 180 °C 下密封反应 12 h。

(4) 反应完成后，等到反应釜自然冷却至室温，打开烘箱，将其取出，先将样品上清液倒掉一部分，再将样品倒入烧杯中。

(5) 先将烧杯中的样品进行一次离心处理，再用去离子水洗涤后进行离心，洗涤离心操作三次，最后用无水乙醇洗涤后离心，重复此操作三次。

(6) 将离心后的产品置于真空干燥箱中，在 60 °C 下干燥 8 h，干燥后的产品即为硒化镍材料。

### 2.2.2 硝酸钽的制备

(1) 称取 0.0017 g 氧化钽于 100 mL 烧杯中，滴入几滴硝酸使其溶解，然后在电子万能炉上小心蒸发结晶，即可得硝酸钽。将该烧杯贴上标签，标记为 1 号。

(2) 分别称取 0.0084 g、0.0168 g、0.0336 g、0.0672 g、0.1344 g、0.1680 g 氧化钽于 6 个 100 mL 烧杯中，按照上述步骤制备不同量的硝酸钽，依次标记为 2 号、3 号、4 号、5 号、6 号、7 号。

### 2.2.3 含钽硒化镍的制备

(1) 称取 0.58 g 硝酸镍于 1 号烧杯中，加入 50 mL 去离子水，搅拌使其溶解，配成溶液 A。超声处理 30 min，使溶液均匀混合。

(2) 称取 0.158 g 硒粉和 4 g NaOH 于 50 mL 烧杯中，加入 10 mL 去离子水，配成溶液 B。搅拌，待 NaOH 完全溶解后，超声处理 30 min。

(3) 将溶液 A 和溶液 B 混合搅拌，超声 30 min 后，将混合液转移至 100 mL 反应釜内，并将其置于 180 °C 烘箱密封反应 12 h。

(4) 待反应釜自然冷却至室温，取出样品，倒掉一部分上清液后，再将样品倒入烧杯。

(5) 样品进行一次离心处理，再用去离子水和无水乙醇分别洗涤离心三次。

(6) 将离心后的产品置于真空干燥箱中，在 60 °C 下干燥 8 h，即可得到含钽硒化镍复合材料。

(7) 其他试剂用量不变, 换标号不同的烧杯, 重复上述实验步骤, 制备不同摩尔比的含钨硒化镍复合材料。

## 2.3 材料的表征

采用 X 射线衍射仪(XRD), 表征样品的物相及晶体结构特征。采用扫描电子显微镜(SEM)表征样品的形貌结构。

## 2.4 材料的电化学测试

### 2.4.1 电极的制备

(1) 将干燥后的样品分别倒入研钵中进行研磨, 使块状变为粉末状, 研磨后装入试样瓶中, 贴好标签, 留待备用。

(2) 分别称取 5 mg 样品于试样管中, 进行标号。

(3) 取无水乙醇 600  $\mu\text{L}$ 、去离子水 4800  $\mu\text{L}$ 、Nafion 溶液 300  $\mu\text{L}$  于小瓶子中, 超声两分钟, 使其均匀混合, 再分别取 500  $\mu\text{L}$  混合液加入试样管中, 超声 15 min 形成均匀分散液。

(4) 剪取 8 段钛丝, 用砂纸进行打磨后用无水乙醇冲洗, 再剪 0.5 cm $\times$ 0.5 cm 的碳布若干, 将碳布穿在钛丝上。

(5) 用移液枪吸取 25  $\mu\text{L}$  分散液滴在面积为 0.25 cm<sup>2</sup> 的碳布表面, 放在烤灯下烤 20 min 左右, 使碳布表面的分散液被烤干, 然后将钛丝旋转 180°, 使碳布翻转一面, 再重复此操作。

(6) 负载样品的钛丝作为工作电极, 汞/氧化汞电极作为参比电极, 碳棒电极作为对电极, 电解液为 1 M 的 KOH, 在三电极系统电化学工作站进行电化学测试。

### 2.4.2 循环伏安法(CV)

打开电化学工作站预热, 连接电极, 打开测试软件, 扫描范围设置为-0.9 V ~ -1.5 V, 扫描速度 0.1 V/s, 扫描时间 2 min, 使电极活化。

### 2.4.3 线性扫描伏安法(LSV)

扫描速率设置为 0.005 V/s, 线性扫描测试扫描范围为-0.9 V ~ -1.5 V, 采样间隔 0.001 V。

### 第3章 结果与讨论

#### 3.1 材料的电化学测试分析

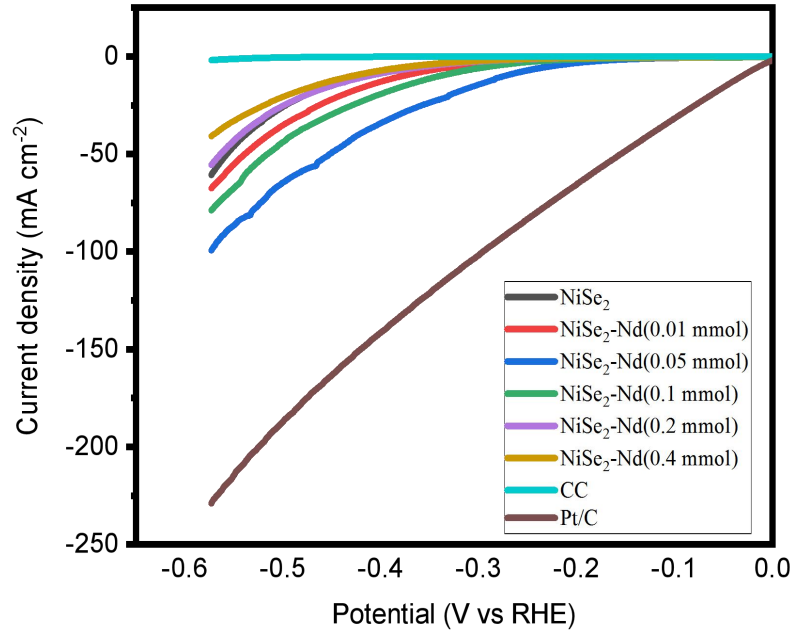


图 3.1 极化曲线图

图 3.1 为所制备的产品、碳布以及铂碳材料的极化曲线图，横坐标为相对于氢电极的电位，纵坐标为电流密度。从该图可以看出所制备的材料中钕掺杂量最多的硒化镍析氢效果反而最差，掺杂量为 0.2 mmol 的材料与纯硒化镍的析氢效果相当；掺杂量小于 0.2 mmol 的材料析氢性能均优于纯硒化镍，其中析氢性能最好的是钕掺杂量为 0.05 mmol 的硒化镍，但效果仍远不如铂碳材料。

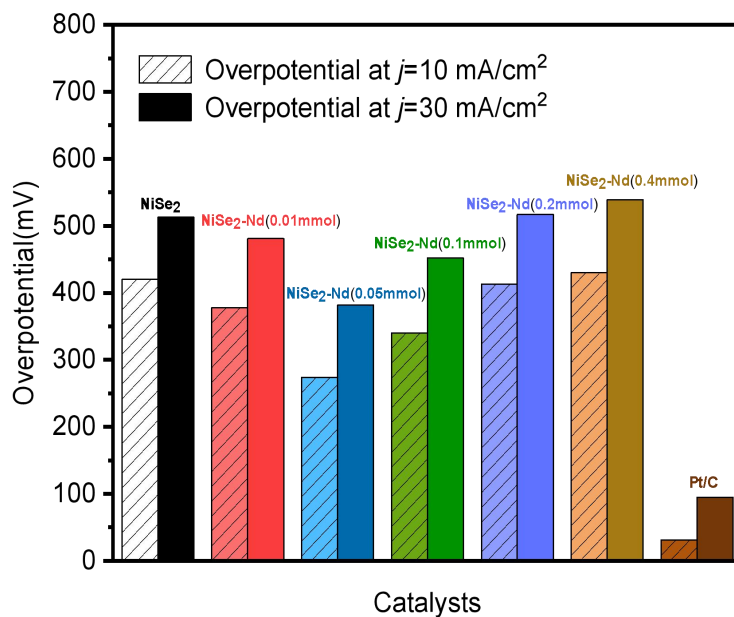


图 3.2 在电流密度分别为  $10 \text{ mA/cm}^2$ 、 $30 \text{ mA/cm}^2$  时，产品的过电位柱状图

图 3.2 为产品和铂碳材料在电流密度达到  $10 \text{ mA/cm}^2$  和  $30 \text{ mA/cm}^2$  时的过电位柱状图，该图可以比较同一电流密度下的过电位的大小，从而可以更为直观地比较不同钨掺杂量的硒化镍的析氢效果。纯硒化镍在  $10 \text{ mA/cm}^2$  电流密度下需要的过电位为  $420 \text{ mV}$ ，在  $30 \text{ mA/cm}^2$  电流密度下需要的过电位为  $513 \text{ mV}$ ；Nd 的掺杂量为  $0.05 \text{ mmol}$  时，材料的电化学析氢性能最好，在  $10 \text{ mA/cm}^2$  电流密度和  $30 \text{ mA/cm}^2$  电流密度下需要的过电位分别为  $274 \text{ mV}$ 、 $382 \text{ mV}$ ；掺杂量为  $0.2 \text{ mmol}$  时，样品的析氢性能与纯硒化镍的析氢性能差不多，在  $10 \text{ mA/cm}^2$  电流密度下需要的过电位为  $413 \text{ mV}$ ，在  $30 \text{ mA/cm}^2$  电流密度下需要的过电位为  $517 \text{ mV}$ ；当掺杂量大于  $0.2 \text{ mmol}$  时，制备的产品的析氢性能会受到抑制；当掺杂量小于  $0.2 \text{ mmol}$  时，制备的产品的析氢性能会有所增强。而铂碳材料在这两种电流密度下的过电位分别为  $31 \text{ mV}$  和  $95 \text{ mV}$ ，故所制备的产品在电流密度达到  $10 \text{ mA/cm}^2$  和  $30 \text{ mA/cm}^2$  时的过电位均远高于铂碳材料，说明所制备的产品析氢性能与铂碳材料的差距还很大。

### 3.2 材料的 XRD 表征分析

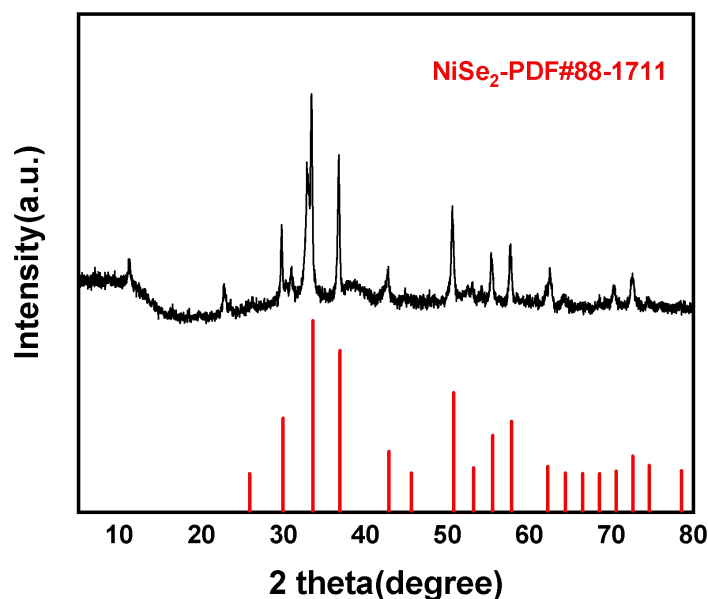


图 3.3 未掺杂钨的硒化镍 XRD 衍射图谱

为了了解所制备的产品物相及晶体结构特征，采用 X 射线衍射(XRD)进行分析。图 3.3 为未掺杂钨的硒化镍材料的 X 射线衍射图谱。从该图谱可以看出，所得产品可以很好地与  $\text{NiSe}_2$  的 88-1711 相匹配，样品衍射峰明显，结晶性较好，证明该方案成功地制备出了硒化镍材料，且该材料属于黄铁矿型立方结构；特征峰在  $29.945^\circ$ 、 $33.579^\circ$ 、 $36.893^\circ$ 、 $50.737^\circ$ 、 $55.519^\circ$ 、 $57.808^\circ$  分别对应于

NiSe<sub>2</sub>的(200)、(210)、(211)、(311)、(023)、(321)晶面，衍射峰与标准峰几乎全部吻合，峰形尖锐，杂峰较少，说明产物纯度较高。

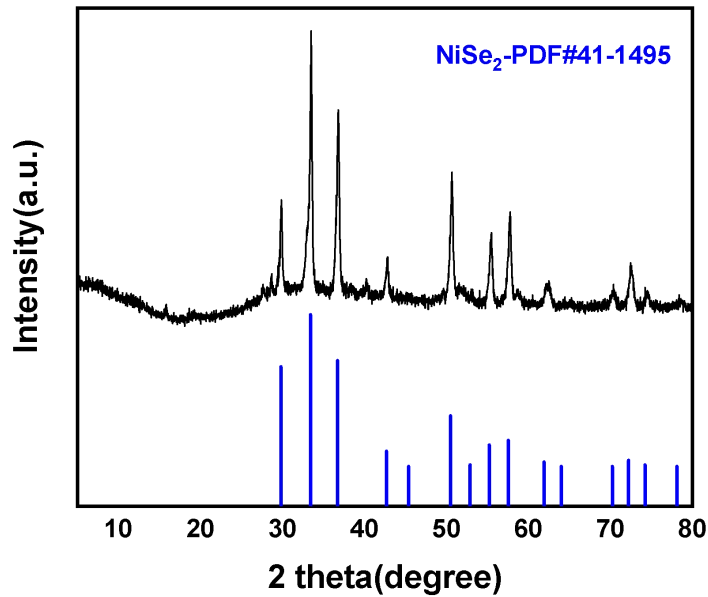


图 3.4 掺钕量为 0.05 mmol 的硒化镍 XRD 衍射图谱

如图 3.4 所示，通过 X 射线衍射对掺钕量为 0.05 mmol 的硒化镍进行物相分析，可以看出所得产品可以很好地与 NiSe<sub>2</sub> 的 41-1495 卡片相匹配，样品衍射峰明显，结晶性较好，证明该方法成功地合成了硒化镍，且为立方相的 NiSe<sub>2</sub>；特征峰在 29.945°、33.579°、36.893°、50.737°、55.519°、57.808° 分别对应于 NiSe<sub>2</sub> 的(200)、(210)、(211)、(311)、(023)、(321)晶面，图中产品的峰形尖锐，其他杂质的衍射峰很少，表明所获得的产物很纯。

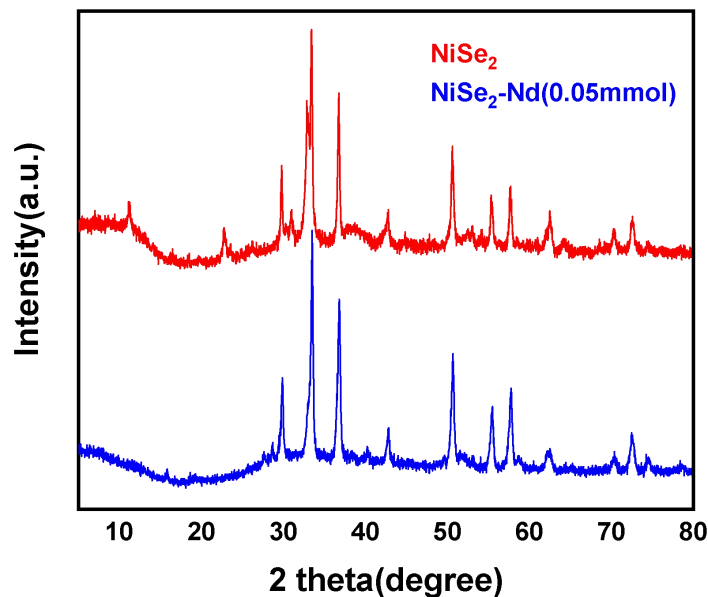


图 3.5 未掺杂与掺钕量为 0.05 mmol 的硒化镍 XRD 衍射图谱

如图 3.5 所示，对比掺杂前后的硒化镍产品，掺杂后的产品其 XRD 衍射图谱的特征峰与未掺杂的产品基本相同，但其峰更高更尖锐，且杂峰更少，说明掺杂后的产品具有更高的结晶度，产品更纯。X 射线衍射表明钕的掺杂并未改变产品的物相组成，且钕掺杂在一定程度上可以增强产品的结晶性。此外，在 XRD 衍射图谱中未观察到 Nd 的特征峰，这可能是与 Nd 尺寸微小、高度分散有关，使得 Nd 难以在 XRD 图谱中被检测到。

### 3.3 材料的 SEM 表征分析

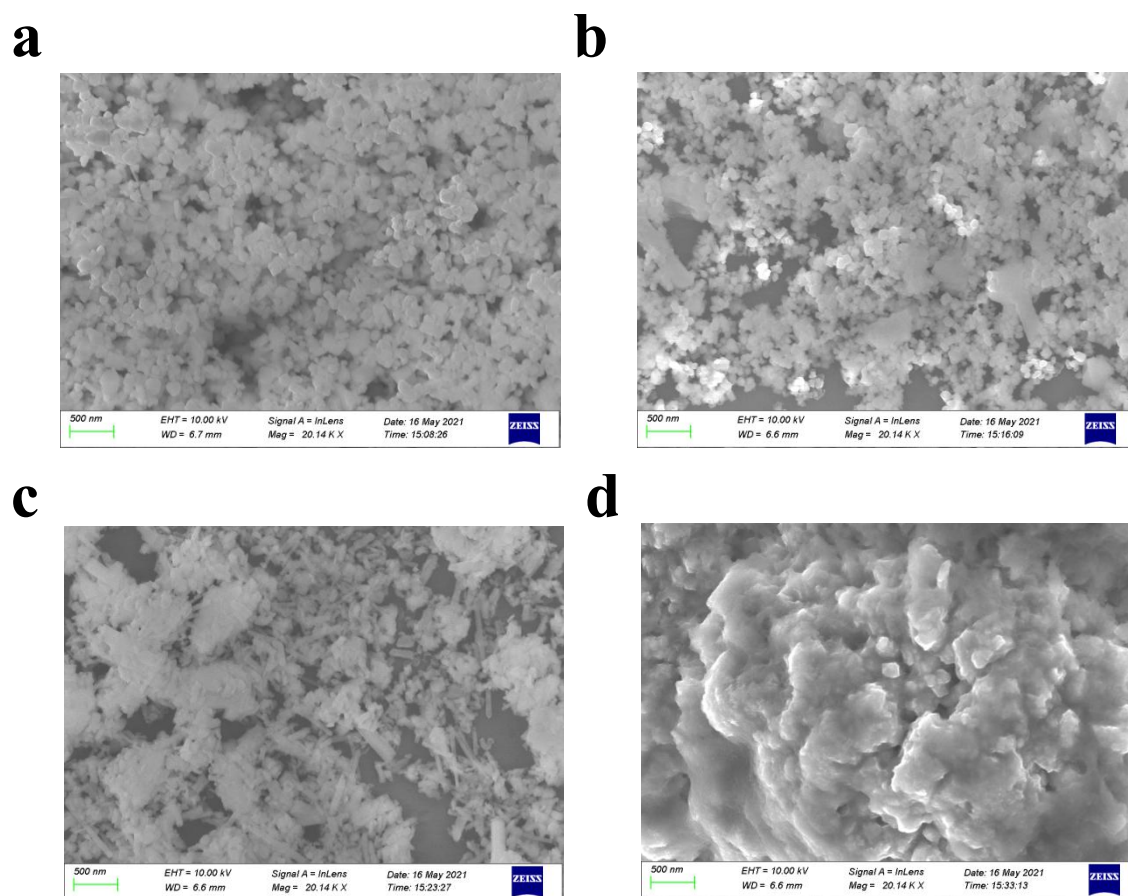


图 3.6 (a) 未掺杂硒化镍的 SEM 图；(b) 掺杂量为 0.01 mmol 的硒化镍 SEM 图；(c) 掺杂量为 0.05 mmol 的硒化镍 SEM 图；(d) 掺杂量为 1.0 mmol 的硒化镍 SEM 图

图 3.6 (a) 为未掺杂的硒化镍材料的扫描电镜图，从该图可以看出所制备的硒化镍为纳米颗粒，具有立方结构，这一结论与 XRD 表征分析结果一致，但该产品颗粒细小，团聚严重，这可能是由于产品结晶度不够高，导致纳米颗粒没有完全形成；图 3.6 (b) 为掺杂量为 0.01 mmol 的硒化镍材料的扫描电镜图，该材料也为纳米材料，颗粒具有立方结构，但有纳米棒状生成，颗粒团聚程度变小，活性位点有所增加；图 3.6 (c) 为掺杂量为 0.05 mmol 的硒化镍材料的扫描电镜图，这一幅图中的产品呈纳米棒状，相对分散，结晶程度提高，暴露出更多的活性位

点；图 3.6 (d) 为掺钨量为 1.0 mmol 的硒化镍材料的扫描电镜图，该产品团聚十分严重，未发现有分散的成分，导致活性位点很少，电化学性能很差。根据以上现象可以得出，随着掺杂量的增多，产品由团聚严重的纳米颗粒逐渐转变为较为分散的纳米棒状，活性位点增加，电化学析氢性能增强，但掺杂过多时，制备的材料变为一大块不规则的产品，析氢性能很差，说明钨的掺杂会改变样品的形貌结构，改变活性位点的数目，进而改变电化学析氢性能。通过 XRD 和 SEM 表征结果可知，钨的掺杂会改变产品结晶度，未掺杂的硒化镍结晶度比掺钨量为 0.05 mmol 的硒化镍结晶度低，而结晶度较低的产品团聚严重，析氢效果不好。

## 第 4 章 总结与展望

### 4.1 总结

本文针对硒化镍析氢反应活性的不足，通过对硒化镍进行掺杂，采用水热法一步得到含钨硒化镍复合材料，来改善硒化镍的析氢性能。该实验得出了以下结论：

(1) 钨的掺杂能够提高硒化镍的析氢反应催化活性，使其过电位由 420 mV 降低到 274 mV，大大提高了其析氢性能，并且探究了不同掺杂量对产品性能的影响，得到最佳物质的量之比为 1:40，超过此比例时，会导致掺杂量越多，性能越差。

(2) 掺钨后的硒化镍 XRD 衍射图谱的特征峰基本与未掺杂的一致，产品的相组成未改变，但衍射峰更高更尖锐，杂峰更少，说明具有更好的结晶度。

(3) 钨的掺杂会改变硒化镍的形貌结构，不同掺杂量对样品也会产生不同的影响。当掺杂量不大于 0.05 mmol 时，随着掺杂量的增多，样品由团聚严重的纳米颗粒逐渐转变为较为分散的纳米棒状，可以暴露更高晶面，使得活性位点增加，从而提高自身的催化活性，提高 HER 性能，但过量的钨掺杂会适得其反。

### 4.2 展望

本工作证明了钨掺杂硒化镍以提高电解水析氢性能的可行性，但本论文只是通过 XRD、SEM 表征以及电化学性能测试来研究含钨硒化镍的析氢性能，并未深入探究其掺杂机理和电解水析氢机理等。所得的产品性能远不如铂碳材料，为了得到析氢性能优异的硒化镍电催化剂，还需进行进一步研究，根据本工作情况，可以优化实验条件、改善制备方案、采用不同的制备方法、改变掺杂物、制备不同形貌的样品等。

## 参考文献

- [1] 梁馨元, 施筱萱, 赵悦君. 电催化析氢反应及析氢催化剂研究进展[J]. 化工管理, 2019(7): 68-69.
- [2] 位广玲, 江颖, 周佳辉, 等. 钠离子电池金属氧/硫/硒化物负极材料研究进展[J]. 储能科学与技术, 2020, 9(5): 1318-1326.
- [3] 常进法, 肖瑶, 罗兆艳, 等. 水电解制氢非贵金属催化剂的研究进展[J]. 物理化学学报, 2016, 32(7): 1556-1592.
- [4] 陈诺. 无定形硫硒化镍用于催化碱性析氢反应及尿素氧化反应的研究[D]. 华中农业大学, 2020.
- [5] 付春阳. 硒化镍的制备及其电催化性能的研究[D]. 西北师范大学, 2019.
- [6] Abbas M A, Bang J H. Rising again: opportunities and challenges for platinum-free electrocatalysts[J]. Chemistry of Materials, 2015, 27(21): 7218-7235.
- [7] 杨海华, 蒋令杰, 阎建辉, 等. 泡沫镍上原位合成硒化镍与电解水性能研究[J]. 精细化工中间体, 2020, 50(3): 47-51.
- [8] Jiang Q Q, Lu Y F, Huang Z X, et al. Facile solvent-thermal synthesis of ultrathin MoSe<sub>2</sub> nanosheets for hydrogen evolution and organic dyes adsorption[J]. Applied Surface Science, 2017, 402: 277-285.
- [9] Guo W B, Chen Y Z, Wang L S, et al. Colloidal synthesis of MoSe<sub>2</sub> nanonetworks and nanoflowers with efficient electrocatalytic hydrogen-evolution activity[J]. Electrochimica Acta, 2017, 231: 69-76.
- [10] Vikraman D, Hussain S, Truong L, et al. Fabrication of MoS<sub>2</sub>/WSe<sub>2</sub> heterostructures as electrocatalyst for enhanced hydrogen evolution reaction[J]. Applied Surface Science, 2019, 480: 611-620.
- [11] Zhang H X, Li B, Cheng Q F, et al. Successfully synthesis of FeSe<sub>2</sub>/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> heterojunction with high performance for hydrogen evolution reaction[J]. Renewable Energy, 2020, 155: 717-724.
- [12] Zhou Y, Zhang J T, Ren H, et al. Mo doping induced metallic CoSe for enhanced electrocatalytic hydrogen evolution[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020, 268: 118467.
- [13] Karuppasamy K, Bose R, Jothi V R, et al. High performance, 3D-hierarchical CoS<sub>2</sub>/CoSe@C nanohybrid as an efficient electrocatalyst for hydrogen evolution reaction[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 838: 155537.

- [14] 杨俊松, 魏巍, 张胜义. 室温下硒化镍纳米管的合成及其电化学性质[J]. 中山大学学报(自然科学版), 2016, 55(5): 73-76.
- [15] 王夏昆, 王娇, 赵京凤, 等. 八面体硒化镍的制备及其催化性质研究[J]. 安徽大学学报(自然科学版), 2013, 37(1): 87-92.
- [16] 陈曙光, 李雄波, 蔡富轩, 等. 立方二硒化镍  $\text{NiSe}_2$  的形貌控制合成与生长机理[J]. 长沙理工大学学报(自然科学版), 2015, 12(2): 90-94.
- [17] 陈斌. 硒化镍化合物的溶剂热合成及电化学性能研究[D]. 西南大学, 2016.
- [18] 孟惠惠. 硫属化合物的合成及其电催化析氢性能的研究[D]. 青岛科技大学, 2018.
- [19] Bhat K S, Nagaraja H S. Nickel selenide nanostructures as an electrocatalyst for hydrogen evolution reaction[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43: 19851-19863.
- [20] 田融融, 涂欢, 操霞芳, 等. 球形硒化镍颗粒催化及电化学性能研究[J]. 化学研究与应用, 2019, 31(3): 555-559.
- [21] 宓亚群.  $\text{Fe/NiSe}_2$  的制备及其催化性能研究[D]. 电子科技大学, 2019.
- [22] Premnath K, Arunachalam P, Amer M S, et al. Hydrothermally synthesized nickel molybdenum selenide composites as cost-effective and efficient trifunctional electrocatalysts for water splitting reactions[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(41): 22796-22805.
- [23] Zhang C Q, Bai Y W, Zhang Y, et al. Effects of iron doping on the hydrogen evolution reaction performance of self-supported nickel selenides[J]. *Results in Physics*, 2019, 14: 102522.
- [24] Liang D X, Mao J X, Liu P, et al. In-situ doping of Co in nickel selenide nanoflower for robust electrocatalysis towards oxygen evolution[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(51): 27047-27055.
- [25] 汪海琪. 过渡金属硒化物及复合材料的制备与电催化性能的研究[D]. 电子科技大学, 2020.
- [26] 张之昱. 镍基硒化物与氮化物的制备及其光-电催化性能及其在水分解中的应用[D]. 北京化工大学, 2020.
- [27] 黄杨. 泡沫镍基复合材料的制备及电催化裂解水性能研究[D]. 湖南理工学院, 2020.
- [28] Liu H, Wang K, He W J, et al. Phosphorus-doped nickel selenides nanosheet arrays as highly efficient electrocatalysts for alkaline hydrogen evolution[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(2): 1967-1975.
- [29] Jing F, Lv Q Y, Wang Q J, et al. Self-supported 3D porous N-Doped nickel selenide electrode for hydrogen evolution reaction over a wide range of pH[J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 304: 202-209.

- [30] Yu J, Li W J, Kao G B, et al. In-situ growth of CNTs encapsulating P-doped NiSe<sub>2</sub> nanoparticles on carbon framework as efficient bifunctional electrocatalyst for overall water splitting[J]. Journal of Energy Chemistry, 2021, 60(9): 111-120.
- [31] Wang X D, Tian H, Pi M Y, et al. Tuning the electronic structure of NiSe<sub>2</sub> nanosheets by Mn dopant for hydrogen evolution reaction[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45(22): 12237-12243.
- [32] 庄巍, 郭为民. Nd 掺杂的 Ni-Al LDHs 的制备及其电化学性能研究[J]. 电源技术, 2017, 41(9): 1327-1331.
- [33] 黄晶明, 张晓虎, 田亚斌, 等. Nd(III)在 NaF-KF 熔盐钨电极上电化学行为[J]. 有色金属科学与工程, 2020, 11(5): 127-133.
- [34] 王鸿辉, 马明洁, 冯婕, 等. 钨掺杂二氧化铅复合阳极的电化学性能研究[J]. 电化学, 2018, 24(4): 367-374.
- [35] 谷得龙, 刘长久, 刘爱芳. 钨掺杂非晶态 Ni(OH)<sub>2</sub> 的电化学性能[J]. 稀有金属, 2007(2): 261-264.

## 致谢

五个多月的毕业设计，从最初的选题到任务书的撰写、文献翻译，再到开题报告的撰写、实验阶段，最后毕业论文的撰写，都付出了自己很多心血，也在老师、师兄师姐以及同学的帮助下解决了很多问题。

在此，我想感谢我的毕业设计指导老师许秋华老师，老师为我们提供了一个很好的实验环境，满足我们对药品和仪器的需求，老师平时工作很多，但在毕业设计的每个阶段都非常耐心地指导我们，给予我们最大的帮助，老师认真严谨，细致地检查我们的任务书、英文文献翻译、开题报告以及毕业论文，并提出修改意见，让我们做到准确无误。

感谢饶朝明师兄教会我反应釜的使用、电化学析氢测试的方法及步骤、线性扫描伏安法(LSV)图和塔菲尔斜率图的作法，同时也感谢师兄在实验过程中给予的各种关心和帮助。感谢吴松江师兄教我管式炉的用法及注意事项、X射线衍射(XRD)图谱的分析方法和作图方法。感谢 R 栋 501 的师兄师姐帮我制样拿去进行扫描电子显微镜(SEM)表征。

感谢与我同一个导师的熊丽雯同学、陈海雁同学和李诗怡同学，这几个月一起在实验室做实验，遇到不懂的问题会一起讨论，也会彼此分享从师兄师姐那里学到的知识，相互帮助，相互陪伴，共同进步，一起圆满地完成了毕业设计。

感谢自己认真对待毕设，积极开展实验，感谢自己认真请教，做到了不懂就问，解决了一些问题。

感谢母校提供这么好的平台，让我可以安心学习，自由探索。

通过毕业设计，我学到了很多，这些收获对我之后的研究生生活也必将产生一些积极的影响。四年大学生活将画上一个句号，未来我会带着大学所学继续探索，努力成为一个对社会有用的人。



南昌航空大学

# 毕业设计（论文）

题    目：多孔氧化铜电催化还原二氧化碳的研究

学    院：环境与化学工程学院

专业名称：材料化学

班级学号：16023111

学生姓名：倪树祥

指导教师：张志霞

2020年5月

# 南昌航空大學

## 毕业设计（论文）任务书

### I、毕业设计(论文)题目：

多孔氧化铜电催化还原二氧化碳的研究

### II、毕业设计(论文)使用的原始资料(数据)及设计技术要求：

1. 查阅不少于 30 篇的相关文献，其中外文期刊不少于 10 篇。
2. 独立完成外文文献翻译，字数不少于 3000 字，完成不少于 5000 字的开题报告。
3. 独立设计完成实验方案，且实验方案设计合理、分析方法得当。
4. 控制制备条件制备一系列多孔氧化铜。
5. 对所制备的材料进行必要的物相和结构表征。
6. 将材料制备成修饰电极并考察电催化还原二氧化碳的性能。

### III、毕业设计(论文)工作内容及进度安排：

|                        |                       |
|------------------------|-----------------------|
| 1. 查找文献并完成外文翻译和开题报告的撰写 | 2020.2.17 至 2020.2.21 |
| 2. 毕业论文调查、研究、实验        | 2020.2.24 至 2020.5.8  |
| 3. 毕业论文撰写、修改、定稿        | 2020.5.11 至 2020.5.15 |
| 4. 毕业论文评审              | 2020.5.18 至 2020.5.22 |
| 5. 毕业论文答辩              | 2020.5.26 左右          |

#### IV、主要参考资料:

1. 元静. Cu-基和 C-基催化剂的制备及其电催化还原 CO<sub>2</sub> 的研究[D]. 华东师范大学, 2019.
2. 吴佳佳, 王育, 鲁树亮, 等. 雷尼铜制备的多孔氧化铜催化剂的结构与性能[J]. 石油化工, 2019, 48(08): 769-775.
3. 张宝花, 张进涛. 氧化还原刻蚀铜表面对二氧化碳电催化还原性能的研究[J]. 电化学, 2019, 25(04): 497-503.
4. Ke F S, Liu X C, Wu J, et al. Selective formation of C<sub>2</sub> products from the electrochemical conversion of CO<sub>2</sub> on CuO-derived copper electrodes comprised of nanoporous ribbon arrays[J]. Catalysis Today, 2017, 288: 18-23.
5. Wang Y, Liu H, Yu J, et al. Copper oxide derived nanostructured self-supporting Cu electrodes for electrochemical reduction of carbon dioxide[J]. Electrochimica Acta, 2019, 328: 135083.
6. Lv W, Zhou J, Kong F, et al. Porous tin-based film deposited on copper foil for electrochemical reduction of carbon dioxide to formate[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2016, 41(3): 1585-1591.

环境与化学工程 学院 材料化学 专业类 160231 班

学生(签名):

日期: 自 2020 年 2 月 17 日至 2020 年 5 月 26 日

指导教师(签名):

助理指导教师(并指出所负责的部分):

材料化学 系主任(签名): \_\_\_\_\_

附注:任务书应该附在已完成的毕业设计说明书首页。

# 南昌航空大學

## 学士学位论文原创性声明

本人声明，所呈交的论文是本人在导师的指导下独立完成的研究成果。除了文中特别加以标注引用的内容外，本论文不包含法律意义上已属于他人的任何形式的研究成果，也不包含本人已用于其他学位申请的论文或成果。对本文的研究作出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式表明。坚决杜绝论文买卖、代写、抄袭、剽窃等不良现象，确保毕业设计（论文）质量。本人完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

作者签名：

日期：

导师签名：

日期：

## 学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅和借阅。本人授权南昌航空大学可以将本论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

作者签名：

日期：

导师签名：

日期：

# 多孔氧化铜电催化还原二氧化碳的研究

学生姓名：倪树祥      班级：160231 班

指导老师：张志霞

**摘要：**二氧化碳不断地累积，造成生态系统一定程度上失去了平衡，因此将二氧化碳催化还原为  $C_1$ 、 $C_2$  类能源意义深远。本论文主要研究了多孔氧化铜的制备及其电催化还原二氧化碳的性能，以硝酸铜和硫酸铜为铜源，采用不同的温度煅烧前驱体制备多孔氧化铜，以 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜、氮气吸附脱附等温曲线对材料的微观结构进行了表征，并利用循环伏安行为研究了材料的催化性能。实验结果表明，同一前驱体通过不同煅烧温度得到的材料有所不同，煅烧温度在  $400^{\circ}\text{C}$  以下所得到的材料为氧化铜和氧化亚铜的混合相，煅烧温度在  $400^{\circ}\text{C}$  以上得到的材料为氧化铜。通过对材料进行循环伏安行为研究，表明材料 CuO-d 具有最优的催化性能。进一步对其进行了氮气吸附脱附等温曲线测试，发现材料有较大的比表面积；结合 SEM 表征结果，表明该材料为多孔氧化铜。

**关键词：**CuO；多孔材料；电催化还原； $\text{CO}_2$

**指导老师签名：**

# Electrocatalytic Reduction of Carbon Dioxide by Porous Copper Oxide

Student name: Shuxiang Ni

Class: 160231

Supervisor: Zhixia Zhang

**Abstract:** The continuous accumulation of carbon dioxide causes the ecosystem to lose its balance to some extent, and the catalytic reduction of carbon dioxide to  $C_1$  and  $C_2$  energy and it is profound. In this paper, the preparation of porous copper oxide and its electrocatalytic reduction performance were studied. The porous copper oxide was prepared from copper nitrate and copper sulfate by different calcination methods. The microstructure of the material was characterized by XRD, SEM adsorption desorption isotherm curve of nitrogen and the catalytic properties of the material were also studied by cyclic voltammetry. The experimental results show that the materials obtained at different calcination temperatures from the same precursor are different. The materials obtained from the calcination temperature below  $400^\circ\text{C}$  are the mixture of copper oxide and cuprous oxide, and the materials obtained from the calcination temperature above  $400^\circ\text{C}$  are copper oxide. The cyclic voltammetric behavior of cuo-d shows that cuo-d has the best catalytic performance. The adsorption desorption isotherm curve of nitrogen shows that the material has a large specific surface area, and the SEM results show that the material is porous copper oxide.

**Key words:** CuO; porous material; electrocatalytic reduction;  $\text{CO}_2$

**Signature of Supervisor:**

# 目 录

## 第 1 章 前言

|                           |   |
|---------------------------|---|
| 1.1 引言.....               | 1 |
| 1.2 电催化还原二氧化碳概述.....      | 2 |
| 1.3 铜类材料电还原二氧化碳的研究进展..... | 3 |
| 1.4 本论文的研究内容和意义.....      | 5 |

## 第 2 章 实验部分

|                               |   |
|-------------------------------|---|
| 2.1 引言.....                   | 7 |
| 2.2 实验试剂及实验仪器.....            | 7 |
| 2.3 材料的制备.....                | 8 |
| 2.4 催化剂多孔氧化铜的表征.....          | 9 |
| 2.5 CuO 催化电极的制备及其电化学行为研究..... | 9 |

## 第 3 章 结果及讨论

|                         |    |
|-------------------------|----|
| 3.1 XRD 表征结果.....       | 10 |
| 3.2 电化学行为研究.....        | 10 |
| 3.3 氮气吸附脱附等温曲线测试结果..... | 10 |
| 3.4 SEM 表征结果.....       | 11 |

## 第 4 章 总结与展望

|             |    |
|-------------|----|
| 4.1 总结..... | 13 |
| 4.2 展望..... | 13 |

|           |    |
|-----------|----|
| 参考文献..... | 14 |
|-----------|----|

|          |    |
|----------|----|
| 致 谢..... | 17 |
|----------|----|

## 第 1 章 前言

### 1.1 引言

大气中过高的 CO<sub>2</sub> 浓度与快速发展的工业、商业和住宅使用化石燃料有关，这导致了全球变暖和气候危机。二氧化碳气体是自然界中的组成部分，其含量比较丰富，其产生途径较多。19 世纪工业革命以来，化石燃料（即煤炭、石油和天然气）被大量开发使用，化石燃料的大量使用产生了大量的二氧化碳，二氧化碳的积累造成自然环境一定程度的恶化，导致了严重的环境问题<sup>[1-4]</sup>。美国国家海洋和大气管理局统计了过去 40 年大气中 CO<sub>2</sub> 的浓度变化趋势，从统计的结果中可以得到大气中 CO<sub>2</sub> 浓度呈直线型急速增长<sup>[5]</sup>。CO<sub>2</sub> 浓度的急剧增加使地球表面吸收的能量不易散失，温度不断升高，引起全球变暖、两极冰川融化、海平面上升等。因此，缓解二氧化碳排放量，降低二氧化碳对环境造成的影响，已经成为现代社会迫切需要解决的问题，为了保护环境，世界上的多数国家相继提出“低碳经济”的理念和“节能减排”等理念，以此来强化人们的环保意识，号召人们保护环境，从而达到一定程度上降低大气中的 CO<sub>2</sub> 含量的目的<sup>[6,7]</sup>。

图 1.1 为 CO<sub>2</sub> 产生与利用的流程图，其不仅展现了电化学还原 CO<sub>2</sub> 是一种可以高度回收和利用 CO<sub>2</sub> 的方法，也是一种绿色环保的处理 CO<sub>2</sub> 的方法<sup>[4]</sup>。电催化还原二氧化碳的方法能够有效地将其转化为有价值 C<sub>1</sub> 及 C<sub>2</sub> 类化合物，如甲烷、甲醇、乙烯、乙醇等<sup>[8-11]</sup>。

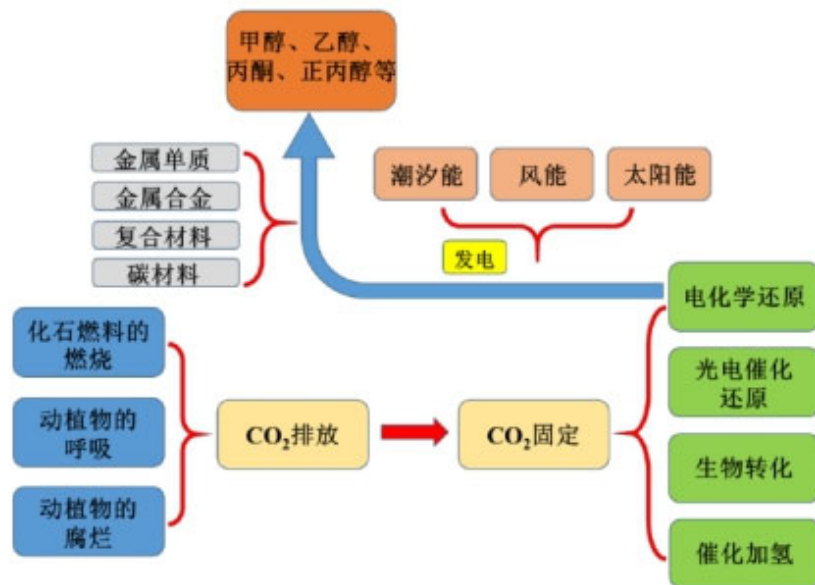


图 1.1 CO<sub>2</sub> 的产生与利用<sup>[4]</sup>

二氧化碳造成了一定的环境问题，但同时也是一种潜在有用的 C1 资源<sup>[9,10]</sup>，二氧化碳可通过较多种方法转换为燃料和有机物，将二氧化碳转化为更有用的资源，即能够很好地实现碳的循环和资源的可持续利用，同时可以很大程度上降低温室气体二氧化碳的排放量，从而缓解的环境压力。特别是电催化还原二氧化碳的研究更加具有前景。

## 1.2 电催化还原二氧化碳概述

二氧化碳转化为燃料的方法有电化学和光电化学转化等，近几十年来，人们在使用金属作为电极材料转化二氧化碳方面做了大量工作<sup>[11-15]</sup>。目前研究最为深入的电化学还原二氧化碳催化剂是纯金属催化剂，除了纯金属催化剂外，还有多种多样催化剂如碳材料<sup>[16]</sup>、碳基复合材料<sup>[17]</sup>、金属氧化物材料<sup>[13,19]</sup>等。在最近几十年内，铜、钴、锡、金等很多金属经常被用来作为电催化还原二氧化碳的电极材料<sup>[17-22]</sup>。随着社会的进步，科学技术的发展及其研究的深入，研究者在近几年来对于除纯金属催化剂之外的催化剂的研究逐渐增多。二氧化碳的电催化还原产物的种类根据纯金属催化剂的不同也有区别<sup>[17]</sup>（表 1.1），锡、汞、铅、铟等金属的析氢电势高，还原产物为甲酸或甲酸盐；金、银、锌和钯等金属析氢电势中等，因此可以在酸的基础上可以进一步把 CO<sub>2</sub> 还原为 CO；铜金属 CO 结合能较其他金属类更大一些，结合能大会使 CO 更容易发生的加氢反应，将二氧化碳转化为更具有价值的 C<sub>1</sub>、C<sub>2</sub> 类产物，如烃类和乙醇；镍、铁、铂、钛等金属的还原产物主要为氢。

表 1.1 根据与不同中间体的反应历程和产物种

| 组别 | 金属种类           | 还原 CO <sub>2</sub> 主要产物  |
|----|----------------|--|
| 1  | Sn, Hg, Pb, In | HCOOH, HCOO <sup>-</sup>   |
| 2  | Au, Ag, Zn, Pd | CO   |
| 3  | Cu             | CH <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , CH <sub>3</sub> OH, EtOH |
| 4  | Ni, Fe, Pt, Ti | H <sub>2</sub>   |

电化学还原 CO<sub>2</sub> 的还原产物有很多种，主要的气体产物有 CO、CH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>，主要的液体产物有 HCOOH、CH<sub>3</sub>OH、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 等<sup>[22-26]</sup>。CO<sub>2</sub> 电化学还原得到的产物的种类和以及其法拉第电流效率与电极材料、电位以及电解质等有关，不同条件还原得到的产物也不尽相同。表 1.2<sup>[12]</sup>为二氧化碳在水溶液中的电还原为不同产物时的标准热力学电极电势。电化学还原二氧化碳依然存在着诸多问题，在设计和选用催化材料遇到的困难包括电势太高、法拉第电流效率低、催化活性

低、产物选择性差、催化剂稳定性不够好等等。

表 1.2 二氧化碳在水溶液中还原电势 (V vs.SHE) [12]

| Half-electrochemical thermodynamic reactions  | Electrode potentials (V vs. SHE) under standard conditions |
|---|--|
| $\text{CO}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{C}(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$                          | 0.210  |
| $\text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 4\text{e}^- = \text{C}(\text{s}) + 4\text{OH}^-$                         | -0.627   |
| $\text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{HCOOH}(\text{l})$  | -0.250   |
| $\text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{e}^- = \text{HCOO}^-(\text{aq}) + \text{OH}^-$                    | -1.078   |
| $\text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$                          | -0.106   |
| $\text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{e}^- = \text{CO}(\text{g}) + 2\text{OH}^-$                        | -0.934   |
| $\text{CO}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{CH}_2\text{O}(\text{l}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$                | -0.070   |
| $\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 4\text{e}^- = \text{HCHO}(\text{l}) + 4\text{OH}^-$                      | -0.898   |
| $\text{CO}_2(\text{g}) + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- = \text{CH}_3\text{OH}(\text{l}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$               | 0.016  |
| $\text{CO}_2(\text{g}) + 5\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 6\text{e}^- = \text{CH}_3\text{OH}(\text{l}) + 6\text{OH}^-$             | -0.812   |
| $\text{CO}_2(\text{g}) + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- = \text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$                       | 0.169  |
| $\text{CO}_2(\text{g}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 8\text{e}^- = \text{CH}_4(\text{g}) + 8\text{OH}^-$                      | -0.659   |
| $2\text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{aq})$                                  | -0.500   |
| $2\text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- = \text{C}_2\text{O}_4^{2-}(\text{aq})$   | -0.590   |
| $2\text{CO}_2(\text{g}) + 12\text{H}^+ + 12\text{e}^- = \text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{l})$           | 0.064  |
| $2\text{CO}_2(\text{g}) + 8\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 12\text{e}^- = \text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + 12\text{OH}^-$          | -0.764   |
| $2\text{CO}_2(\text{g}) + 12\text{H}^+ + 12\text{e}^- = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  | 0.084  |
| $2\text{CO}_2(\text{g}) + 9\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 12\text{e}^- = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l}) + 12\text{OH}^-$ | -0.744   |

### 1.3 铜类材料电还原二氧化碳的研究进展

影响二氧化碳的电催化还原得到的产物的种类最大的因素为催化电极所使用的材料，不同材料制备的电极在电催化还原  $\text{CO}_2$  时所得到的产物也不尽相同<sup>[11,27]</sup>。相比于以其他材料作为催化电极，以 Cu 类材料作为电化学还原二氧化碳的催化电极在将二氧化碳还原成碳氢化合物、醇类物质时其催化活性较高<sup>[26-29]</sup>。可用来制作催化电极的材料较多，其中金属电极较其他材料研究的更为广泛，相较于一些比较贵重的金属，非贵金属 Cu 因为其具有诸多优势，包括无毒害，价格低廉，容易得到，比较容易回收等，所以铜类材料是较为理想的电极材料<sup>[21]</sup>。Cu 类材料作为

电极材料主要有以下几种<sup>[27]</sup>：Cu、Cu 系氧化物、Cu-MOFs 及衍生物、Cu 合金与双金属、Cu 基复合材料等。

Cu 作为电极材料时，铜的制备方法、表面形貌以及粒子大小等对电催化还原 CO<sub>2</sub> 产物的选择性和法拉第电流效率都有较大的影响<sup>[29-32]</sup>。以纯金属 Cu 作为电极材料电催化还原 CO<sub>2</sub> 的研究内容虽然比较多，但得到的多数产物是碳氢化合物，得到醇类物质比较少。Cu 氧化物常见的有 CuO 和 Cu<sub>2</sub>O 两种，Cu 氧化物是一种较为理想的能够将 CO<sub>2</sub> 电催化还原为多碳化合物电极材料<sup>[20]</sup>。铜氧化物在电解过程中有利于 C-C 的形成，而将 CO<sub>2</sub> 还原为多碳化合物的最关键的步骤中是 C-C 的形成。Cu-MOFs 多孔材料因为其具备的高电子传导性，所以 Cu-MOFs 也是一种较为理想的电极材料。Cu 合金具有不同于 Cu 的独特性质，被广泛应用于电催化还原 CO<sub>2</sub>，因为金属-金属间存在着双功能界面效应从而增强了其催化效果。Cu 基复合材料也被广泛应用于电催化还原 CO<sub>2</sub>，铜基复合材料的催化活性高于纯 Cu 的催化活性。

氧化铜是属于过渡金属氧化物一类，过渡金属氧化物是一类较为重要的功能材料。铜类氧化物在地球上含量较为丰富，并且价格比较低廉、毒性较小等。因铜系氧化物具有其优异的性能，所以在日常生活以及工业生产等多个领域都具有广泛的应用价值<sup>[32-36]</sup>。对于电催化还原二氧化碳来说，电催化剂的选择至关重要。相较于以贵金属作为催化电极，以 Cu 金属单质作为电极材料被认为是一种比价理想方法，铜材料不仅价格低廉，而且产物种类较多，能够得到碳氢类化合物和醇类化合物。作为铜的氧化物，国内外很多科研工作者较为详细地探究了氧化铜的合成、性能和应用等很多方面。催化剂的微观结构及其表面性质电催化还原二氧化碳过程中对催化剂的催化还原性能及催化效果有重要影响，对于金属催化剂来说更为明显。多孔金属相较于表面较为光滑的金属，由于多孔金属表面更为粗糙，因此其比表面积更大。多孔金属材料的比表面积和电化学活泼表面区域更大，因此其在电催化还原反应中的电流密度也表现的更高。另外，多孔金属材料因为有更为粗糙的表面，所以比一般金属材料光滑表面具有更多的低配位位点，这些低配位点就是粗糙表面的台阶和缺陷，这些低配位位点可以进一步提高 CO<sub>2</sub> 还原的反应活性。所以，相较于普通纳米铜，多孔纳米铜材料具有更高的反应活性，更好的电催化性能，并且其制备方法也比较简单。多孔电极材料所凸显的结构性能优势，主要包括比容量高、导电性好、稳定性高、可控性强。因此，设计和制备多孔铜电极材料研究电催化还原二氧化碳具有重要意义。

铜和铜系氧化物作为电极材料对于二氧化碳的有着相对较好的电催化还原性能，但也有一些还需进一步解决的问题。二氧化碳的电催化还原以铜类材料来说，其主要的还原产物为烃类。十九世纪八十年代即有文献报道，报道了多晶铜催化还原碳过程中碳氢化合物的法拉第电解效率（FE）在 50%以上。铜基催化剂法拉第电解效率高，电化学还原产物附加值高，但仍存在一些问题，制约了其应用和发展：一是铜属于活性金属范畴，而且在电解催化过程中很容易溶解，因此，催化活性较好的铜在反应过程中会失去其高指数的晶面，容易导致催化剂的不可逆损失，不能同时考虑其活性和稳定性；其次，以铜为催化剂的电催化二氧化碳产品越来越复杂，包括 C<sub>1</sub>类 CO，HCOOH，CH<sub>4</sub>和 C<sub>2</sub>类 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>以及各种醇，醛，酸等，催化还原时产物的选择性比较低；以多晶铜为电极材料的水相中二氧化碳催化还原所需的过电位很高，使得催化还原所需的电位负移，导致析氢反应的有利区域重叠，导致了析氢反应的竞争优势，不利于还原反应进行。对于铜基催化剂存在的这些问题，目前主要有以下几种方法来提高催化剂的性能，方法主要包括合金法、氧化法、表面活性剂法、表面修饰法、纳米化法和金属覆盖层法等。吴佳佳等人<sup>[21]</sup>通过雷尼铜制备得到了多孔氧化铜，他们的研究表明以多孔 CuO 作为催化剂具有良好催化活性和 CO 脱除能力，活性主要来源于催化剂中纳米级的 CuO 粒子及 Cu<sub>2</sub>O 粒子中的 Cu<sup>+</sup>的共同作用。

#### 1.4 本论文的研究内容和意义

CO<sub>2</sub> 的急剧增加，已经超出了地球的自我调节能力，一定程度上导致了生态系统的失衡。CO<sub>2</sub> 导致的环境问题亟待解决。但同时 CO<sub>2</sub> 也是一种重要的 C<sub>1</sub> 类资源，将 CO<sub>2</sub> 转化还原为具有价值的资源具有重要的意义。CO<sub>2</sub> 的转化方法比较多，电催化还原 CO<sub>2</sub> 是具有广泛的潜在应用价值的方法之一。电还原 CO<sub>2</sub> 可以将其转化为有用的化学产品，具备较好的环境效益和较高的经济效益。电催化还原 CO<sub>2</sub> 为有价值的产物时，其还原剂是电子，无污染无毒害且绿色环保。目前电极材料还有许多不足，即催化活性和选择性低，稳定性不足，选择性不够好等。多孔 CuO 可以作为电催化还原 CO<sub>2</sub> 的电极材料，是一种绿色环保的材料且氧化物衍生的 Cu 电极对 C<sub>2</sub> 产物（C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 或 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>）的选择性高于 CH<sub>4</sub>。因此以多孔氧化铜作为电极材料电催化还原 CO<sub>2</sub> 为有用的小分子的研究是一项有重要意义的工作。

CuO 是一种绿色环保、用途比较广泛的催化剂，制备的方法也有很多，不同方法制备的 CuO 的具有不同的特点，尤其微观结构具有较大差异。煅烧简单铜化合物制备的 CuO，制备方法较简单、材料形貌可控。本实验是通过煅烧氧化铜的前驱体

来制备得到CuO电极材料，前驱体的主要是通过简单的铜盐跟草酸盐反应制备得到。因为煅烧前驱体制备得到CuO的过程中，煅烧温度升高，随之会产生较为严重的团聚现象，同时煅烧温度可能会导致所得到的CuO的组成成分发生改变。本实验对煅烧温度对制备得到的电极材料的影响做了考察。制备得到电极材料后对其进行X-射线粉末衍射、扫描电子显微镜（SEM）及氮气吸附脱附等温曲线表征，从而确定电极材料的组成、材料内部分子和原子的晶面情况以及颗粒的粒径大小等信息并判断其是否为介孔材料。将经过表征后的最优材料制备成催化电极对其进行电化学行为研究。

## 第 2 章 实验部分

### 2.1 引言

本章主要介绍了本论文研究工作中所涉及的主要试剂和仪器，主要阐述了材料的制备方法和表征方式，以及实验所需要的电极的制备方法和其电化学行为的研究。

### 2.2 实验试剂及实验仪器

实验所需的试剂列于表 2-1 中

表 2-1 实验试剂

| 试剂名称   | 规格 | 生产厂商         |
|--|----|--------------|
| 三水硝酸铜 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | AR | 国药集团化学试剂有限公司 |
| 碳酸氢铵 $\text{NH}_4\text{HCO}_3$                             | AR | 国药集团化学试剂有限公司 |
| 十二烷基硫酸钠 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NaO}_4\text{S}$   | AR | 国药集团化学试剂有限公司 |
| 硫酸铜 $\text{CuSO}_4$  | AR | 国药集团化学试剂有限公司 |
| 碳酸钠 $\text{Na}_2\text{CO}_3$                               | AR | 国药集团化学试剂有限公司 |
| 草酸钾 $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$                       | AR | 国药集团化学试剂有限公司 |

实验所需的仪器列于表 2-2 中

表 2-2 实验仪器

| 仪器名称           | 型号             | 生产厂商               |
|----------------|----------------|--------------------|
| 真空干燥箱          | DZF-6020       | 上海康路仪器设备有限公司       |
| 管式电炉           | SK-G05123K     | 天津市中环电炉有限公司        |
| 数显恒温磁力搅拌器      | B11-3          | 上海司乐仪器有限公司         |
| 超声波清洗机         | KQ3200A        | 昆山仪器有限公司           |
| X-射线粉末衍射仪(XRD) | Ultima VI      | 日本理学公司             |
| 扫描电子显微镜(SEM)   | Hitachi S-4800 | 日本日立公司             |
| 碳纸             | TGP-H-060      | TGP-H-060 Toray 公司 |
| 铂电极 Pt 网       | --             | 上海老凤祥有限公司          |
| 电化学工作站         | CHI600C        | 上海辰华仪器公司           |

## 2.3 材料的制备

### 2.3.1 煅烧法制备 CuO

分别配置 1mol/L 的碳酸铵溶液和硝酸铜溶液，向硝酸铜溶液中加入适量的十二烷基硫酸钠粉末，将溶液放入超声波仪器中超声分散后，分散完毕后将溶液转移至三颈烧瓶中，将三颈烧瓶放到恒温磁力搅拌器上，恒温 80°C，搅拌速度为 8500 r/min，不断地加热搅拌，1 小时后以将配置好的碳酸铵溶液缓慢地滴加到三颈瓶中，继续恒温反应 4 小时。反应结束后，趁热抽滤、洗涤得到的中间体。将中间体分为四份，放入马弗炉中分别以 250°C、300°C、400°C、500°C 的不同温度煅烧中间体，煅烧 5 h，煅烧得到 CuO。为了方便记录，此方法把不同温度 250°C、300°C、400°C、500°C 得到的样品分别命名为 CuO-a、CuO-b、CuO-c、CuO-d。

### 2.3.2 煅烧碳酸铜前驱体制备 CuO

分别称取 12.08 g 的三水合硝酸铜固体和 5.295 g 碳酸钠固体，将所称的固体分别放入两个干净的烧杯中，分别加入 50 ml 蒸馏水中溶解，配置得到的硝酸铜和碳酸钠的浓度均为 1 mol/L，然后将所配置的碳酸钠溶液缓慢滴加到硝酸铜溶液中，用玻璃棒搅拌均匀后将混合溶液转移至水热反应釜中，水热反应温度为 120°C，反应时间为 5 h，反应结束后，自然冷却，将得到的浊液进行离心，然后抽滤，洗涤，80°C 真空干燥，即可得到碳酸铜前驱体，然后 500°C 煅烧 5 h 即得到多孔纳米氧化铜。为了方便记录，将此方法制备的材料命名为 CuO-e。

### 2.3.3 煅烧草酸铜前驱体制备 CuO

分别配置 0.0125mol/L 的硫酸铜溶液和相同浓度的草酸钾溶液，然后将 50 ml 浓度为 0.0125 mol/L 的草酸钾溶液缓慢加入 50 ml 浓度为 0.0125 mol/L 硫酸铜溶液中，搅拌均匀后，将得到的混合液超声 6 min 后，转入水热反应釜中，在 120°C 下水热处理 5 h，自然冷却，将产物离心，用蒸馏水洗涤数次后，所得产品 80°C 真空干燥，即可得到草酸铜前驱体。将得到的草酸铜前驱体放置于马弗炉中，500°C 条件下煅烧 5 h，冷却即得到多孔氧化铜，将此方法制备的材料命名为 CuO-f。

## 2.4 催化剂多孔氧化铜的表征

### 2.4.1 X-射线粉末衍射

X-射线粉末衍射 (X-ray diffraction, 简写 XRD) 通过对材料进行 X 射线衍射, 分析材料的衍射光谱, 从而得到材料的组成、材料内部分子和原子的晶面情况以及颗粒的粒径大小等信息。本实验通过 X 衍射确定所制备得到的产品是否为 CuO。

### 2.4.2 扫描电子显微镜 (SEM)

采用场发射扫描电子显微镜观察材料的几何形貌, 样品的分散状态, 纳米粒子尺寸及分布。本实验通过对最优材料进行 SEM 进一步确定所制备的材料组成及其是否为多孔材料。

### 2.4.3 氮气吸附脱附等温曲线测试

通过吸附等温曲线是表征多孔材料结构, 根据表征结果可以得到多孔材料比表面积、孔容、等信息, 从而为进一步分析多孔材料结构与性能的关系提供了更加详实的依据。通过观察吸附曲线图从而确定所制备的材料是否为多孔材料。本实验通过氮气吸附脱附等温曲线测试确定所制备得到的材料是否为多孔材料。

## 2.5 CuO 催化电极的制备及其电化学行为研究

### 2.5.1 CuO 催化电极的制备

称取 0.01 g 的 CuO 样品加入 40  $\mu\text{L}$  的蒸馏水中, 再加入 20  $\mu\text{L}$  的 Nafion 溶液, 封闭后超声, 将其均匀的涂在 1.5 cm $\times$ 1.4 cm 的碳纸上, 碳纸两面均匀涂覆, 冷风吹干, 完成电极制备。

### 2.5.2 电极的电化学行为研究

将制得的氧化铜电极进行电化学行为研究, 本实验在三电极体系中进行, CuO 催化电极为工作电极, 铂电极为对电极, 饱和甘汞电极为参比电极。

## 第 3 章 结果及讨论

### 3.1 XRD 表征结果

为了了解所制备得到的材料结构性质，对所制备得到的一系列材料进行 X 射线衍射，广角 XRD 表征，分析材料的 X 射线衍射光谱。如图 3.1 所示，CuO-a、CuO-b、CuO-c、CuO-d 为同一前驱体不同煅烧温度得到的材料，将谱图中的衍射峰与标准谱图对比发现，在 250℃ 和 300℃ 的煅烧温度下，两种样品均为氧化铜和氧化亚铜的混合物相，而 400℃ 以上条件下，煅烧得到的材料为氧化铜。CuO-d、CuO-e、CuO-f 为同一煅烧温度不同方法制备得到的氧化铜，通过对比标准谱图，可以确定得到的材料均为氧化铜。通过分析衍射图谱，可以得到在低于 400℃ 的煅烧温度的条件下，会得到氧化铜和氧化亚铜两种材料的混合相，在高于 400℃ 的煅烧温度的条件下得到的材料为氧化铜，且产品较纯。

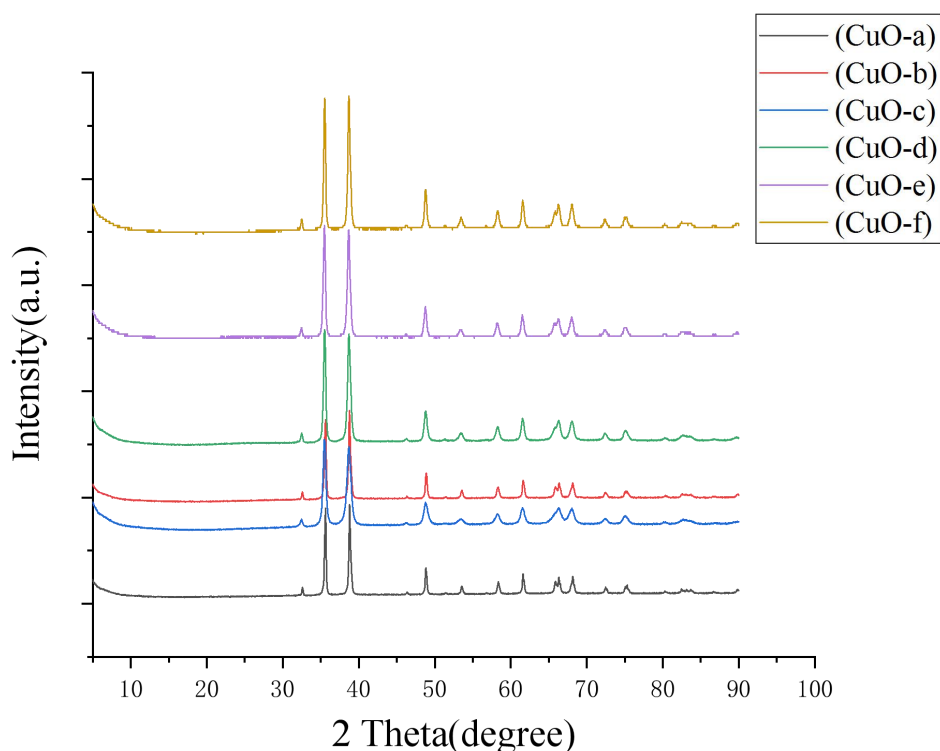


图 3.1 制备所得到的材料的 XRD 图

### 3.2 电化学行为研究

通过 XRD 表征结果可知，在 500℃ 煅烧条件下制备的材料均为氧化铜，所以将不同方法同一温度下煅烧制备得到的氧化铜制作为催化电极对其进行循环伏安行为的研究，在三电极体系中用电化学工作站进行研究。三个材料的循环伏安特

性曲线。如图 3.2 所示，在三个氧化铜催化电极上均表现出两个还原峰，这一现象表明所制备的三个氧化铜电极对二氧化碳有一定的催化还原能力，其中表现出最大的还原电流密度，相较于其他两个材料具有最好的催化性能。

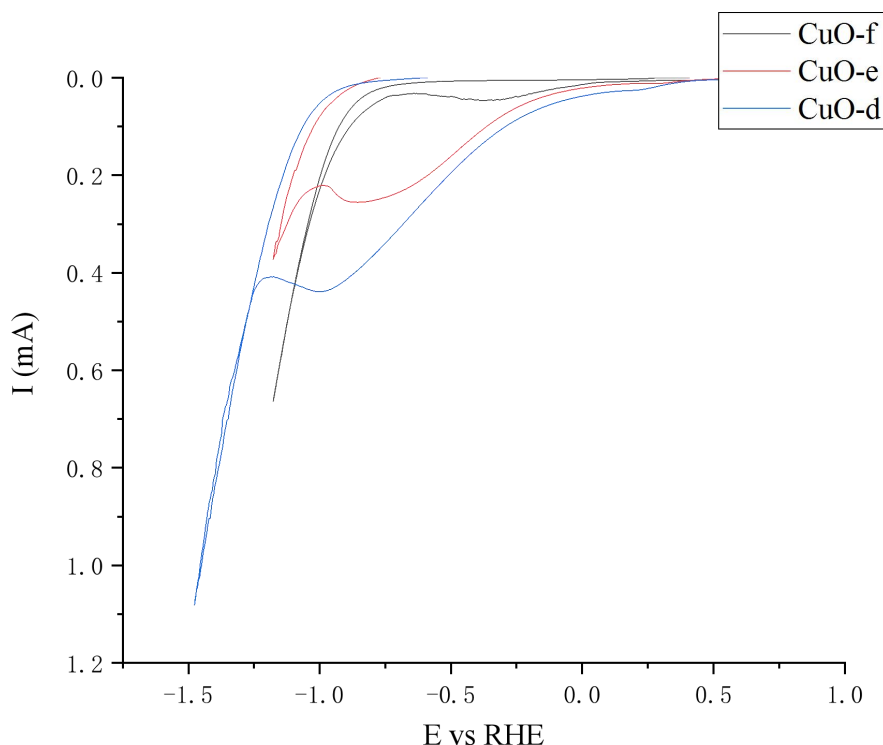


图 3.2 同一煅烧温度下不同方法制备得到的氧化铜材料的循环伏安图

### 3.3 氮气吸附脱附等温曲线测试结果

通过研究材料的循环伏安行为得到材料 CuO-d 的催化性能较于其他材料最优，对其进行氮气吸附脱附等温曲线测试，得到其氮气吸附脱附等温曲线曲线，得到材料的比表面积为  $20.315 \text{ m}^2/\text{g}$ ，由此可知该氧化铜材料具有较大的比表面积，说明其为多孔材料。因为材料为金属材料，所得到的多孔氧化铜为孔径大小不一的材料。

### 3.4 SEM 表征结果

通过对制备得到的氧化铜材料进行表征和电化学行为研究后，取最优材料，即 CuO-d 进行 SEM 表征。如图 3.3 所示，图中可以看出制备的材料氧化铜为棒状材料，由第一部分可以看出在棒状材料的表面有很多沟壑，部分纳米晶粒堆积成枝状，由此可知所得到的氧化铜为多孔材料。由其他部分可以看到，在较低倍率下，纳米棒堆积在一起呈现出非常漂亮的花束形状。

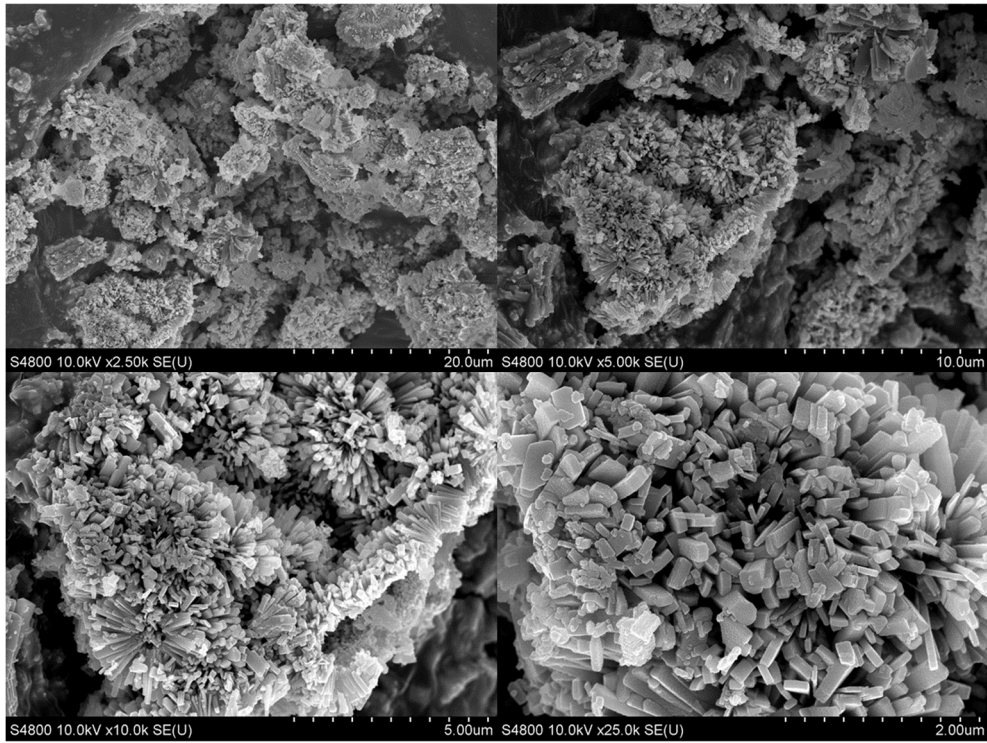


图 3.3 CuO-d 不同分辨率下的 SEM 图

## 第 4 章 总结与展望

### 4.1 总结

本论文通过以硝酸铜和硫酸铜为铜源采用不同的方法制备前驱体煅烧得到多孔氧化铜，通过对所得的材料进行了表征及其电化学行为研究，得到以下结论：

1) 同一前驱体不同煅烧温度得到的产品，在 400℃ 以下的条件下得到的材料中有氧化亚铜相的存在，高于 400℃ 的条件下煅烧得到的均为多孔氧化铜；在同一煅烧温度 500℃ 条件下不同方法制备得到的产品也均为多孔氧化铜。

2) 通过研究同一煅烧温度不同方法制备得到的产品的循环伏安行为，材料 CuO-d 的还原电流密度最大，其催化性能最好。

3) CuO-d 的比表面积为 20.315 m<sup>2</sup>/g，说明该材料由较好的吸附性能，为多孔材料；对该材料进行 SEM 表征可得，得到的材料为纳米多孔棒状材料。

### 4.2 展望

本论文主要通过不同方法组织材料，运用简单易行的水热法制备了不同的前驱体，煅烧前驱体制备得到了多孔氧化铜，通过对材料进行表征并将其制作为催化电极研究电化学行为研究。所制备得到的材料经过表征确定其为多孔材料，展现了良好的电催化性能。但是，因为条件及时间等因素的限制，本论文对于材料的电化学行为研究只有循环伏安行为，对于制备得到的氧化铜材料的电催化性能未做更深入的研究，仍然存在很多不足。总之，多孔氧化铜作为电催化还原二氧化碳的电极材料，更为经济且简单易得到，且其催化还原性能较好，有较大的发展研究的空间。

## 参考文献

- [1] Kim J, Johnson T A, Miller J E, et al. Fuel production from CO<sub>2</sub> using solar-thermal energy: system level analysis[J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(9): 8417-8429.
- [2] He H, Zhu Q Q, Zhang C, et al. Encapsulation of an ionic metalloporphyrin into a zeolite imidazolate framework in situ for CO<sub>2</sub> chemical transformation via host-guest synergistic catalysis[J]. *Chemistry—An Asian Journal*, 2019, 14(7): 958-962.
- [3] Zhang X, Junhui Y, Jing Y, et al. Excellent low-temperature catalytic performance of nanosheet Co-Mn oxides for total benzene oxidation[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2018, 566: 104-112.
- [4] WCui W G, Zhang G Y, Hu T L, et al. Metal-organic framework-based heterogeneous catalysts for the conversion of C1 chemistry: CO, CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2019, 387: 79-120.
- [5] Doman L E. World energy demand and economic outlook. U S.[J]. *Energy Information Administration*. 2013: 9-19
- [6] 毛敏娟, 杜荣光, 吴建. 杭州 G20 减排措施对大气水溶性离子特征的影响[J]. *中国环境科学*, 2019, 39(06): 2283-2290.
- [8] 张玥莹, 乔雪, 唐亚. 成都 G20 会议期间大气污染特征及污染防治分析[J]. *生态环境学报*, 2018, 27(08): 1472-1480.
- [9] Ke F S, Liu X C, Wu J, et al. Selective formation of C<sub>2</sub> products from the electrochemical conversion of CO<sub>2</sub> on CuO-derived copper electrodes comprised of nanoporous ribbon arrays[J]. *Catalysis Today*, 2017, 288: 18-23.
- [10] S Lee S, Kim D, Lee J. Electrocatalytic production of C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> compounds by conversion of CO<sub>2</sub> on a chloride-induced bi-phasic Cu<sub>2</sub>O-Cu catalyst[J]. *Angewandte Chemie*, 2015, 127(49): 14914-14918.
- [11] 白晓芳, 陈为, 王白银, 等. 二氧化碳电化学还原的研究进展[J]. *物理化学学报*, 2017, 33(12): 2388-2403.
- [12] Isaacs M J, Honores D, Quezada. Carbon Dioxide Electrochemical Reduction on Tin and Copper Electrodes[J]. *Encyclopedia of Interfacial Chemistry*, 2018, 401-411.

- [13] Zhu P, Wang H T. Structural evolution of oxide-/hydroxide-derived copper electrodes accounts for the enhanced  $C^{2+}$  product selectivity during electrochemical  $CO_2$  reduction[J]. *Science Bulletin*, 2020, 65(12): 977-979.
- [14] 郭红霞, 崔继方, 刘利. 氧空位增强光催化还原  $CO_2$  性能方面的研究进展[J]. *应用化学*, 2020, 37(03): 256-263.
- [15] 朱雅婷, 赵云霞, 陈钰文, 等. 金属有机框架(MOFs)材料电催化还原  $CO_2$  研究进展[J]. *化工环保*, 2020, 40(01): 21-25.
- [16] 郝健, 夏洪强, 郭庆杰, 等. 碳材料在电化学催化还原  $CO_2$  领域的应用[J]. *石油学报(石油加工)*, 2019, 35(06): 1239-1248.
- [17] 杨艳, 张云, 胡劲松, 等. 电催化  $CO_2$  还原合成  $C^{(2+)}$ 产物的机理和材料研究进展[J]. *物理化学学报*, 2020, 36(01): 70-82.
- [18] Hori Y, Wakebe H, Tsukamoto T, et al. Electrocatalytic process of CO selectivity in electrochemical reduction of  $CO_2$  at metal electrodes in aqueous media[J]. *Electrochimica Acta*, 1994, 39(11-12): 1833-1839.
- [19] Jones H A, Taylor H S. The reduction of copper oxide by carbon monoxide and the catalytic oxidation of carbon monoxide in the presence of copper and copper oxide[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 2002, 27(7): 623-651.
- [20] 高志文, 肖林飞, 陈静, 等. 二氧化碳与环氧化合物合成环状碳酸酯的研究进展[J]. *催化学报*, 2008, 29(9): 831-838.
- [21] 吴佳佳, 王育, 鲁树亮, 等. 雷尼铜制备的多孔氧化铜催化剂的结构与性能[J]. *石油化工*, 2019, 48(8): 769-775.
- [22] Huang P, Chen J, Deng P, et al. Grain refinement of self-supported copper electrode by multiple-redox treatment for enhanced carbon dioxide electroreduction towards carbon monoxide generation[J]. *Journal of Catalysis*, 2020, 381: 608-614.
- [23] Lv W, Zhou J, Kong F, et al. Porous tin-based film deposited on copper foil for electrochemical reduction of carbon dioxide to formate[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41(3): 1585-1591..
- [24] Han J H, Kang H W, Lee W. Highly porous and capacitive copper oxide nanowire/graphene hybrid carbon nanostructure for high-performance supercapacitor electrodes[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2019, 178: 107464.

- [25] Han X, Wang M, Le M L, et al. Effects of substrate porosity in carbon aerogel supported copper for electrocatalytic carbon dioxide reduction[J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 297: 545-552.
- [26] Liu K, Xu X, Xu J, et al. The distributions of alkaline earth metal oxides and their promotional effects on Ni/CeO<sub>2</sub> for CO<sub>2</sub> methanation[J]. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 2020, 38: 113-124.
- [27] 刘孟岩, 王元双, 邓雯, 等. 铜基电催化剂还原 CO<sub>2</sub>[J]. *化学进展*, 2018, 30(04): 398-409.
- [28] 申文杰. 金属有机框架离子交换得到的镍单位点催化剂用于二氧化碳电催化还原[J]. *物理化学学报*, 2018, 34(02): 113-114.
- [29] Sen S, Liu D, Palmore G T R. Electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> at copper nanofoams[J]. *Acs Catalysis*, 2014, 4(9): 3091-3095.
- [30] Liu Y, Deng J, Xie S, et al. Catalytic removal of volatile organic compounds using ordered porous transition metal oxide and supported noble metal catalysts[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2016, 37(8): 1193-1205.
- [31] Zhang S, Kang P, Meyer T J. Nanostructured tin catalysts for selective electrochemical reduction of carbon dioxide to formate[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(5): 1734-1737.
- [32] 房德仁, 刘中民, 黎晓琼, 等. 沉淀 pH 对 CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系催化剂前体性质的影响[J]. *石油化工*, 2004, 33(7):622-626.
- [33] Choi S, Drese J H, Jones C W. Adsorbent materials for carbon dioxide capture from large anthropogenic point sources[J]. *ChemSusChem: Chemistry & Sustainability Energy & Materials*, 2009, 2(9): 796-854.
- [34] Xu W, Qiu Y, Zhang T, et al. The Effect of Organic Additives on the Activity and Selectivity of CO<sub>2</sub> Electroreduction: The Role of Functional Groups[J]. *ChemSusChem*, 2018, 11(17): 2904-2911.
- [35] Feng J, Zeng S, Feng J, et al. CO<sub>2</sub> electroreduction in ionic liquids: a review[J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 2018, 36(10): 961-970.
- [36] Gao D, Scholten F, Roldan Cuenya B. Improved CO<sub>2</sub> electroreduction performance on plasma-activated Cu catalysts via electrolyte design: halide effect[J]. *Acs Catalysis*, 2017, 7(8): 5112-5120.

## 致 谢

时光飞逝，转眼间大学生活马上就要结束了，新的生活即将开始。回顾大学四年的生活，心中百感交集，初入大学时的场景仿佛就是发生在昨天的事，四年的时光里我经历了很多、也收获到了很多东西，这些能使我收益终身。因为疫情的原因，让 2020 年成为了特别难的一年，疫情打乱了我的毕设计划，同时给我们这一届的毕业生也带来了挑战。在此，我由衷地感谢在我大学四年里给予我帮助的老师、同学、朋友和亲人。

感谢导师张志霞老师，在刚开始的时候，我们对于如何选择课题，如何开展毕设很迷茫，是张老师耐心指导，细心教导，教会了我们如何在外网查文献。在老师的指导下，我对于毕业论文的开展有了明确的计划，懂得了细节很重要，尤其对于毕业论文的格式来说。尽管因为疫情不能返校，但老师每周会给我们进行线上指导，让我们进行文献汇报，指导我们进一步去了解自己研究的内容，使我对于自己研究的理解更为深刻透彻，同时也提高了自我的能力和水平，我为自己能够找到一位如此认真负责的毕设老师而感到荣幸。

此外我还要感谢跟我同一组进行毕设的小伙伴们，平时遇到不懂的问题，我们会一同讨论，互相勉励，互相打气。讨论研究的内容以及论文的格式，互相分享自己所查找的文献，分享收获，我对于毕设实验的理解离不开大家的帮助！

最后，感谢我的家人在我在家里学习时给予我的鼓励和支持。愿您们永远健康快乐！



南昌航空大学

# 毕业设计（论文）

题    目：双组分缩合型固体硅橡胶的制备及性能优化

学    院：环境与化学工程学院

专业名称：材料化学

班级学号：15023311

学生姓名：唐裴望

指导教师：周  丹

2019年5月

# 南昌航空大學

## 毕业设计（论文）任务书

### I、毕业设计(论文)题目：

双组分缩合型固体硅橡胶的制备及性能优化

### II、 毕业设计(论文)使用的原始资料(数据)及设计技术要求：

1. 查阅不少于 30 篇的相关文献，其中外文期刊不少于 10 篇。
2. 独立完成外文文献翻译，字数不少于 3000 字，完成不少于 5000 字的开题报告。
3. 独立设计完成实验方案，且实验方案设计合理、分析方法得当。
4. 优化配方实验，进行性能测试，找出最佳配方；
5. 整理实验数据，撰写毕业论文。

### III、毕业设计(论文)工作内容及进度安排：

- |                        |                       |
|------------------------|-----------------------|
| 1. 查找文献并完成外文翻译和开题报告的撰写 | 2019.2.25 至 2019.3.1  |
| 2. 毕业论文调查、研究、实验        | 2019.3.4 至 2019.5.17  |
| 3. 毕业论文撰写，修改，定稿        | 2019.5.20 至 2019.5.24 |
| 4. 毕业论文评审              | 2019.5.27 至 2019.5.31 |
| 5. 毕业论文答辩              | 2019.6.3 左右           |

---

#### IV、主要参考资料:

---

1. Meyer L H, Cherney E A, Jayaram S H. The role of inorganic fillers in silicone rubber for outdoor insulation alumina tri-hydrate or silica[J]. IEEE Electrical Insulation Magazine, 2004, 20(4): 13-21.
  2. 黄文哲, 付子恩, 杨敦, 等. 缩合型透明硅橡胶的制备及性能研究[J]. 有机硅材料, 2018, 32(05): 361-366.
  3. 林俊辉, 姜宏伟. 甲氧基MQ树脂补强缩合型室温硫化硅橡胶的研究[J]. 橡胶工业, 2015, 62(08): 474-479.
  4. 刘梅, 王恒芝, 孙全吉, 等. 不同苯基含量的有机硅密封剂耐热性能研究[J]. 粘接, 2009(7): 59-61.
  5. 周重光, 王强, 朱宏伟, 等. 填充聚硅氮烷提高室温硫化型硅橡胶的性能[J]. 合成橡胶工业, 1995, 18(2): 100-101.
- 

环境与化学工程学院 学院 材料化学 专业类 150233 班

学生 (签名):

日期: 自 2019 年 2 月 25 日至 2019 年 6 月 3 日

指导教师 (签名):

助理指导教师(并指出所负责的部分):

系 (部) 主任 (签名): \_\_\_\_\_

附注:任务书应该附在已完成的毕业设计说明书首页。

# 南昌航空大學

## 学士学位论文原创性声明

本人声明，所呈交的论文是本人在导师的指导下独立完成的研究成果。除了文中特别加以标注引用的内容外，本论文不包含法律意义上已属于他人的任何形式的研究成果，也不包含本人已用于其他学位申请的论文或成果。对本文的研究作出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式表明。坚决杜绝论文买卖、弄虚作假、抄袭等不良现象，确保毕业设计（论文）质量。本人完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

作者签名：

日期：

导师签名：

日期：

## 学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅和借阅。本人授权南昌航空大学可以将本论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

作者签名：

日期：

导师签名：

日期：

# 双组分缩合型固体硅橡胶的制备及性能优化

学生姓名：唐裴望

班级：150233

指导老师：周丹

**摘要：**硅橡胶是一种有机硅产品，它具有良好的绝缘性、耐候性、稳定性，且生产工艺简便，在电子、汽车、医疗、国防等各行业都有广泛的应用。随着我国科学技术的进步、经济的飞速发展，对于硅橡胶的研究也越来越全面、越来越深入。双组份缩合型固体硅橡胶也是硅橡胶的一种，目前在模具、电子、汽车方面使用较多，但相较于其他硅橡胶产品来说，对双组份缩合型固体硅橡胶的研究比较少，所以其仍有很大的发展空间。

本文首先论述了缩合型硅橡胶室温下的制备方法及种类，其次制备了一系列不同比例试剂对其性能的影响，试验结果表明，催化剂量一定时，交联剂含量越高，硅橡胶的硫化速度越快；在硅微粉中掺杂白炭黑的量越多，其拉伸强度和断裂伸长率都有所下降，说明白炭黑对双组份缩合型固体硅橡胶的补强效果不明显；以107胶黏度为影响因素时，使用黏度为5000和10万的107胶为原料，配置不同黏度的107胶，得出黏度越高，制得的硅橡胶邵氏硬度越低。

**关键词：**双组分 室温 固体硅橡胶 黏度

**指导老师签名：**

# **Preparation and performance optimization of two-component condensation solid silicone rubber**

Student name: Peiwan Tang

Class: 150233

Supervisor: Dan Zhou

**Abstract:** Silicone rubber is a kind of silicone product. It has good insulation, weather resistance, stability, and simple production process. It is widely used in electronics, automotive, medical, defense and other industries. With the progress of the science and technology in China and the rapid development of the economics, the research on silicone rubber is becoming more comprehensive and deeper. Two-component condensation type solid silicone rubber is also a kind of silicone rubber. It is currently used in molds, electronics and automobiles. However, compared to other silicone rubber products, little research on two-component condensation type solid silicone rubber, thus there is still a lot of room for development.

In this paper, the preparation methods and types of condensation type silicone rubber at room temperature are firstly discussed. Secondly, the effects of a series of different proportions of reagents on its properties are studied. The test results show that the higher the amount of catalyst, the higher the content of crosslinker and the vulcanization of silicone rubber. The faster the speed; the more the amount of white carbon black doped in the silica micropowder, the lower the tensile strength and the elongation at break, indicating that the reinforcing effect of the white carbon black on the two-component condensation type solid silicone rubber is not Obviously; when 107 adhesiveness is the influencing factor, 107 glue with viscosity of 5000 and 100,000 is used as raw material, and 107 glues with different viscosity are arranged, and the higher the viscosity, the lower the Shore hardness of the prepared silicone rubber.

**Keyword:** Two-component Room temperature Solid silicone rubber Viscosity

**Signature of Supervisor:**

# 目 录

|                      |    |
|----------------------|----|
| 第 1 章 前言             | 1  |
| 1.1 课题研究的背景和意义       | 1  |
| 1.1.1 课题研究背景         | 1  |
| 1.1.2 课题研究意义         | 2  |
| 1.2 发展状况             | 2  |
| 1.3 制备及应用            | 4  |
| 1.3.1. 基胶            | 5  |
| 1.3.2. 交联剂           | 5  |
| 1.3.3. 填料            | 6  |
| 1.3.4. 催化剂           | 7  |
| 1.3.5. 添加剂           | 7  |
| 1.3.6. 加工            | 7  |
| 1.4 种类               | 8  |
| 1.4.1 脱醇型            | 8  |
| 1.4.2. 脱羟胺型          | 9  |
| 1.4.3. 脱氢型           | 10 |
| 1.4.4. 脱水型           | 10 |
| 第 2 章 实验部分           | 12 |
| 2.1 实验设计             | 12 |
| 2.2 实验试剂与仪器          | 12 |
| 2.3 双组份缩合型固体硅橡胶的制备   | 12 |
| 2.3.1 未固化组分制备        | 12 |
| 2.3.2 固化样品制备         | 13 |
| 2.4 性能测试             | 13 |
| 2.4.1 固化时间测试         | 13 |
| 2.4.2 硬度测试           | 14 |
| 2.4.3 拉伸强度测试         | 14 |
| 第 3 章 结果与分析          | 16 |
| 3.1 交联剂种类及用量对固化时间的影响 | 16 |
| 3.2 白炭黑用量对硅橡胶力学性能的影响 | 18 |

|                           |    |
|---------------------------|----|
| 3.3 107 胶粘度对硅橡胶硬度的影响..... | 22 |
| 第 4 章 结论.....             | 24 |
| 参考文献.....                 | 25 |
| 致 谢.....                  | 27 |

## 第 1 章 前言

### 1.1 课题研究的背景和意义

#### 1.1.1 课题研究背景

硅橡胶为有机硅产品的一种，且为其中数量最多，应用最广泛的一类。它是由线性聚硅氧烷为基胶，加以交联剂、催化剂、填料等混合而成。硅橡胶具有优异的耐高、低温，防水、耐候、绝缘、生理惰性等特点，被广泛的应用于航天航空、国防军工、医疗卫生、农业工业以及人们日常生活当中。

因其优良的性能，硅橡胶被广泛用于密封制品领域。密封产品包括空调压缩机密封件、汽车发动机曲轴后密封圈、电位器绝缘衬套、燃油泵密封件和灌封材料等。硅橡胶薄膜的透气性相当不错，透湿性与人体皮肤的水分蒸发量相近，此外，硅橡胶薄膜透氧、二氧化碳的性能也较为优秀，还有对人体无过敏、无毒、无害、不易引起生理排斥及排异反应等优点，在尼龙、聚酯纤维等改性后可用作人造皮膜<sup>[1]</sup>。硅橡胶制品行业拥有良好的发展前景，对方便人们生活，提高生活质量以及促进医疗行业发展、改变市场结构等方面都具有深远的意义。

根据硅橡胶的硫化温度，可以把其分为高温硫化硅橡胶和室温硫化硅橡胶两大类。高温硫化硅橡胶一般应用于制造硅橡胶制品，而室温硫化硅橡胶则主要是作为粘接剂、灌封材料或模具使用。

2014 年，我国高温硅橡胶、室温硅橡胶和液体硅橡胶的总产能分别达 60 万吨/年、70 万吨/年和 4 万吨/年水平<sup>[2]</sup>。近几年来，由于世界经济形势的影响，我国的硅橡胶市场开始出现产能过剩和增长速度缓慢的现象。所以，对于硅橡胶的研究有必要继续深入，不断推陈出新，才能提升市场活力，稳定经济增长。

据统计，到 2020 年，如果硅橡胶占我国橡胶制品消费量的比例可以从目前的 6.5% 提高到 33%，那么我国橡胶的整体国内自给率可由目前的大约 50% 提高到 80% 以上，从而大大缓解橡胶供应紧张状况，降低橡胶加工行业的生产成本<sup>[1]</sup>。换言之，硅橡胶产业拥有非常诱人的远期价值和发展潜力，对于我国整体工业行业来说，硅橡胶的快速发展对其相关联的产业链以及上下游行业产生相联系的作用和影响。事实上，硅橡胶产业的上下游产业联动效应已开始逐步显现。

由此可见，一个产业的发展不仅仅影响单个产业的发展，而会牵涉到与之相关联的多个行业的共同发展，对硅橡胶产业的研究与发展，不仅能增强橡胶加工行业的盈利能力，促进硅橡胶新制品的出现，还能够提高橡胶制品的质量水平。

对于一些世界发达国家来说,其硅橡胶的产量和消费量都达到了很高的水平,且发展较为迅速,而中国对于硅橡胶的研究和应用起步较晚,导致我国硅橡胶工业与国际先进水平相比,仍有很大的差距,特别是在高档产品与高级技术方面。随着中国特色社会主义道路的前进与发展,硅橡胶在各个领域的作用势必会显得越来越重要。

### 1.1.2 课题研究意义

硅橡胶具有自动化生产效率高、成本低、稳定性高等优点,在电子、汽车、建筑、医疗以及日常生活用品等行业得到普遍应用。硅橡胶是通过催化剂或者空气中的微量水分在室温或加热环境下硫化交联而生成的一种弹性体。根据不同的反应类型可以分为加成型硅橡胶和缩合型硅橡胶<sup>[3]</sup>。

加成型硅橡胶硫化时通过乙烯基与氢硅氧烷加成反应达到交联,不脱除小分子<sup>[4]</sup>,此反应不会产生副产物,硫化反应所需时间少,缩短了加成型硅橡胶的生产周期,但是加成型硅橡胶反应所需环境较为严格,对设备和操作的要求比较高,导致其成本也相应增加。

缩合型硅橡胶硫化时会脱离出乙醇、羟胺、酰胺、水、氢等小分子,形成 Si-O-Si 的网状结构。它具有良好的绝缘性、耐热性,耐候性,憎水性等性能,可作为密封剂、胶黏剂、印模材料等,应用于电子制造、航天航空,医疗、建筑等行业。目前对于缩合型液体硅橡胶的研究不如加成型,但由于缩合型硅橡胶成本较低,及其耐热、耐候、绝缘等特性,所以还有很大的研究发展空间。

## 1.2 发展状况

缩合型双组分室温硫化(RTV-2)硅橡胶的主要共聚组分为基础聚合物、交联剂、催化剂等。将其组分混合在一起时,即可在室温下发生缩合反应变成弹性体。刘梅等人分别采用 107 甲基室温硫化硅橡胶以及三种含苯量不同的甲基二苯基室温硫化硅橡胶,来探究不同含苯量基胶制得的 RTV 硅橡胶的耐热性和力学性能,测试结果表明,随着硅橡胶里苯基含量的升高,拉升强度和断裂伸长率下降,而耐热性能则有明显的提升<sup>[5]</sup>。周重光等人分别使用聚硅氮烷和传统的 SiO<sub>2</sub> 来填充 RTV-107 胶,对比两种填充剂对室温硫化硅橡胶的影响。实验发现,聚硅氮烷会与 107 胶交联形成以聚硅氮烷为分散相的海岛结构,显著提升了其力学性能,在 250℃ 下,加热老化 48 h 后,填充 SiO<sub>2</sub> 的样品已完全老化,而填充聚硅氮烷的样品拉升强度仍有 0.92 MPa,且保持柔软<sup>[6]</sup>。

此外,董建等人在 $\alpha, \omega$ -羟基聚(二甲基-甲基乙烯基)硅氧烷(PDM-MVS)中加入甲基丙烯酸甲酯,两者混合后发生自由基聚合,得到 PDM-MVS/聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)共混物,除均聚外,两者还发生接枝共聚,起到增容作用。硫化后的 RTV 硅橡胶拉伸强度可达 4.1MPa,且随着 PDM-MVS 中的乙烯基含量上升,硅橡胶的拉伸强度及拉断伸长率仍逐渐增加<sup>[7]</sup>。

RTV 硅橡胶的填料种类很多,如碳酸钙、硅藻土、白炭黑、硅微粉、氢氧化铝等。填料中白炭黑使用较多,白炭黑的表面有一层羟基,有利于它与基体间发生反应,但羟基如果过量会导致白炭黑容易发生本体团聚,经表面处理后,白炭黑在硅橡胶中的分散程度会有所提高。蒋颂波等人分别使用质量分数为 15%的 $\gamma$ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷(KH560)、 $\gamma$ -(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷(KH570)、乙烯基三甲氧基硅烷(A171)对白炭黑进行表面改性处理,将偶联剂基团接枝在白炭黑表面;结果表明乙烯基三甲氧基硅烷处理白炭黑的效果最好。当 A171 与白炭黑的质量比为 15%时,制得的硅橡胶力学性能最好,拉升强度达到了 1.5 MPa,而未添加时仅为 0.8 MPa<sup>[8]</sup>。

王锦成等人对蒙脱土进行有机改性,然后采用溶液插层法配制了脱醇型 RTV-2 硅橡胶,改性后的蒙脱土对硅橡胶的力学性能有所促进,由未改性蒙脱土所制得硅橡胶的拉升强度和断裂伸长率为 1.39 MPa、210%,而由改性后蒙脱土制得硅橡胶分别为 1.98 MPa 和 190%,且其热分解的速度也大幅降低<sup>[9]</sup>。Q.Wang 等人研究了导热填料 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiC 的用量及粒径对 RTV 硅橡胶导热性能的影响。研究发现,相较于粒径大小相同,含量也相同的 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,SiC 对硅橡胶导热性能的促进作用更明显。SiC 用量增加,热导率也会随之升高;当不同粒径的填料混合使用时,硅橡胶的导热率要比使用单一粒径的填料高<sup>[10]</sup>。此外,RTV 硅橡胶中还可以加入其他的填料,如碳纳米管、石墨烯、氢氧化铝,并且它们会对材料的性能产生不同的影响<sup>[11]</sup>。

L.H.Meyer 等证明在 ASTM 倾斜平面跟踪和侵蚀测试中,由于配方不同,任何一种填料都可以表现出比另一种更好的性能;因此,业界认为 ATH 填料比硅橡胶中的二氧化硅具有更好的耐腐蚀性,这一观点具有误导性<sup>[12]</sup>。

RTV 硅橡胶的热降解与交联剂的水解能力有关,交联剂的水解活性越高,制得的硅橡胶耐热性越好。因此,脱丙酮型 RTV 硅橡胶的耐热性最好,其次是脱醋酸型、脱酮肟型、脱醇型<sup>[13]</sup>。王清正等人在不加催化剂的情况下,以自制的硅氮化合物为交联剂,防止主链因残存的催化剂和反应的副产物而降解,使得 RTV 硅

橡胶的热稳定性有明显提升, 350℃下热老化 65h 后, 其质量损失仅为 3%<sup>[14]</sup>。彭忠利等人以 N-二乙基- $\alpha$ -氨基甲基三乙氧基硅烷(ND-22)、氯甲基三乙氧基硅烷(ND-41)、二氯甲基三乙氧基硅烷(ND-43)为交联剂, 测试了它们对 RTV-1 硅橡胶性能的影响。结果表明, ND-22 对硅橡胶力学性能的影响最明显, 随着 ND-22 用量的增加, 硅橡胶的硬度、模量、拉伸强度均呈上升趋势, 而拉断伸长率则逐渐降低<sup>[15]</sup>。此外, D.Z.Chen 等人通过八乙烯基多面体低聚硅倍半氧烷和三甲氧基硅烷的硅氢加成反应合成出八乙烯基多面体低聚硅倍半氧烷的衍生物, 并以其为交联剂, 所制得的硅橡胶具有良好的耐热性及力学性能, 起始分解温度为 466 ℃, 高于以四甲氧基硅烷为交联剂制得的硅橡胶 99 ℃, 且前者的拉伸强度可达 1.05 MPa<sup>[16]</sup>。

Y. M. Han 等人以聚甲基甲氧基硅氧烷(PMOS)为交联剂, 测量其对 RTV 硅橡胶性能的影响, 发现 PMOS 有利于提高 RTV 硅橡胶的交联密度及模量, 随着 PMOS 用量的增加, 硅橡胶的起始分解温度及残余物质量分数均上升<sup>[17]</sup>。戴丽娜等人使用自制的含烷氧基的聚硅氧烷交联剂(PCA), 并与 SiO<sub>2</sub> 掺杂, 有效地降低了硅橡胶的黏度, 并且显著提高了其拉伸性能; 当 PCA 用量为 40~60 份时, 其与 SiO<sub>2</sub> 的协同补强作用最好<sup>[18]</sup>。

此外, R. Soltani 等人向 RTV 硅橡胶/石墨纳米薄片复合材料中加入界面相容剂烷基铵盐, 当烷基铵盐的质量分数为 30%时, 石墨薄片的分散性提高, 复合材料的渗滤阈值从未加入界面相容剂时的 3%降低至 1%<sup>[19]</sup>。孙凤勤等人以 107 胶为基胶, 纳米碳酸钙为填料, 向其中加入可膨胀石墨作为阻燃剂, 当其质量分数为 10%左右时, 硅橡胶力学性能并未受较大影响, 但硅橡胶的阻燃效果有了极大的提高, 且质量残留率也有所提升<sup>[20]</sup>。

林俊辉等以乙烯基 MQ 树脂和三甲氧基硅烷为原料, 通过加成反应制得甲氧基 MQ 树脂, 此产物具有良好的储存稳定性以及可控的甲氧基含量, 用其作为缩合型室温硫化硅橡胶的补强剂, 能大幅提升硅橡胶的拉伸强度和撕裂强度, 补强硅橡胶还具有好的拉断伸长率和透明性<sup>[21]</sup>。

### 1.3 制备及应用

有机硅橡胶根据其固化反应过程的机理不同, 可以划分为加成型与缩合型两类。加成型硅橡胶是以含乙烯基的聚硅氧烷为基础聚合物, 以含氢聚硅氧烷作为交联剂, 在铂催化剂的作用下, 发生硅氢化加成反应, 交联成弹性体。其固化机理是通过含 Si-V 键的硅氧烷与含 Si-H 键的硅氧烷在铂催化剂作用下发生氢硅化

加成反应而交联，从而达到固化的目的。

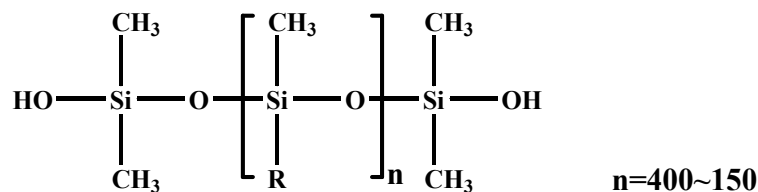
缩合型硅橡胶的缩合反应是早已被利用的最普通的固化反应机理，是以端羟基二甲基硅氧烷(107 胶)为基胶，与催化剂、多官能交联剂、填料及添加剂混合后，在高温或室温环境下，通过缩合反应脱除副产物形成交联弹性体。目前缩合型硅橡胶种类有脱醇型、脱丙酮型、脱羟胺型、脱酰胺型几种，特殊的还有脱酮脲型、脱氢型、脱水型，这是目前缩合型硅橡胶缩合的主要方式。虽然缩合反应形成的新硅氧烷键仍能发挥硅橡胶本来的耐热性、强度高、黏结性好、成本低的特点，但固化时，由于副产的低分子气体放出时会使固化橡胶层形成气泡、孔隙且有有机溶剂挥发出来污染环境、官能团的量难控制、贮存稳定性差，回黏、难干燥等缺点，因此大多作为表面防护涂料、密封剂、胶黏剂、灌封和制模材料等使用。

根据产品储存方式的不同，有机硅橡胶可分为单组分有机硅橡胶和双组分有机硅橡胶。缩合型单组分室温硫化硅橡胶通过空气中的微量水分来引发硫化反应，无需催化剂。

缩合型双组分室温硫化硅橡胶的硫化反应不是靠空气中的水分，而是靠催化剂来进行引发。通常是将生胶、填料、交联剂作为一个组分包装，催化剂单独作为另一个组分包装，或采用其他的组合方式，但必须把催化剂和交联剂分开包装。

### 1.3.1.基胶

缩合型双组分硅橡胶使用的基胶是羟基封端的聚二有机硅氧烷，它是一种新型的直链状高分子量的聚有机硅氧烷合成材料，其物理形态通常为可流动的液体或黏稠的膏状物，结构式为：

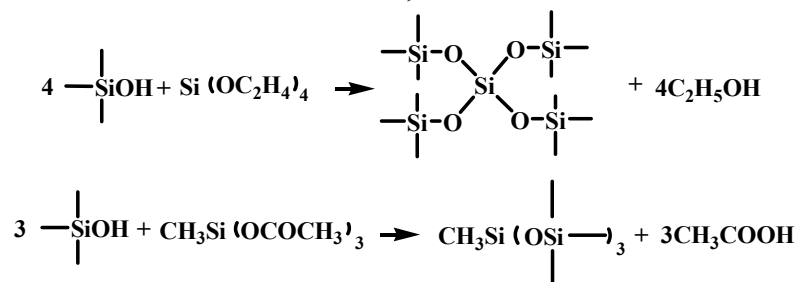


式中，R 为甲基(Me)、苯基(Ph)、三氟丙基(CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)等，分别对应甲基羟基硅橡胶、甲基苯基羟基硅橡胶和羟基氟硅橡胶。

化学名称为 $\alpha, \omega$ -二羟基聚二甲基硅氧烷。习惯上将黏度为 2500 mPa·S 以上的羟基聚硅氧烷称 107 硅橡胶。

### 1.3.2.交联剂

交联剂是能够将基胶固化从而转化为三维网结构、具有三个以上反应性官能团的硅烷或聚硅氧烷。 $\alpha, \omega$ -二羟基聚二甲基硅氧烷与带 3 个或 4 个官能基的硅烷交联剂缩合才能形成网状结构的弹性体, 其反应如下式所示:



室温硫化硅橡胶使用的交联剂为带有  $\equiv\text{SiOR}$ 、 $\equiv\text{SiH}$  和  $\equiv\text{SiOH}$  的有机硅氧烷。在硅原子上连有酰氧基的有机硅氧烷有正硅乙酯、聚硅氧烷、甲氧基硅氧烷、乙氧基硅氧烷等。在硅原子上含有氢原子的烷基硅烷交联剂(如甲基二乙氧基硅烷或三氧基硅烷)最有效。 $\equiv\text{SiOH}$  型硫化剂主要有三甲基硅氧烷和二氧化硅的水解产物。

最常使用的交联剂是正硅酸乙酯(丙酯)、甲基三乙氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷以及它们的低聚物和它们的部分水解产物, 用量为 2%~10%。在实际配合中, 交联剂有时是多种类型官能团并用, 还要考虑不同官能度的烷氧基硅烷的相对比例, 以满足不同的要求。

### 1.3.3. 填料

双组分缩合型室温硫化硅橡胶的补强填料主要使用气相法或沉淀法白炭黑(包括亲水型或憎水型), 轻质碳酸钙, 炭黑及气相法二氧化钛等。增量填料主要使用硅藻土、石英粉、重质碳酸钙、钛白粉、氧化锌及氧化铁等。用于配制双组分 RTV 硅橡胶时, 对硫化后弹性体的电性能影响也较大, 也可采取预先对白炭黑高温处理的方法改善电性能。

白炭黑对硅橡胶的补强、介电性能有促进作用, 对黏度的影响也较少。白炭黑有气相法白炭黑和沉淀法白炭黑, 沉淀法白炭黑表面具有较多基团和水分, 不适用于直接配制单组分缩合型硅橡胶, 而比较适合流动性较好的双组分缩合型硅橡胶。

硅微粉以天然白石英制成, 大多用于双组分室温硫化硅橡胶, 是灌封、印模材理想的无机填料, 粒径一般应在  $6 \mu\text{m}$  以下, 具有一定的补强效果, 可增加胶料的密度、流动性及排泡性, 并可增加热导率、提高硬度。

钛白粉也可用作 RTV 硅橡胶的增量填料, 由于其补强性不大, 一般仅作为白

色颜料少量添加，但经金属氧化物表面处理的钛白粉具有非常好的补强效果<sup>[22]</sup>。

### 1.3.4. 催化剂

缩合型双组分室温硫化硅橡胶常用的催化剂是引发或促进 HO(MeRSiO)，H 与交联剂起先缩合反应的成分，主要是有机锡化合物（如二月桂酸二丁基锡、二月桂酸二辛基锡、二乙酸二丁基锡、二乙酸二辛基锡、辛酸亚锡、异辛酸亚锡、顺丁烯二酸单辛酸二辛基锡、顺丁烯二酸单丁酯二丁基锡、二丁基二异辛酸锡、2-乙基己酸亚锡等）、有机钛、胺类、铂化合物及其配合物等。其中辛酸亚锡毒性较低，适合快速室温硫化，硬脂酸铁和辛酸钴也常用。

在实际应用中，根据所需最终产品的性质加入适当的填充剂和添加剂，通过选用不同类型的催化剂和用量(0.01%~3%)，可改变硫化速度，可使胶料从几分钟到几天实现固化。

催化剂的用量一般为硅氧烷的 0.5%~5%。最常用的催化剂是二丁基二月桂酸锡，一般用量 1~5 份。有机胺硫化剂有二正丁胺、三乙醇胺等。碳酸铵、四甲基氢氧化铵也可作催化剂。

### 1.3.5. 添加剂

缩合型双组分室温硫化硅橡胶的添加剂主要包括增塑剂（即稀释剂，如二甲基硅油、MTQ 硅油等）、硫化促进剂、颜料、增黏剂、触变剂、耐热添加剂、防霉剂等。

### 1.3.6. 加工

缩合型双组分室温硫化硅橡胶产品必须把催化剂和交联剂分开包装，其制备过程包括 A 组分和 B 组分的制备。

A 组分的制备:在大规模的实际生产过程中，有几种设备可供选择：真空捏合机、行星搅拌机、高速分散混合机和双螺杆挤出机。通常是将基础胶料(107 室温硫化硅橡胶)、主要补强填料和增量填料等在上述设备中进行混合分散，经过抽真空脱泡后密封保存，经检验后作为产品使用。

B 组分的制备: B 组分的生产设备也可以采用上述几种分散、搅拌和混合设备，从操作简便性、操作弹性以及稳定性方面考虑，真空高速分散混合机是最好的选择。通常是将部分基础胶料(107 室温硫化硅橡胶)、催化剂、增黏剂，色母料，增稠填料等在上述设备中进行混合分散，经过抽真空脱泡后密封保存，经检验后

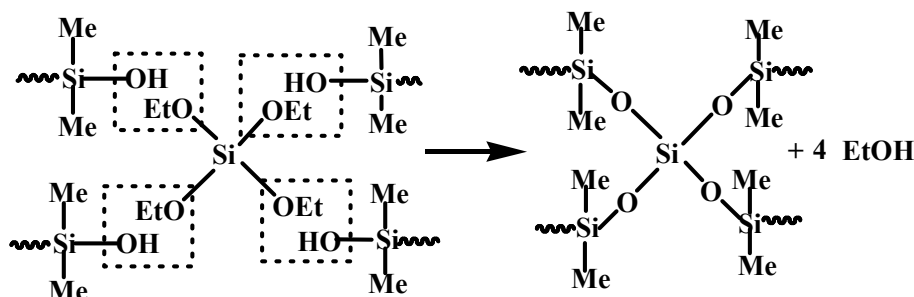
作为产品使用。

在使用时通常是将相互匹配的 A、B 两个组分放在专用打胶机上进行现场混合，或者将两组分分别加入双管胶枪的两根枪管中，通过挤压使两组分在注射出时混合。

## 1.4 种类

### 1.4.1 脱醇型

脱醇型的双组分缩合型室温硫化硅橡胶的硫化过程是在催化剂的作用下， $\alpha$ 、 $\omega$ -二羟基聚二甲基硅氧烷与正硅酸乙酯[Si(OEt)<sub>4</sub>]在室温下发生缩合交联反应，脱去了小分子副产物乙醇，最后得到三维网状交联结构弹性体，其反应机理如下：



脱醇型有机硅橡胶具有无腐蚀性、更环保的特点，并对各种基材都有良好的粘结效果，故可广泛应用于电子、建筑等领域。但脱醇型有机硅橡胶也存在一些问题，主要是储存期短，因此极大地限制了其在更广泛领域的应用<sup>[23]</sup>。

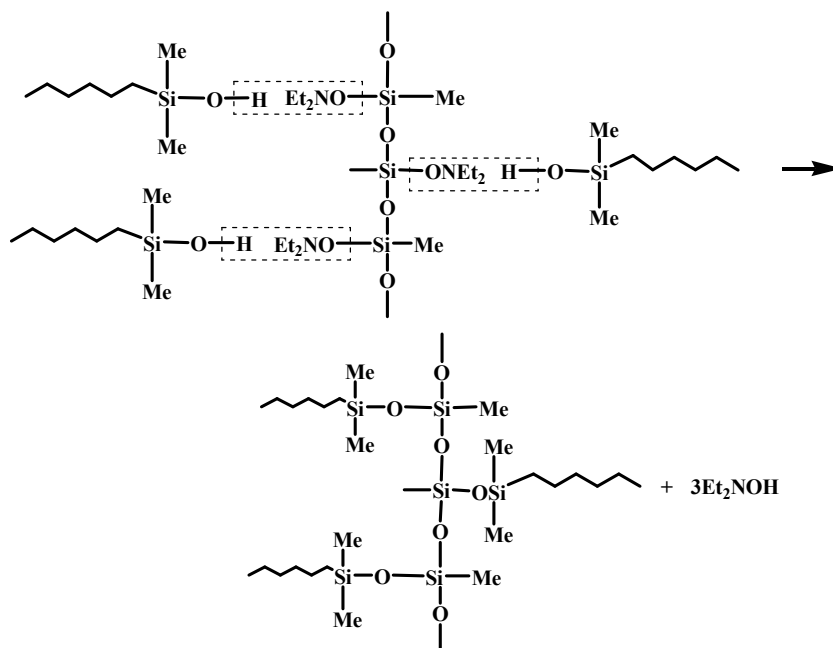
金磊等人制备了一种防霉有机硅密封胶，它是在脱醇型室温硫化有机硅密封胶的基础上添加防霉剂而成。采用的防霉剂为噻唑类防霉剂，其添加量以脱醇型室温硫化有机硅密封胶中的硅橡胶含量为 100 质量份计为 0.1~3 份。该防霉有机硅密封胶制备简单，防霉效果优异，低毒，所用防霉剂对密封胶的工艺性能、贮存性能没有影响<sup>[24]</sup>。

阚新宇等问通过添加阻燃剂、增塑剂等助剂使各组分在反应中有机结合生成脱醇型阻燃硅酮密封胶。该密封胶在使用过程中具有难燃性和自熄性，解决了脱醇型硅酮密封胶在使用中普遍存在的阻燃性能不达标的问题，阻燃级别达到 V0 级，从而扩大了脱醇型硅酮密封胶的应用。该脱醇型阻燃硅酮密封胶的配方采用无卤环保型阻燃剂，具有低毒、低腐蚀、阻燃效率高、对环境无污染的优点，从而提高了硅酮密封胶的使用安全性。该脱醇型阻燃硅酮密封胶解决了密封胶生产过程中增稠的缺陷，且无黏度高峰，大大提高了密封胶的储存稳定性，期可高达十二个月<sup>[25]</sup>。

王轲等人制备了一种具有长储存稳定性的脱醇型密封胶。该密封胶包含一种以氨基硅烷偶联剂和二异氰酸酯化合物为原料制备得到的羟基清除剂，该羟基清除剂兼有除去羟基和增大黏结力的双重功能，使制得的密封胶具有至少 12 个月的储存稳定期和对多种基材特别是对太阳能光伏组件、铝材边框、背板以及接线盒等具有优良的黏结性<sup>[26]</sup>。

#### 1.4.2.脱羟胺型

脱羟胺型有机硅橡胶是以二官能度羟氨基或氨氧基硅(氧)烷为扩链剂，多官能度羟氨基或氨氧基硅(氧)烷为交联剂配制而成的室温硫化硅橡胶，脱去了小分子副产物羟胺，生成三维网状弹性结构体。脱羟胺型有机硅橡胶的模量容易调节，可制成高、中、低模量的产品，对金属、玻璃具有较高的粘结力。其反应示意图如下：

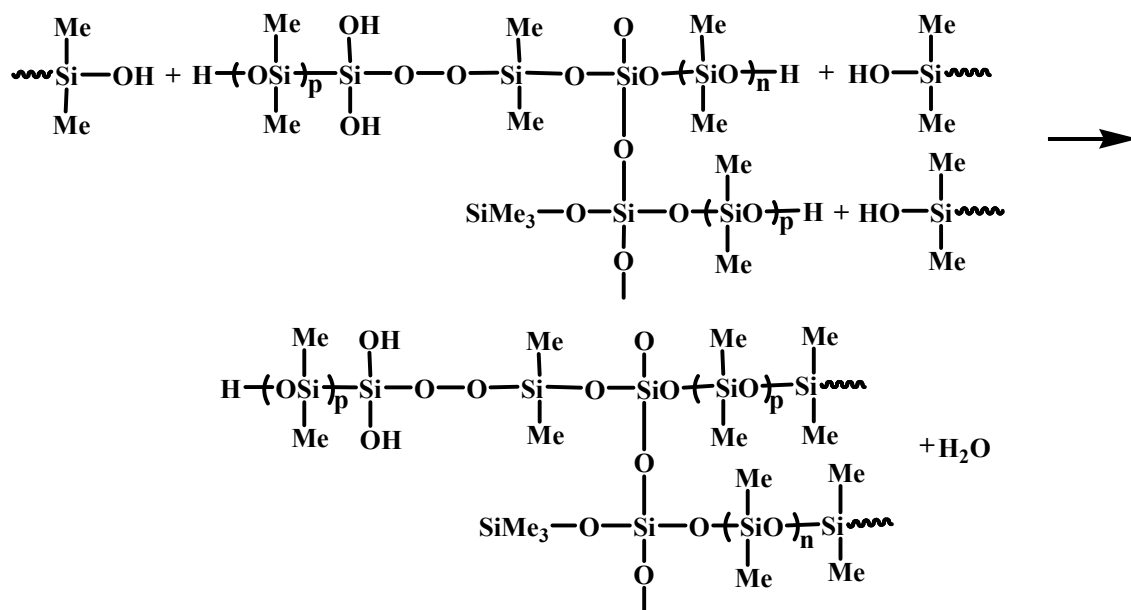


反应时，反应析出的二乙基羟胺具有自我催化性，所以反应时可添加催化剂也可不添加催化剂。

袁素兰等以 $\alpha, \omega$ -二羟基聚二甲基硅氧烷和填料为原料，配合自制的羟胺型交联剂，制得脱羟胺型单组分室温硫化有机硅密封胶。结果表明，选择黏度为 10Pa.s 的基胶，当该基胶的用量为 100 质量份，纳米碳酸钙和气相法白炭黑的用量分别为 60 份和 5 份、交联剂的用量为 8 份时，有机硅密封胶的综合性能较好，储存期长，不用催化剂<sup>[27]</sup>。

高新来等以 N-甲基乙酰胺与氯硅烷反应制得酰胺型硅烷，配合 $\alpha, \omega$ -二羟基聚





## 第 2 章 实验部分

### 2.1 实验设计

缩合型硅橡胶因拥有耐温、耐候、绝缘、耐老化性等优异性能，加上成本比加成型硅橡胶低，受到了较多的关注，但目前缩合型硅橡胶的研究大部分是基于液体硅橡胶，对缩合型双组分固体硅橡胶的研究较少。本文首先阐述双组份缩合型固体硅橡胶的制备方法，其次通过改变 107 胶黏度，调整交联剂、填料的比例等，研究其对硅橡胶固化时间及力学性能的影响。

### 2.2 实验试剂与仪器

实验试剂见表 2-1

表 2-1 实验试剂

| 试剂名称                 | 规格  | 生产厂家           |
|----------------------|-----|----------------|
| 润滑硅油                 | 工业品 | 浙江润禾有机硅新材料有限公司 |
| 硅酸四乙酯                | AR  | 罗恩试剂           |
| 107 胶 (5000 mPa·s)   | 工业品 | 浙江润禾有机硅新材料有限公司 |
| 107 胶 (100000 mPa·s) | 工业品 | 浙江润禾有机硅新材料有限公司 |
| 二月桂酸二丁基锡             | AR  | 北京益利精细化学品有限公司  |
| 含氢硅油 (0.75%H)        | 工业品 | 浙江润禾有机硅新材料有限公司 |
| 硅微粉                  | 工业品 | 湖北万州硅微粉厂       |
| 白炭黑                  | 工业品 | 浙江新安化工集团股份有限公司 |

实验仪器见表 2-2

表 2-2 实验仪器

| 仪器名称      | 型号        | 生产厂家         |
|-----------|-----------|--------------|
| 电子分析天平    | FA1004B   | 新科技仪器有限公司    |
| 电热恒温鼓风干燥箱 | DHG-9240A | 上海精宏实验设备有限公司 |
| 邵氏硬度计     | LX-A      | 苏州仪器检测公司     |
| 螺旋测微器     | --        | 上海久量五金工具有限公司 |
| 电子万用拉力机   | CTM2500   | 上海协强仪器有限公司   |

### 2.3 双组份缩合型固体硅橡胶的制备

双组份缩合型固体硅橡胶的制备过程如图 2-1 所示

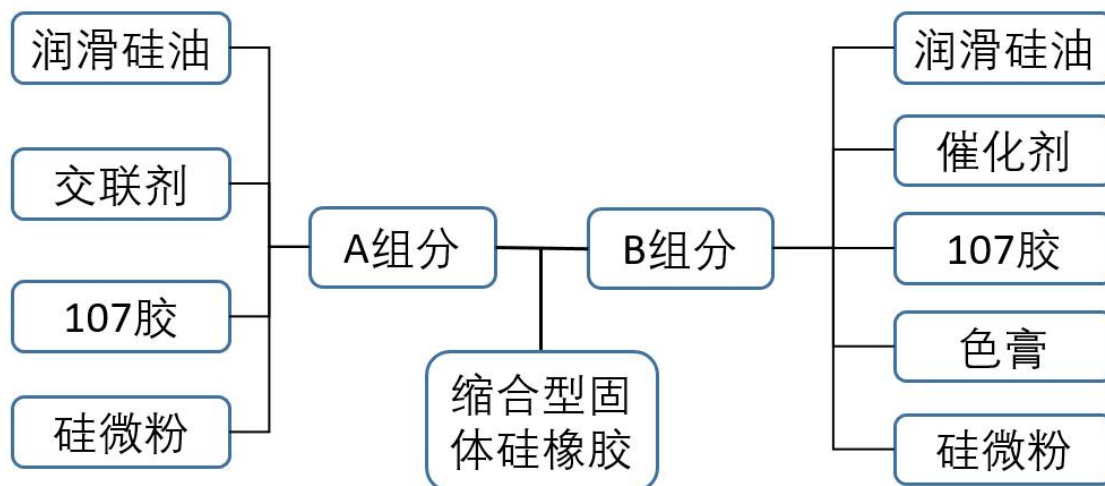


图 2-1 双组份缩合型固体硅橡胶的制备

### 2.3.1 未固化组分制备

#### A 组分的制备

分别称取一定质量的润滑硅油、交联剂、羟基封端的 $\alpha, \omega$ -二羟基聚二甲基硅氧烷（107 胶）于容器中，使用塑胶棒搅拌 5 分钟，使其混合均匀。搅拌均匀后向容器中加入适量硅微粉，继续搅拌，使黏稠的胶体与硅微粉混合，继续搅拌至均匀后得到腻子状固体组分 A。

#### B 组分的制备

与 A 组分的制备过程类似，分别加入润滑硅油、催化剂、107 胶于容器中，但是搅拌前需加入少量色膏，用以区别两组分。再称取适量硅微粉，搅拌均匀，得到腻子状固体组分 B。

### 2.3.2 固化样品制备

称取等量的 A、B 组分，使用一次性手套，将两组分混合在一起快速的揉捏，使其充分混合即可，混合后放置待样品完全固化。

## 2.4 性能测试

### 2.4.1 固化时间测试

将 A、B 两组分充分混合室温下静置，一段时间后使用玻璃棒与硅橡胶表面接触，观察硅橡胶是否会粘在玻璃棒上，记录从两组分开始混合，到硅橡胶表面不再有粘性所需的时间为表干时间；使用邵氏硬度计测量硅橡胶硬度无法留下痕

迹时，硅橡胶完全固化。

### 2.4.2 硬度测试

使用邵氏硬度计，对硫化后的光滑表面进行测试。取等量 A、B 组分，充分揉合后，将其压制成高 8mm 左右的圆柱体，待其完全硫化后，对底面和顶面进行测量。



图 2-2 邵氏硬度计

### 2.4.3 拉伸强度测试

将混合后的两组分压成薄片，室温放置至完全固化，使用标准模具裁剪成测试试样，使用千分尺测量其厚度，再将其放置于电子拉力机的夹具内，夹紧夹具，测量夹具上下两端距离，将数据输入测量软件，开始测量。开始后试样被慢慢拉伸，直至断开，拉伸数据与图形将被记录。

电子拉力机如下图 2-3 所示



图 2-3 电子拉力机

电子拉力机的工作原理是向下的拉力导致传感器内的应变片产生形变，形变导致电桥的不平衡，进而导致传感器输出电压发生变化，但电压变化时间长短一般比较微弱，需要放大器对其进行放大，放大后的信号经由电脑软件进行处理，便可以从电信号转化为数据。

## 第 3 章 结果与分析

### 3.1 交联剂种类及用量对固化时间的影响

分别使用硅酸四乙酯和含氢硅油作为交联剂，使用 107 胶为基础胶，二月桂酸二乙酯为催化剂，硅微粉为填料，制备缩合型硅橡胶。在催化剂用量相同的情况下，改变不同交联剂的使用量，测试交联剂用量对硅橡胶固化时间的影响。

交联剂含量对双组份缩合型固体硅橡胶固化时间的影响如表 3-1 和表 3-2 和图 3-1、图 3-2 所示：

表 3-1 硅酸四乙酯含量对固化时间的影响

| 编号 | 用量/每 100 份 107 胶 | 表干时间      | 固化时间 |
|----|------------------|-----------|------|
| 1  | 15               | 3 h30 min | 22 h |
| 2  | 20               | 3 h12 min | 16 h |
| 3  | 25               | 2 h57 min | 11 h |
| 4  | 30               | 2 h40 min | 9 h  |

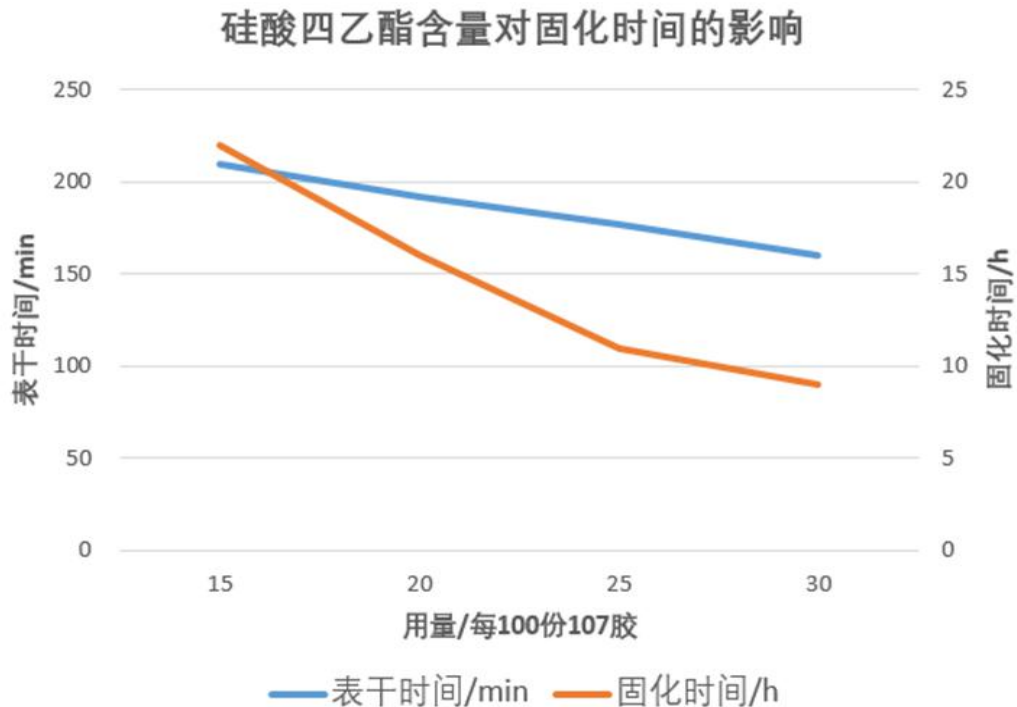


图 3-1 硅酸四乙酯含量对固化时间的影响

表 3-1 和图 3-1 表明，当硅酸四乙酯和 107 胶用量的比例为 15:100 时，表干

时间为 3 h30 min, 固化时间为 2 h; 当它们的比例为 20:100 时, 表干时间为 3 h12 min, 固化时间为 16 h; 比例为 25:100 时, 表干时间缩短到 2 h57 min, 固化时间为 11 h; 比例为 30:100 时, 表干时间为 2 h40 min, 固化时间为 9 h。

表 3-2 含氢硅油含量对固化时间的影响

| 编号 | 用量/每 100 份 107 胶 | 表干时间      | 固化时间 |
|----|------------------|-----------|------|
| 1  | 5                | 2 h49 min | 15 h |
| 2  | 10               | 2 h17 min | 11 h |
| 3  | 15               | 1 h54 min | 9 h  |
| 4  | 20               | 1 h22 min | 6 h  |

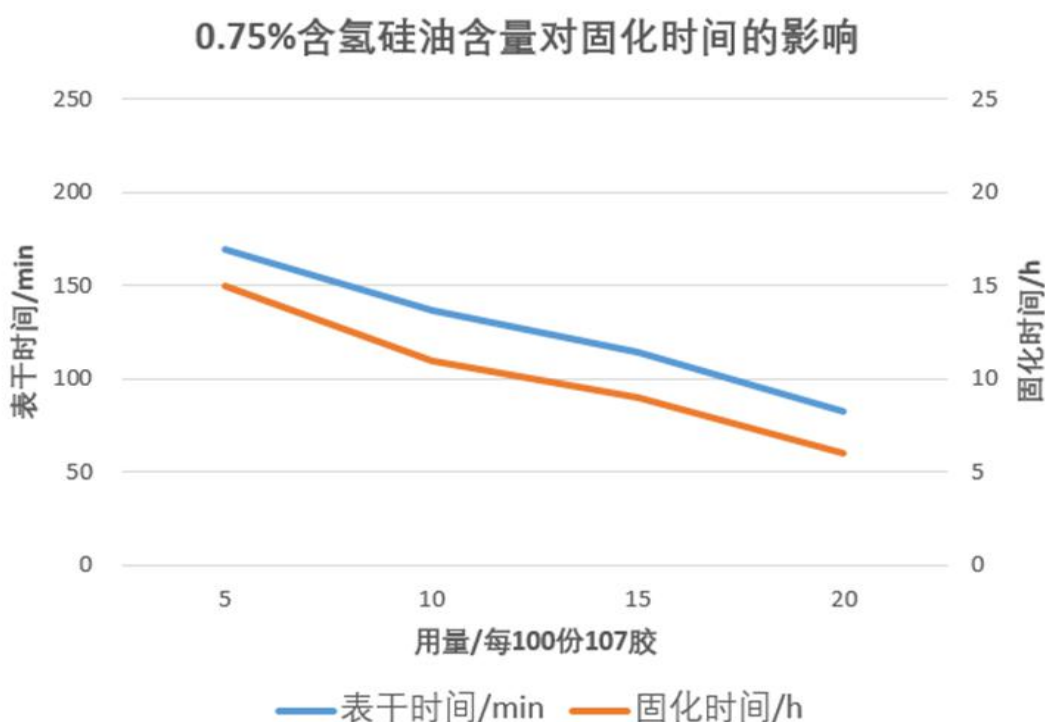


图 3-2 0.75%含氢硅油含量对固化时间的影响

表 3-1 和图 3-2 表明, 当 0.75%含氢硅油和 107 胶用量的比例为 5:100 时, 表干时间为 2 h49 min, 固化时间为 15 h; 比例为 10:100 时, 表干时间为 2 h17 min, 固化时间为 11 h; 比例为 15:100 时, 表干时间为 1 h57 min, 固化时间为 9 h; 比例为 20:100 时, 表干时间为 1 h22 min, 固化时间为 6 h。

从以上图表中可以看出, 无论是硅酸四乙酯还是含氢硅油, 交联剂的含量越高, 缩合型固体硅橡胶的硫化速度越快, 这是由于交联剂的官能团数量增加, 能更快地与 $\alpha, \omega$ -二羟基聚二甲基硅氧烷缩合, 形成网状结构弹性体。而含氢硅油的硫化作用要明显优于硅酸四乙酯, 可能是因为含氢硅油本身是高分子硅氢聚合物,

它与 $\alpha, \omega$ -二羟基聚二甲基硅氧烷交联时会使得缩合型固体硅橡胶的分子量迅速增长，黏度迅速增高从而导致硫化速度加快。

### 3.2 白炭黑用量对硅橡胶力学性能的影响

将 107 胶与白炭黑混合，搅拌均匀，补加适量硅微粉使组分能够呈现腻子状。改变白炭黑的添加量制备一系列不同白炭黑含量的 A 组分，制备完成后与同一 B 组分混合揉制，充分混合均匀后将其压制成薄片，完全硫化后通过模具将其裁剪成哑铃型，使用电子拉力机测量其力学性能。其结果如表 3-3 所示：

表 3-3 填料对拉伸性能的影响

| 白炭黑含量（相对 107 胶含量） | 拉伸强度(Mpa) | 断裂伸长率 |
|-------------------|-----------|-------|
| 0                 | 0.30      | 32.1% |
| 10%               | 0.26      | 23.4% |
| 20%               | 0.23      | 20.0% |
| 30%               | 0.12      | 11.8% |

由表 3-3 可知，随着白炭黑含量的升高，缩合型硅橡胶产品的拉伸强度和断裂伸长率都有所降低，其原因可能是随着白炭黑比例上升，所补加的硅微粉大幅减少，导致填料比例大幅降低，补强程度有所下降。

弹性模量可视为衡量材料产生弹性变形难易程度的指标，其值越大，使材料发生一定弹性变形的应力也越大，即材料刚度越大，亦即在一定应力作用下，发生弹性变形越小。

白炭黑含量对于双组份缩合型固体硅橡胶的弹性模量影响如图 3-3 所示：

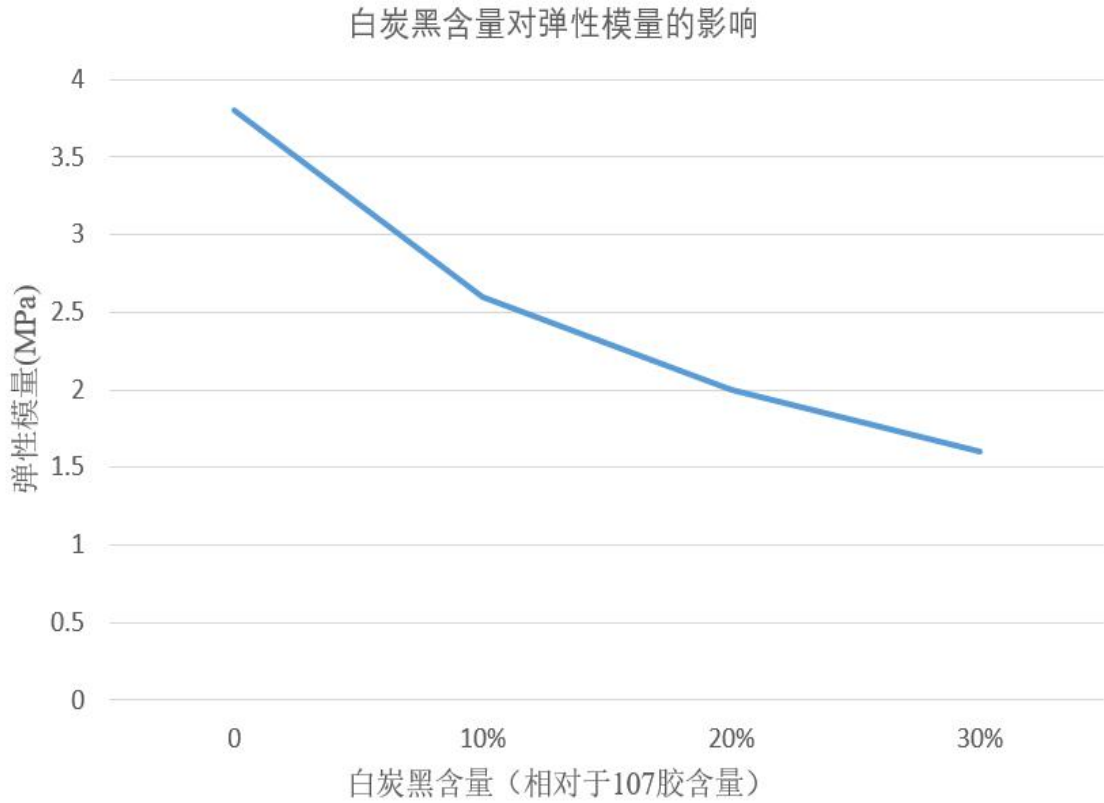


图 3-3 白炭黑含量对弹性模量的影响

不掺杂白炭黑时，双组份缩合型固体硅橡胶的弹性模量为 3.8MPa；当白炭黑相对于 107 胶的含量为 10%时，其弹性模量降低到 2.6MPa；含量为 20%时，弹性模量为 2.0MPa；含量增加到 30%时，弹性模量降为 1.6MPa。由此可知，加入的白炭黑含量越高，硅橡胶越容易发生弹性形变。

拉伸力是应力的一种，它是由于外力而变形时，在物体内部各部分之间产生相互作用的内力，以抵抗这种外因的作用，应力会随着外力的增加而增长，对于某一种材料，应力的增长是有限度的，超过这一限度，材料就要破坏。不同含量白炭黑所制得的缩合型固体硅橡胶的最大拉伸力如下面几个图所示：

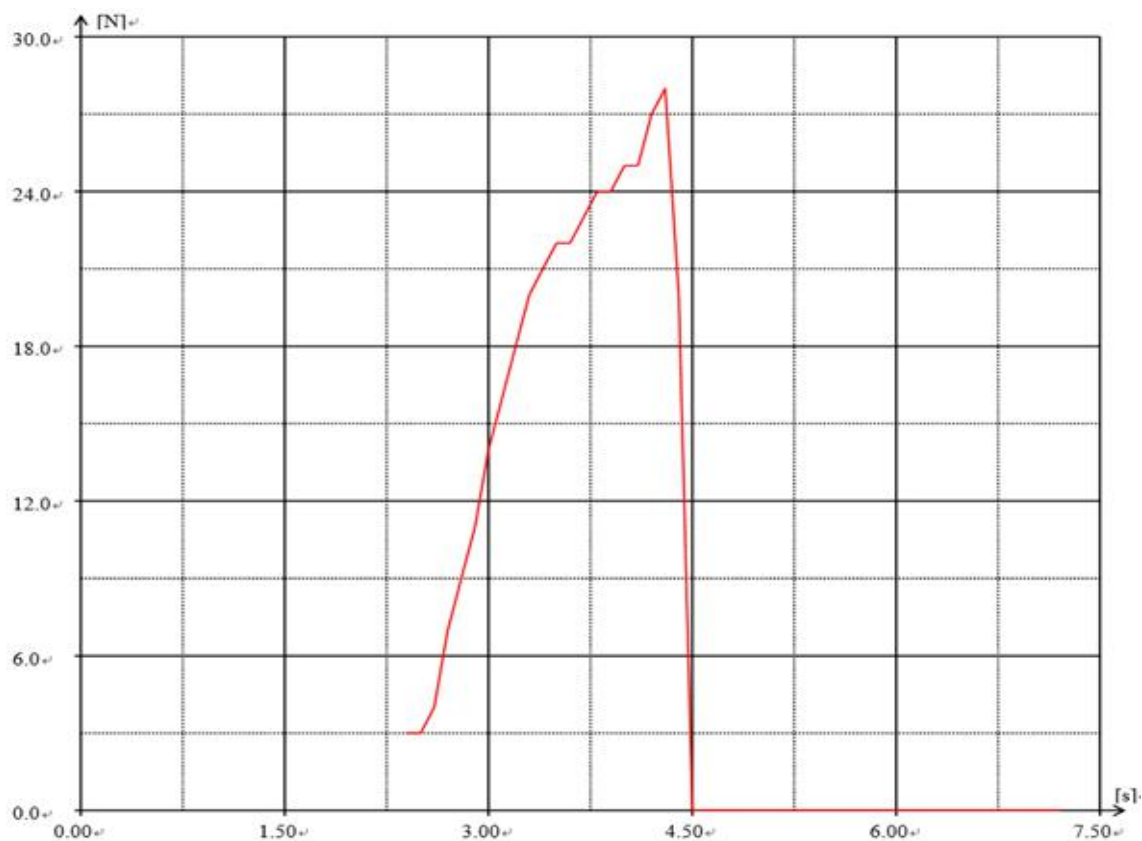


图 3-4 白炭黑含量为 0%时的力-时间曲线图

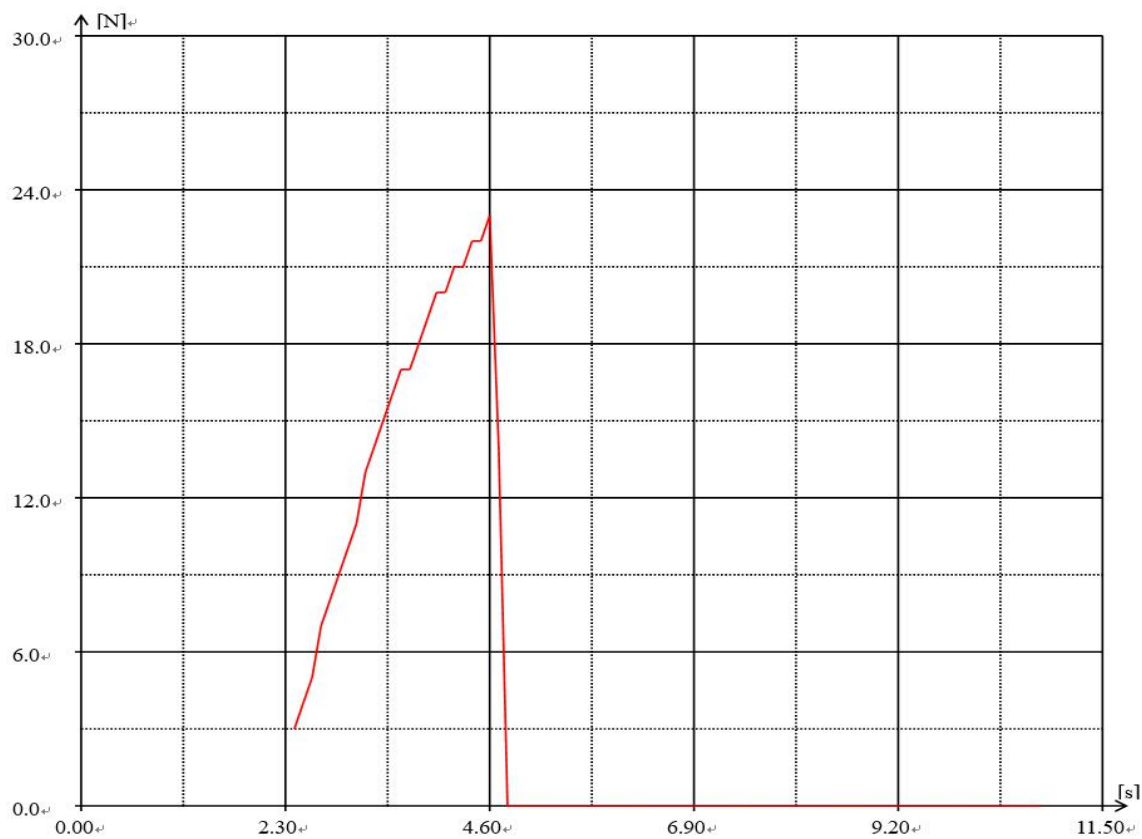


图 3-5 白炭黑含量为 10%时的力-时间曲线图

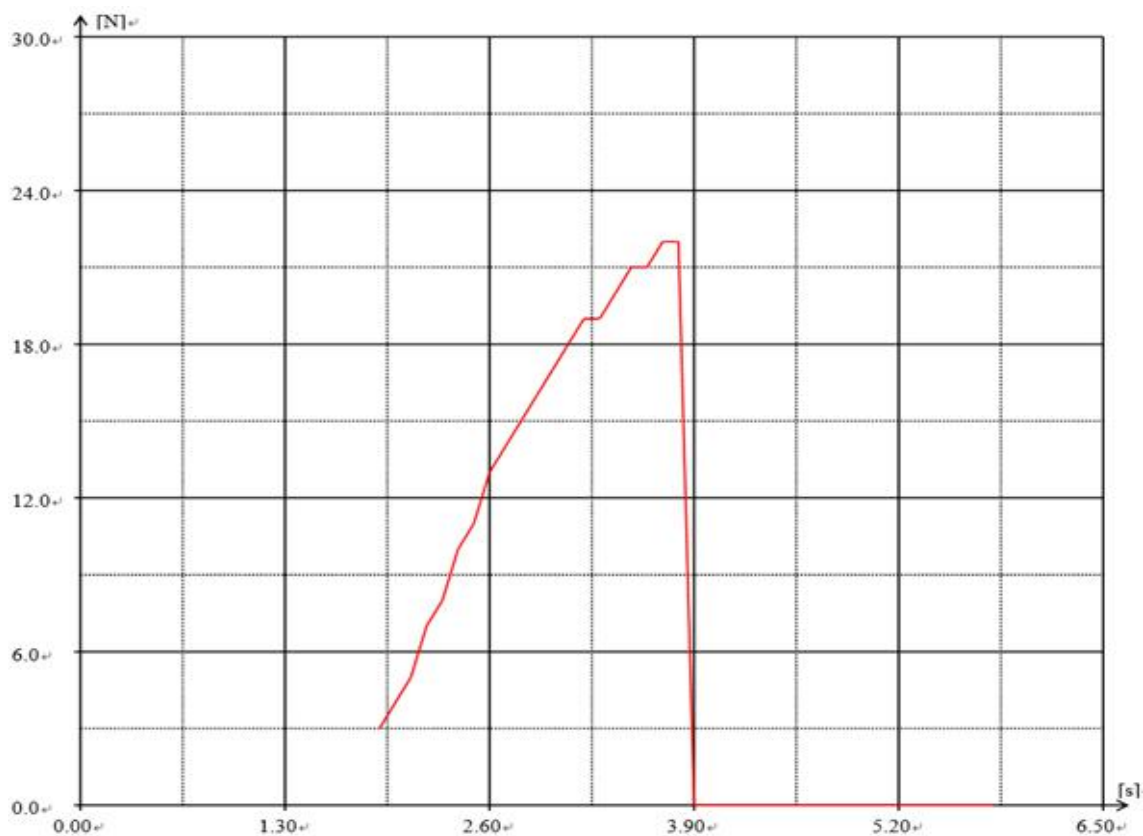


图 3-6 白炭黑含量为 20%时的力-时间曲线图

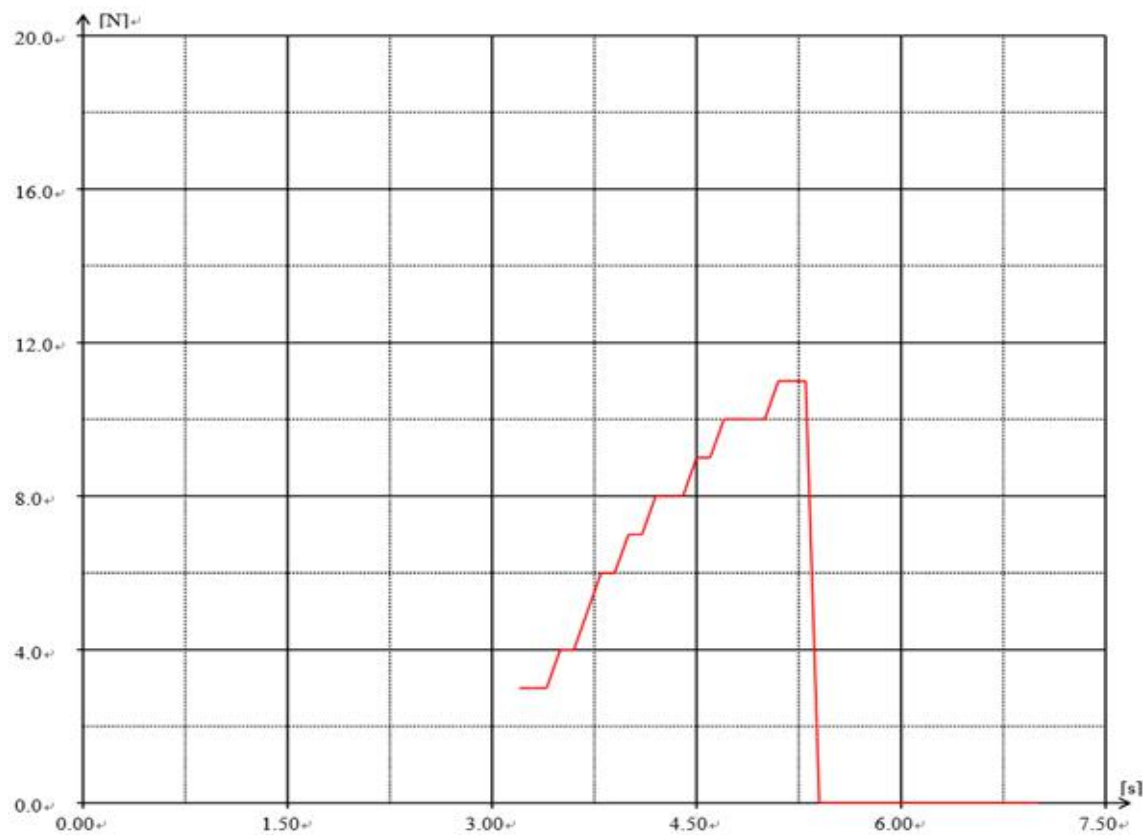


图 3-7 白炭黑含量为 30%时的力-时间曲线图

从图 3-4 到图 3-7 可以看出，白炭黑相对于 107 胶的含量由 0 上升到 30%后，

硅橡胶的最大拉伸力从 28N 下降到 11N，往硅微粉中掺杂白炭黑显然会使硅橡胶的力学性能变差，究其原因，可能是因为白炭黑拥有巨大的比表面积，抢夺了 107 胶的端羟基基团，减小了 107 胶与硅微粉的配合度，从而致使硅橡胶力学性能变差。

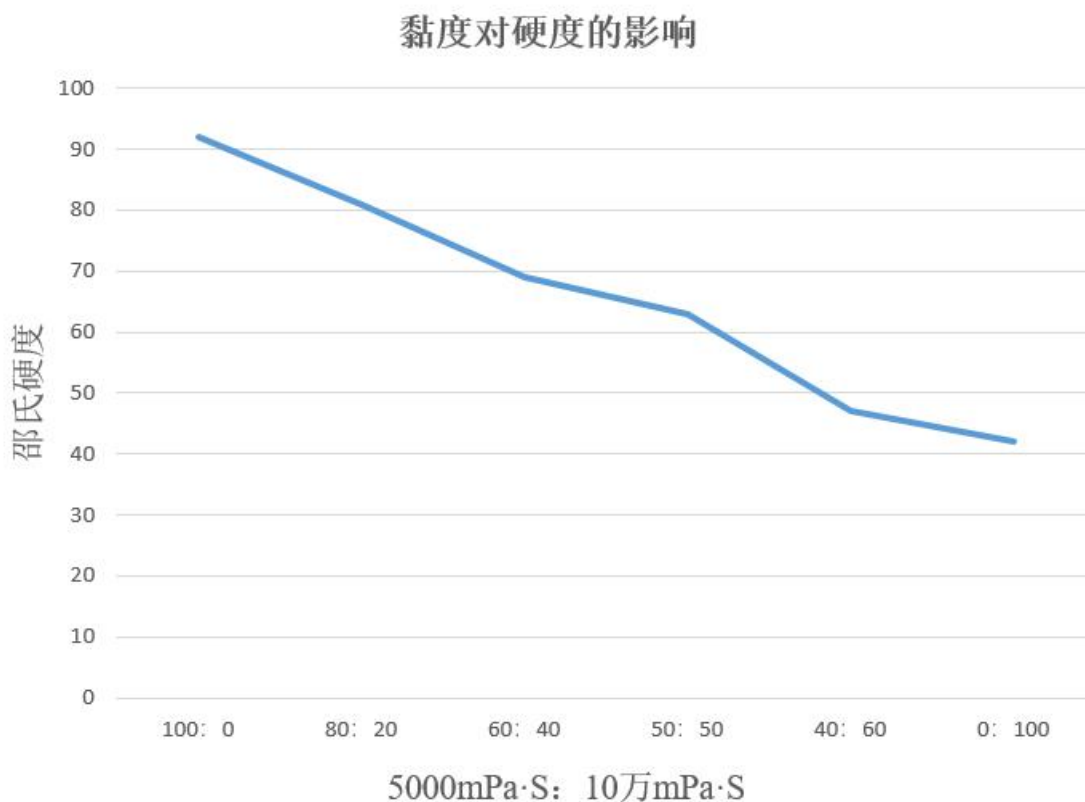
### 3.3 107 胶粘度对硅橡胶硬度的影响

使用两种粘度的 107 胶制备缩合型硅橡胶，通过改变用料的比例，来配制不同粘度的硅橡胶，待其完全固化后使用邵氏硬度测量计测量其硬度。

不同粘度 107 胶对硅橡胶硬度的影响结果如表 3-4 和图 3-8 所示：

表 3-4 黏度对硬度的影响

| 5000mPa·S (份数) | 10 万 mPa·S (份数) | 邵氏硬度(A) |
|----------------|-----------------|---------|
| 100            | 0               | 92      |
| 80             | 20              | 81      |
| 60             | 40              | 69      |
| 50             | 50              | 63      |
| 40             | 60              | 47      |
| 0              | 100             | 42      |



**图 3-8 黏度对硬度的影响**

由表 3-4 和图 3-8 可见，相同条件下，随着 107 胶黏度的上升，其硬度显著下降，这可能是因为 107 胶黏度越大，分子链越长，体系中端羟基浓度降低，交联密度下降导致硬度变低。

## 第 4 章 结论

本论文研究了不同因素对双组份缩合型固体硅橡胶性能影响，配制了交联剂含量不同的 A 组分、含一系列比例白炭黑的填料以及不同黏度的 107 胶。实验数据表明：

(1) 其他参数不变时，交联剂的含量越高，双组分缩合型固体硅橡胶的硫化速度越快，对于需快速硫化的硅橡胶产品，使用含氢硅油的效果会比硅酸四乙酯更好。

(2) 在硅微粉中掺杂白炭黑，会使双组分缩合型固体硅橡胶的拉伸强度以及断裂伸长率都会有所下降，补强效果不如纯硅微粉；

(3) 在 107 胶黏度对硅橡胶硬度影响的实验中可以发现，低黏度与高黏度所的产品硬度有很大的差距，这也使得缩合型固体硅橡胶能有广泛的适用范围。

## 参考文献

- [1] 辛帅, 李刚, 孙帮雄, 等. 硅橡胶填充体系的研究进展[J]. 有机硅材料, 2016, 30(6): 488-494.
- [2] 唐乃美. 我国硅橡胶产业现状及发展建议[J]. 中国石油和化工经济分析, 2015(02): 54-56.
- [3] 付晓燕, 罗宏, 李新跃, 等. RTV-2 缩合型硅橡胶胶粘剂的固化研究[J]. 河北师范大学学报(自然科学版), 2016, 40(02): 149-152.
- [4] 黄文哲, 付子恩, 杨敦, 等. 缩合型透明硅橡胶的制备及性能研究[J]. 有机硅材料, 2018, 32(05): 361-366.
- [5] 刘梅, 王恒芝, 孙全吉, 等. 不同苯基含量的有机硅密封胶耐热性能研究[J]. 粘接, 2009, 7: 59-61.
- [6] 周重光, 王强, 朱宏伟, 等. 填充聚硅氮烷提高室温硫化型硅橡胶的性能[J]. 合成橡胶工业, 1995, 18(2): 100-101.
- [7] 董建, 张乃强, 孙立平, 等.  $\alpha, \omega$ -羟基聚(二甲基-甲基乙烯基)硅氧烷/聚甲基丙烯酸甲酯共混物的制备、硫化及表征[J]. 合成橡胶工业, 2009, 32(3): 206-209.
- [8] 蒋颂波, 王云英, 孟江燕, 等. 白炭黑偶联处理对硅橡胶性能影响研究[J]. 表面技术, 2008, 37(5): 21-23.
- [9] 王锦成, 李培. 有机蒙脱土填充 RTV 硅橡胶的性能研究[J]. 有机硅材料, 2009, 23(5): 302-307.
- [10] Wang Q, Gao W, Xie Z M. Highly thermally conductive room-temperature-vulcanized silicone rubber and silicone grease[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 89(9): 2397-2399.
- [11] El-hag A H, Jahromi A N, Jayaram S. Aging performance of ATH based RTV insulator coatings [C]. 2007 IEEE International Conference on Solid Dielectrics, 2007: 172-175.
- [12] L H Meyer, E A Cherney, S H Jayaram. The role of inorganic fillers in silicone rubber for outdoor insulation-alumina tri-hydrate or silica[J]. IEEE Electrical Insulation Magazine, 2004, 20(4): 13-21.
- [13] 付秋兰, 吴向荣, 温茂添. 缩合型室温硫化硅橡胶耐热性的研究进展[J]. 有机硅材料, 2003, 17(1): 28-31.
- [14] 王清正, 谢择民, 王金亭, 等. 硅氮化合物交联的缩合型双组分室温硫化硅橡胶的热稳定性[J]. 合成橡胶工业, 1993, 16(4): 230-231.
- [15] 彭忠利, 王跃林, 伍青, 等. 自催化交联体系室温硫化水性硅橡胶研究[J]. 弹性体, 2005, 15(2): 27-32.

- [16] Chen D Z, Yi S Q, Wu W B, et al. Synthesis and characterization of novel room temperature vulcanized (RTV) silicone rubbers using vinyl-POSS derivatives as cross linking agents[J]. *Polymer*, 2010, 51(17): 3867-3878.
- [17] Han Y M, Zhang J Y, Yang Q Y, et al. Novel polymethoxysiloxane-based crosslinking reagent and its in-situ improvement for thermal and mechanical properties of siloxane elastomer[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2008, 107(6): 3788-3795.
- [18] 戴丽娜, 张志杰, 赵云峰, 等. 聚硅氧烷交联剂与掺杂 SiO<sub>2</sub> 协同增强 RTV 硅橡胶的研究[J]. *有机硅材料*, 2009, 23(4): 225-229.
- [19] Soltani R, Katbab A A. The role of interfacial compatibilizer in controlling the electrical conductivity and piezoresistive behavior of the nanocomposites based on RTV silicone rubber/graphite nanosheets[J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2010, 163(1): 213-219.
- [20] 孙凤勤, 洪玲. 可膨胀石墨对室温硫化硅橡胶性能的影响[J]. *化学通报*, 2011, 74(4): 376-379.
- [21] 林俊辉, 姜宏伟. 甲氧基 MQ 树脂补强缩合型室温硫化硅橡胶的研究[J]. *橡胶工业*, 2015(08): 28-33.
- [22] 黄文润. 缩合型室温硫化硅橡胶的配合剂 (一)[J]. *有机硅材料*, 2002, 16(1): 37-43.
- [23] 周国成, 任春华, 林朝阳, 等. 单组分硅酮密封胶的分类及其应用[D]. 2010.
- [24] 金磊, 杨中文. 防霉有机硅密封胶: 102485823A[P]. 2012-06-06.
- [25] 阚新宇, 王栋葆, 徐文俊, 等. 一种脱醇型阻燃硅酮密封胶及其制备方法: 102643549 A[P]. 2012-08-22.
- [26] 王轲, 徐晓明, 朱利明, 等. 一种具有长储存稳定性的脱醇型密封胶及其制备方法: 104293231A[P]. 2015-01-21.
- [27] 袁素兰, 王有治, 卢麟, 等. 脱羟胺型有机硅密封胶的研制[J]. *有机硅材料*, 2006(05): 252-255.
- [28] 高新来, 王跃林, 李和昌, 等. 脱酰胺型 RTV 硅橡胶的研究[J]. *有机硅材料*, 2003(03): 7-9.
- [29] 胡廷, 张国欣, 王永军, 等. 脱氢型室温硫化硅橡胶的制备及性能研究[J]. *有机硅材料*, 2017, 31(S1): 84-86.

## 致 谢

时间如流水，我在南昌航空大学四年的时间悄然流逝，回想起来，刚进入校门时的情景历历在目。在这四年的大学生活中，我要感谢我的同学们、室友们，他们带给我许多的欢乐，带我经历我未曾经历过的活动，使我对于生活有了新的体验。在学习上，我首先要感谢周丹老师对于我毕业论文的指导和帮助，使我能顺利完成毕业，周丹老师对我的期望与教导给了我极大的动力与信心，令我对走出校园，迈向人身下一个阶段不再有恐惧感。此外，还要感谢我们环境与化学工程学院的全体老师，四年来，是他们孜孜不倦的教授我们知识，带领我们进行各种各样的实验操作，让我们在大学学有所得。最后要感谢指导我进行实验的学长以及和我一同实验的同学们，能在实验室里度过欢乐的时光，能一起交流学习，感谢大家。



南昌航空大學

## 毕业设计（论文）

题 目：有机铵盐对碳包磁性纳米粒子形貌的影响

学 院：环境与化学工程学院

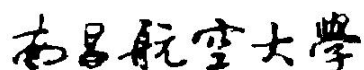
专业名称：材料化学

班级学号：14023211

学生姓名：聂泽培

指导教师：颜流水

二〇一八年六月



# 毕业设计（论文）任务书

## I、毕业设计(论文)题目：

有机铵盐对碳包磁性纳米粒子形貌的影响

## II、毕业设计(论文)使用的原始资料(数据)及设计技术要求：

1. 朱秋荣, 侯文生, 史晟,等. 碳微球的研究进展[J]. 化工进展, 2014, 33(7):1780-1785.
2. 马文天, 郭会琴, 刘宇, 等. 油茶籽壳磁性碳微球的制备及其对 PFOS 的吸附性能[J]. 环境工程, 2017, 35(11):114-119.
3. 刘海星, 杜泽峰, 邱丽, 等. 磁性碳球的制备与表征[J]. 材料导报, 2015(12):100-105.  
材料导报 B: 研究篇, 2015, 29(6):100-105
4. 水热碳化方法以及 IR、XRD、XPS、SEM、TG 等表征方法仪器使用手册.
5. 以蔗糖为碳源, 探讨不同有机铵盐对在磁性纳米粒子表面水热碳化形成碳包层的影响.

## III、毕业设计(论文)工作内容及完成时间：

- |                     |                         |
|---------------------|-------------------------|
| 1.查找相关的外文资料并选择翻译    | 2017.12.25 至 2018.01.07 |
| 2.查阅资料并撰写开题报告       | 2018.01.08 至 2018.01.21 |
| 3.调查、研究、实验或撰写论文（设计） | 2018.02.26 至 2018.05.20 |
| 4.论文（设计）定稿          | 2018.05.21 至 2018.05.27 |
| 5.主审教师评定论文（设计）      | 2018.05.28 至 2018.06.03 |
| 6.学生论文（设计）答辩        | 2018.6.04 左右            |

---

#### IV、主要参考资料:

---

1. 朱秋荣, 侯文生, 史晟,等. 碳微球的研究进展[J]. 化工进展, 2014, 33(7):1780-1785.
  2. 马文天, 郭会琴, 刘宇, 等. 油茶籽壳磁性碳微球的制备及其对 PFOS 的吸附性能[J]. 环境工程, 2017, 35(11):114-119.
  3. 刘海星, 杜泽峰, 邱丽, 等. 磁性碳球的制备与表征[J]. 材料导报, 2015(12):100-105.
  4. Zhao H, Cui H J, Fu M L. A general and facile method for improving carbon coat on magnetic nanoparticles with a thickness control[J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2016, 461:20-24.
  5. Ma H, Pu S, Ma J, et al. Formation of multi-layered chitosan honeycomb spheres via breath-figure-like approach in combination with co-precipitation processing[J]. Materials Letters, 2018, 211:91-95.
- 

环境与化学工程 学院 材料化学 专业类 班

学生(手写签名): \_\_\_\_\_

日期: 自 2018 年 02 月 23 日至 2018 年 06 月 15 日

指导教师(手写签名): \_\_\_\_\_

助理指导教师(并指出所负责的部分):

\_\_\_\_\_ 系(室)主任(签名): \_\_\_\_\_

附注:任务书应该附在已完成的毕业设计说明书首页。

# 南昌航空大學

## 学士学位论文原创性声明

本人声明，所提交的论文是本人在导师的指导下独立完成的研究成果。除了文中特别加以标注引用的内容外，本论文不包含法律意义上已属于他人的任何形式的研究成果，也不包含本人已用于其他学位申请的论文或成果。对本文的研究作出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式表明。本人完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

作者签名：

日期：

## 学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅和借阅。本人授权南昌航空大学可以将本论文的全部内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

作者签名：

日期：

## 有机铵盐对碳包磁性纳米粒子形貌的影响

学生姓名：聂泽培

班级：14023211

指导老师：颜流水

**摘要：**我们选用磁性的四氧化三铁作为被包覆的材料，因为四氧化三铁粒子在实验室制备较为容易，四氧化三铁纳米粒子具有很多的优点，在诸多的方面得到了广泛的应用，但是四氧化三铁在某些分散系中的稳定性不是很好，需要在其表面包覆一层物质，使其具有更好的稳定性，更好的发挥磁性粒子的作用，我们选用碳作为合适的包覆材料，在包覆的过程中需要添加有机铵盐作为结构导向剂，抑制碳自身的聚焦形成碳球，具体哪种有机铵盐作为结构导向剂更为合适，能够使得到的碳包磁性材料性能更优良，这是本论文需要探究的。

本文采用水热法，以三种不同的有机铵盐甲酸铵、乙酸铵、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)作为结构导向剂;以两种不同的糖蔗糖、葡萄糖作为碳源，以 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为原料首先制备四氧化三铁磁性粒子，然后以四氧化三铁粒子作为原料制备碳包四氧化三铁纳米粒子。通过加入不同的有机铵盐作为结构导向剂，扫描电镜观察碳包磁性纳米粒子的外貌。发现以蔗糖作为碳源，以乙酸铵作为结构导向剂制备的 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 效果最好。

**关键词：**碳包覆 四氧化三铁纳米粒子 有机铵盐 结构导向剂

**指导老师签名：**

# **Effect of organic ammonium salt on the morphology of carbon encapsulated magnetic nanoparticles**

Student name : Zepei Nie

Class:14023211

Supervisor: Liushui Yan

**Abstract:**We chose magnetic ferric oxide as the coated material, because iron oxide particles are easier to be prepared in the laboratory, and iron trioxide nanoparticles have a lot of points and have been widely used in many ways. But the stability of iron trioxide in some dispersions is not very good. We need to coat it with a layer of material to make it have better stability and play the role of magnetic particles, so we choose carbon as the appropriate coating material. In the process of coating, organic ammonium salts should be added as structural guidance agent to suppress the focus of carbon to form carbon spheres, The organic ammonium salt is more suitable as the structure guiding agent and can improve the properties of the carbon-clad magnetic materials

In this paper, three kinds of organic ammonium salt ammonium formate and ammonium acetate CTAB were used as structure guide, two kinds of sugar sucrose and glucose were used as carbon source, and  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  was used as raw material to prepare ferromagnetic particles. Then,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles were prepared from  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles. The appearance of carbon coated magnetic nanoparticles was observed by SEM. It was found that sucrose as carbon source and ammonium acetate as structural guidance agent had the best effect.

**Keyword:** Carbon coating Iron oxide nanoparticles Organic ammonium salt  
Structural guidance agent

**Signature of Supervisor:**

# 目 录

|   |    |
|---|----|
| 第 1 章 绪论.....   |    |
| 1.1 Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 和碳包磁性 Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 粒子和发展制备及应用..... | 1  |
| 1.1.1 Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 的发展背景.....   | 1  |
| 1.1.2 Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 纳米粒子的性质及制备方法.....                                  | 1  |
| 1.1.3 磁性 Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 包覆材料的选择.....                                    | 2  |
| 1.1.4 碳包磁性 Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 的背景以及发展.....                                  | 2  |
| 1.1.5 碳包磁性 Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 制备方法.....                                     | 3  |
| 1.1.6 碳包磁性 Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 的制备机理.....                                    | 3  |
| 1.1.7 碳包磁性 Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 在各方面的应用.....                                  | 5  |
| 1.2 研究的目的是和意义.....  | 7  |
| 第 2 章 实验部分.....   | 9  |
| 2.1 实验原理.....   | 9  |
| 2.2 实验仪器.....   | 9  |
| 2.3 实验药品.....   | 9  |
| 2.3 实验步骤.....   | 10 |
| 2.3.1 Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 微球的制备.....   | 10 |
| 2.3.2 以蔗糖为碳源制备碳包 Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 粒子.....                                 | 10 |
| 2.3.3 以葡萄糖为碳源制备碳包 Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 粒子.....                                | 10 |
| 2.4 SEM 表征.....   | 11 |
| 第 3 章 结果与讨论.....  | 12 |
| 3.1 形貌分析.....   | 12 |
| 3.2 能级谱图分析.....   | 16 |
| 3.3 结论.....   | 20 |
| 参考文献.....   | 21 |
| 致 谢.....  | 22 |

## 第 1 章 绪论

### 1.1 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 和碳包磁性 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 粒子和发展制备及应用

#### 1.1.1 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的发展背景

几十年以来，人们在对于纳米粒子的研究主要是在纳米粒子的制备研究、应用和性能评价这几个方面，获得了很多的成果。铁元素成为了研究的中心，其中很多的元素在磁性方面表现出了很多的优异性质，磁性铁纳米粒子制备比较简单，生物相容性比较好，金属铁成为了研究的活跃的方向。

伴随着纳米科技的快速发展，纳米四氧化三铁粒子在生物医药、磁记录、特殊催化等方面有着很多的应用和发展，有关纳米磁性四氧化三铁的制备方法及性质的研究也受到广泛关注<sup>[1]</sup>。

#### 1.1.2 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子的性质及制备方法

四氧化三铁磁性纳米粒子具有很特殊的理化性质，黑色的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 是铁的一种混合价态氧化物，熔点为 1597℃，密度为 5.17g/cm<sup>3</sup>，不溶于水，可溶于酸，在自然界中以磁铁矿的形态出现，常温时具有强的亚磁性且具有较高的导电率。

四氧化三铁的主要制备的方法有物理方法和化学方法，物理方法制备主要有物理粉碎法、真空冷凝法、机械球磨法等等<sup>[2]</sup>。由其中物理方法制备产品的纯度比较低，颗粒的分布不均匀，容易被空气中的氧气氧化，最重要的是，很难制备颗粒很小的微粒。这种方法在工业实验中很少被使用，所以考虑化学方法制备四氧化三铁纳米粒子。化学的制备四氧化三铁纳米粒子的方法主要有水解法有水热法、溶胶-凝胶法、共沉淀法等<sup>[3]</sup>。由于化学方法制备四氧化三铁纳米粒子产品的成本比较低，纯度比较高，操作也

比较简便，是研究的制备的主要方法。

### 1.1.3 磁性 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 包覆材料的选择

但是四氧化三铁磁性纳米粒子在分散系中不是很稳定，容易发生聚集甚至沉淀，所以磁性纳米粒子在各方面的应用中，必须先对其进行表面操作，提高分散系中磁性纳米粒子的稳定性<sup>[4]</sup>，需要在磁性纳米粒子的表面包裹保护层，形成一种核壳结构，把磁性核通过这种稳定的壳与外界环境隔绝，保护层一般分为无机层和有机层，有机层包括表面活性剂、聚合物，无机层包括二氧化硅、贵金属和金属氧化物<sup>[5,6,7]</sup>。但是，磁性纳米粒子改性稳定方面仍存在很多不足，例如采用表面活性剂稳定的纳米粒子，由于表面活性剂层不致密、不耐高温，造成磁性纳米粒子在空气中不稳定，在酸性溶液中容易溶解，而导致磁性减弱与消失。如果采用二氧化硅作为包覆材料，二氧化硅在碱性的条件下不稳定，并且二氧化硅是一种多孔的结构，会导致金属核物质与空气接触中的氧气接触，会被氧化。

碳是比较理想的包覆材料，碳在物理和化学环境的非中性的介质中、在高温和高压的条件下十分稳定，不仅可抑制氧化，还可以防止颗粒间的相互团聚，可改变磁性纳米粒子的表面化学性质，使其比较容易的实现功能化。

### 1.1.4 碳包磁性 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的背景以及发展

碳材料与人们的生活息息相关，自从富勒烯的制备，以及多种形态、结构、性能的发现，为碳包磁性粒子的发展开启了一扇大门，展现了非常诱人的发展和应用前景。近年来，磁性纳米粒子(Mnp)具有窄的结构。尺寸范围由于其应用而引起了极大的关注。在药物传递，生物诊断，催化，

环境修复等领域<sup>[8]</sup>。这些功能的成功与否，在很大程度上取决于其抗侵蚀和氧化的稳定性。如表面活性剂/聚合物涂层、二氧化硅涂层和碳涂层。在过去的几十年里稳定多国计划。其中由于它们的存在，碳涂层得到了广泛的应用。相对于环境环境有优异的热稳定性、生物相容性和化学稳定性。而且，很多碳壳表面的官能团易于修改和功能化，这有利于使其适用于各种条件，并加以改进它们在实际应用中的特殊性能，如催化和锂电池。因此有相当多的人对开发制造碳的新战略 MNP<sub>s</sub> 涂层感兴趣。

### 1.1.5 碳包磁性 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 制备方法

到目前为止，水热法和 Stber 法是两种方法。与 Stber 相比水热法工艺简单、能耗低、对环境更友好。然而巨大的纯碳纳米微球的不理想形成，对目标产物的形态和结构有着至关重要的影响，是最困难和最紧迫的障碍。为了抑制在水热条件下纯碳球的形成，尝试用油酸、尿素和聚乙二醇作为连接剂或表面活性剂制备包覆碳的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>。然而要使这些方法形成均匀的碳，必须有多个步骤和严格的反应条件。包覆 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米/微球。因此，开发一个简单的可调的碳包覆纳米粒子的制备方法仍然是一个迫切的挑战。在此我们提出了一个简单而全面的策略去控制在 MNP<sub>s</sub> 上制备碳涂层水热条件下的碳壳层的厚度。CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> 的加入对碳的促进作用在 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 微球表面生长阻碍孤立纯碳球的形成。通过调整反应时间获得碳壳层厚度在 5~25 nm 范围内是比较容易的。

### 1.1.6 碳包磁性 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的制备机理

水热法制备碳包四氧化三铁纳米粒子是一种很常见的制备方法，但是由于在碳包覆四氧化三铁的过程中，却出现了一些其他的产物。

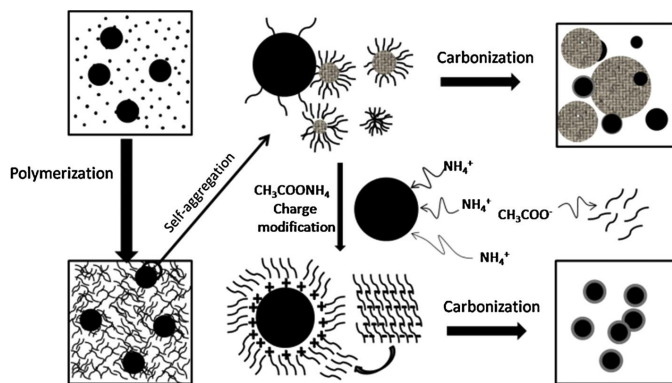


图 1.1 水热条件下  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  存在和不存在下  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  微球表面蔗糖碳化过程的原理图条件。(小黑点代表糖类；黑色球代表  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ；灰色球和贝壳代表碳；弯曲的棍子代表有机大分子。

基于上述实验观察，提出了  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /碳核/壳结构的形成机理（如图 1.1）。

首先，蔗糖转化成为芳香族化合物-磅和低聚糖<sup>[9]</sup>。在不存在  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  的情况下，这些有机化合物对  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  微球表面的亲和力较弱，导致只有一部分有机化合物在  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  微球表面聚合和碳化，而另一部分则更倾向于自身聚集，形成孤立的纯碳球。在  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  存在时，由于 PZC 较低， $\text{Fe}_3\text{O}_4$  微球表面存在更多的负电荷，和  $\text{NH}_4^+$  离子通过静电作用与  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  结合，从而增强其对  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和碳的亲和力<sup>[10]</sup>。另一方面，有机大分子可以捕获  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  增加有机大分子之间的静电斥力，由于静电斥力，有利于最终产物的分散性<sup>[11,12,13]</sup>，从而阻碍它们通过自聚集转变为孤立的纯碳球。因此，在水热条件下，双官能团  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  分子共存，可以控制微球上碳的生长。

隔离纯碳球的包覆与阻碍形成。研究初始  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  和蔗糖的最佳用量如下，三种不同量的蔗糖（1.368g、1.02g 和 0.684 g），分别命名 A、B 和 C）和四个不同的  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  量（10, 20, 30 和 40 毫摩尔，在水热条件下分别进行了编号 1、2、3 和 4。得到最终产品的重量，它们用水和酒精洗了多次，消除最孤立的纯碳球的磁场，水热产物列于下表。当蔗糖初始

剂量较高时(系列 A, 1.368 g) , 包覆碳包覆的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  微球的重量随着  $\text{CH}_4^+$  含量的增加, 其含量从 1.7 mg 明显增加到 14.1 mg。  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  从 10 到 40 mmol。同时, 低剂量蔗糖成品的重量 (系列 C, 0.684g)与类似处理。此外, 低碳包覆  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  微球的重量蔗糖剂量明显高于高蔗糖剂量。这些结果表明, 过量的蔗糖会产生碳球和增加  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  微球的流失。因此, 调整  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  和蔗糖的剂量是可行的。

使用一种新的  $\text{CH}_3$ -的附加剂- $\text{COONH}_4$  改善蔗糖碳涂层的研究磁性纳米粒子的表面。温和可控的环境制备磁性  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$  核/壳碳壳厚度是可调的。这种碳包覆法能有效地阻止无序生长。该方法为制备先进的碳涂层提供了一种简单、节能、环保的方法。

### 1.1.7 碳包磁性 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 在各方面的应用

碳包磁性的纳米的四氧化三铁的微球, 在医学方面有着巨大的应用价值, 由于四氧化三铁的磁性可以做某些药物的载体, 可以靶向的运输到病变的某些部位, 从而更加高效、精准的对病变的部位进行处理, 但是由于四氧化三铁在血液中, 由于重力作用下, 容易分解, 造成无法准确有效的将药物运送到指定的部位, 甚至会沉淀, 堵塞血管, 所以需要在, 磁性四氧化三铁的外部, 包裹一层碳, 使其的物理化学性质更加稳定, 从而不易分解和沉淀, 更好的发挥其在医学方面啊的作用。

特别是在治疗肿瘤导向药物载体和肿瘤磁过热治疗方面, 已成为国内研究热点和热点。磁性四氧化铁 (中文名磁铁) 治疗: 舒缓神经, 从耳朵视力, 哮喘。用于头晕、视力、耳鸣、耳聋、肾虚哮喘、癫痫等疾病。

在许多工业反应中氧化铁颗粒起到作催化剂的作用, 如  $\text{NH}_3$  的制备、

制氨法、高温水蒸气转移反应、天然气脱硫反应等。由于三氧化二铁纳米颗粒粒径小，比表面积大，且纳米颗粒表面光滑度差，形成不均匀的原子台阶，增加了化学反应的接触表面<sup>[14]</sup>，同时以四氧化三铁颗粒为载体，将催化剂组合物置于颗粒表面，超细颗粒催化剂为核壳结构，既能保持催化剂的高催化性能，又使催化剂易于回收利用。因此，这四种氧化铁颗粒在催化剂载体的研究中有广泛的应用<sup>[15]</sup>。

由于其小尺寸效应，纳米颗粒由于其光学性质（例如光学非线性，光吸收和光反射过程中的能量损失）而对纳米颗粒的尺寸有很大的依赖性，这是传统块状材料所不具备的<sup>[16]</sup>。研究表明，利用纳米粒子的特殊光学特性生产各种光学材料，将在日常生活和高技术领域得到广泛应用。目前，该领域的研究仍处于实验室阶段。纳米颗粒的量子尺寸效应使其在特定波长处的光吸收中具有蓝移。纳米氧化铁由于其体积小，从多畴向单畴转变，具有很高的矫顽力，可以大大提高磁噪比，提高图像质量，实现磁记录信息的高密度化。三氧化物磁性纳米米粉由于具有较高的渗透性，可作为一种铁氧化物吸波材料，用于微波吸收<sup>[17]</sup>。

纳米四氧化三铁氧化物磁性颗粒的另一重要用途是用于磁性记录材料。纳米四氧化三铁由于其体积小，具有由多畴向单畴转变的磁性结构，具有很高的矫顽力。磁记录材料可以大大提高信噪比，改善图像质量，并可以实现信息的获取<sup>[18]</sup>。为了达到最佳的记录效果，纳米四氧化三铁颗粒必须具有较高的矫顽力和剩余磁化强度，更小的尺寸，耐腐蚀性，耐摩擦性和对温度变化的适应性<sup>[19]</sup>。

众所周知，人体具有生物磁场，人体的每一个细胞都是一个磁性的微

型单元,因此外部磁场的变化会影响人体的生理机能。据报道,磁场对人体神经系统、心脏功能、血液成分、血管系统、血脂、血液流变学、免疫功能、内分泌功能及活动等均有影响<sup>[20]</sup>。因此,它具有对人体进行疾病治疗和保健的作用。根据这一原理,我们发明了纳米磁粉,使添加该磁粉的产品达到调节人体机能、提高抗病能力的效果,在医疗保健中发挥作用。制备的水基磁性液体非常稳定,在离开几个月后可以均匀分散。因此,水基磁性液体可以很容易地添加到各种产品中,作为一种磁性颜料,可广泛应用于各类化纤、塑料、橡胶等领域,是健康产品和健康的优秀添加剂材料<sup>[21]</sup>。目前,纳米磁性材料在纳米磁性治疗产品、纳米磁疗护膝、纳米磁疗手镯等领域有一定的应用前景。

伴随着科学进步,人们对新型材料的越来越强的需求,使得用于纳米科技以及生物技术方面的制备研究工作得到了迅猛发展。由于制备技术的不断发展和改进,人们对纳米氧化铁纳米粒子的尺寸、均匀分布、形状、晶体结构、表面结构和颗粒磁性等方面进行了进一步的控制<sup>[17]</sup>。在上述方法中,最大的困难是如何设计合适的表面活性剂来处理氧化铁纳米微粒,以促进生物医学方面的应用。还有一个问题就是怎样进行无毒、无风险的大规模生产。

## 1.2 研究的目的是和意义

实验可以用添加有机铵盐的方法促进碳包裹在磁性粒子表面,抑制其它产物的生成,选取合适的试剂药品的量可以制备出较好的碳包四氧化三铁纳米粒子,但是是否所有的有机铵盐都可以制备出理想的四氧化三铁纳米粒子,是否不同的有机铵盐的会使产物四氧化三铁纳米粒子的形貌产生

不同的改变，制备的纳米粒子的包覆的情况怎样，是否可以用其他的有机铵盐做结构导向剂能生成更好的碳包三氧化二铁纳米粒子，从而使在诸多方面的应用更加合理，可以制备出更好的纳米粒子，从而更好的应用到各个方面领域中去，是要经过实验并且对结果加以分析得到的。

## 第 2 章 实验部分

### 2.1 实验原理

碳包的三氧化二铁纳米粒子可以用水热法制备，以有机铵盐作为结构导向剂，增强三氧化二铁的亲和力，增大有机分子自身之间的静电斥力，抑制其自身的聚合，从而更好的制备碳包覆的三氧化二铁纳米粒子。

### 2.2 实验仪器

实验仪器如下表 1

表 2.1 主要实验仪器

| 仪器名称    | 型号              | 生产厂家          |
|---------|-----------------|---------------|
| 电子天平    | BT224S          | 德国 Satorius   |
| 磁力搅拌器   | DT-18           | 金坛市易晨仪器制造有限公司 |
| 超声波清洗机  | FRQ-1002T       | 西陇化工股份有限公司    |
| 鼓风干燥箱   | BGZ-146         | 吴江德顺电热设备厂     |
| 真空干燥箱   | DZF-6020AB      | 天津市工兴电器厂      |
| 扫描电镜    | FEINovanoSEM450 | 荷兰 FEI 公司     |
| 高压水热反应釜 | 100mL           | 上海樱洋实验仪器有限公司  |

### 2.3 实验药品

实验试剂如下表 2

表 2.2 主要试验药品

| 试剂材料                                 | 规格  | 生产厂家          |
|--------------------------------------|-----|---------------|
| FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O | 分析纯 | 上海金锦乐实业有限公司   |
| 乙二醇                                  | 分析纯 | 上海兴萌化工科技有限公司  |
| 无水乙醇                                 | 分析纯 | 西陇化工股份有限公司    |
| 聚乙二醇                                 | 分析纯 | 马应龙药业集团股份有限公司 |
| 乙酸钠                                  | 分析纯 | 常熟市南湖化工有限责任公司 |
| 甲酸铵                                  | 分析纯 | 上海皋申化工有限公司    |
| 乙酸铵                                  | 分析纯 | 宜兴天鹏精细化工有限公司  |
| CTAB                                 | 分析纯 | 苏州亚科科技股份有限公司  |
| 蔗糖                                   | 分析纯 | 上海实验试剂有限公司    |

## 2.3 实验步骤

### 2.3.1 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 微球的制备

用溶剂热法制备了 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 微球方法。通常，5.4gFeCl<sub>3</sub>-6H<sub>2</sub>O 加入 60mL 乙二醇中加入 1.5g 聚乙二醇超声震动，加入 4.8gCH<sub>3</sub>COONa。搅拌一小时形成均匀的混合液体。然后将混合物转移到 100mL 聚四氟乙烯密封高压釜中加热。180℃持续 12 小时。产物先用蒸馏水洗五次，再用无水乙醇清洗五次，60 摄氏度烘干。制得 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 微球的粒径为 650nm。

### 2.3.2 以蔗糖为碳源制备碳包 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 粒子

取六个干燥洁净的小烧杯，分别标号 1-6。

1-3 号烧杯中分别加入 60 mL 蒸馏水，然后分别加入 30mg<sup>[22]</sup>的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 微球,然后分别加入和 1.368g 蔗糖，按照顺序在 1 号烧杯中加入 3.08g 的 CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>，在 2 号烧杯中加入 2.5g 的甲酸铵，3 号烧杯中加入 3.0g 的 CTAB，60 摄氏度超声溶解 30min，然后将溶液分别转移到和 100mL 聚四氟乙烯密封高压釜,在 190℃下加热 48h,然后用水清洗 5 次,乙醇清洗 5 次,放入真空干燥箱 60 摄氏度干燥 12h。

### 2.3.3 以葡萄糖为碳源制备碳包 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 粒子

3-6 号烧杯中分别加入 60 mL 蒸馏水，然后分别加入 30mg 的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 微球,然后分别加入和 1.368g 葡萄糖,在 1 号烧杯中加入 3.08g 的 CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>，在 2 号烧杯中加入 2.5g 的甲酸铵，3 号烧杯中加入 3.0g 的 CTAB。60 摄氏度超声溶解 30min，然后将溶液分别转移到和 100-mL 聚四氟乙烯密封高压

釜，在 190℃ 下加热 48h，然后用水清洗 5 次，无水乙醇洗 5 次，放入真空干燥箱 60 摄氏度干燥 12h。

将 6 个样品分别研磨后装入容器待检测。

## **2.4 SEM 表征**

将小硅片酒精超声洗净，取少量的样品分别放入六个 1.5mL 的离心管中，分别加入 1mL 的无水乙醇，超声 30min，分别取两滴溶液滴在小硅片上，分别标号 1-6，待酒精挥发，实验室进行喷金操作，然后电镜观察样品。

## 第 3 章 结果与讨论

### 3.1 形貌分析

以蔗糖为碳源，通过加入乙酸铵、甲酸铵、CTAB 三种不同的有机铵盐作为结构导向剂，通过扫描电镜观察得到不同的形貌图如下。

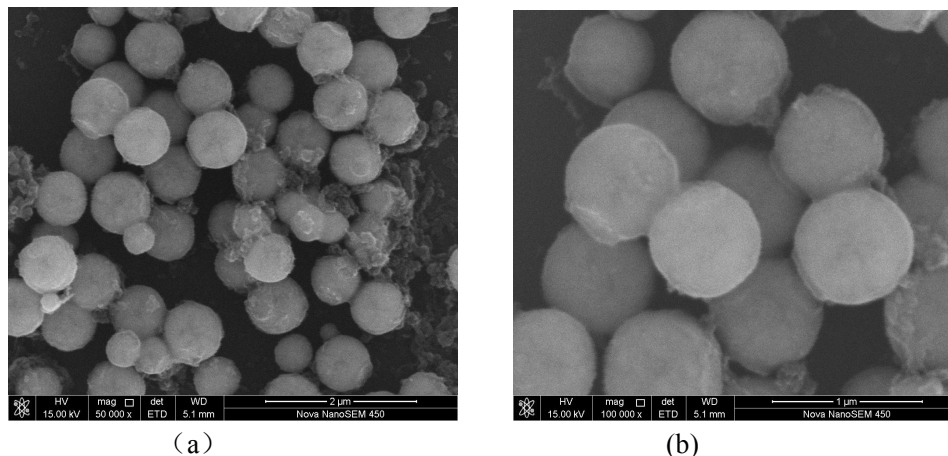


图 3.1 以蔗糖为碳源乙酸铵铵盐下制得的碳包铁扫描电镜图

通过 SEM 下的观察图 3.1 (a) 和 (b)，发现使用蔗糖为碳源，乙酸铵为结构导向剂，得到的碳包的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子的碳包覆的情况比较均匀，表面比较光滑，碳包裹的比较饱满，粒子的直径由 650nm 增加到 720nm 左右，碳层的厚度大概为 35nm，粒子和粒子的分散程度比较好，碳自身聚集成球的现象比较少，但还是有个别的情况碳自身的聚焦成很大粒径的碳球。

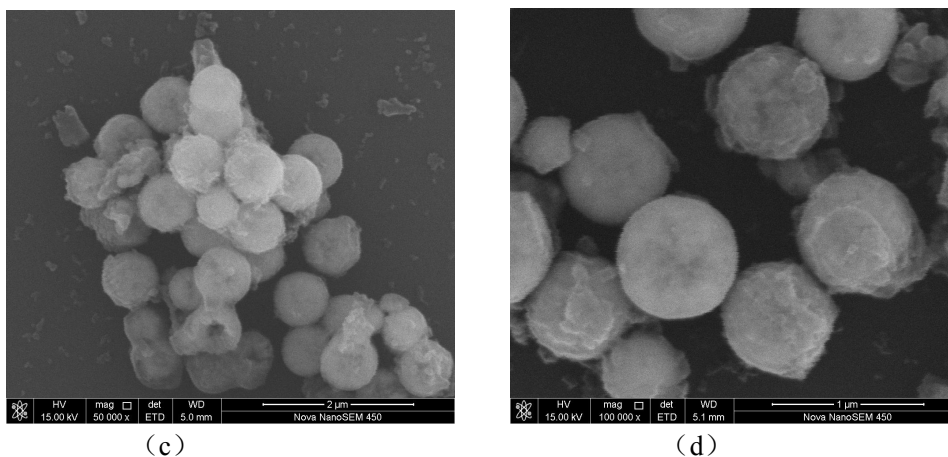


图 3.2 以蔗糖为碳源甲酸铵铵盐下制得的碳包铁扫描电镜图

观察图 3.2 (c) 和 (d)，发现使用蔗糖为碳源，甲酸铵作为结构导向剂，得到的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子的碳包覆情况较好，碳层不是很均匀，粒子的直径为 760nm 左右，碳层的厚度大概为 55nm，粒子和粒子的分散程度不是很好，有很多粒子聚集到一起成堆的现象，也有个别的碳自身聚焦成孤立的碳球的现象。

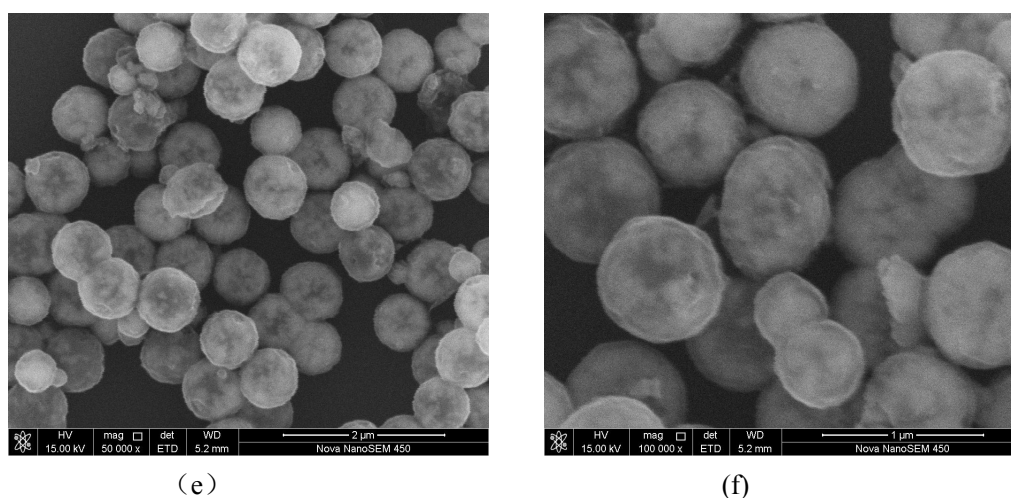


图 3.3 以蔗糖为碳源不同铵盐下制得的碳包铁扫描电镜图

观察图 3.3 (e) 和 (f)，发现使用蔗糖为碳源，CTAB 为结构导向剂，得到的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子的碳包覆情况不是很理想，碳层不均匀，并且发现大多数个碳包的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子中间部分都有类似凹陷的黑色部分，包裹的碳层的形状也是很均匀，表面不是很光滑，包覆的形状也不规则，不是均匀的圆形的，有的出现了椭圆形粒子。粒子的直径为 760nm,碳层的厚度大致为 55nm，粒子和粒子的分离程度一般。有个别的碳自身聚焦成很大的碳球。

以葡萄糖为碳源通过加入乙酸铵、甲酸铵、CTAB 三种不同的有机铵盐为结构导向剂，通过扫描电镜观察得到的形貌图如下。

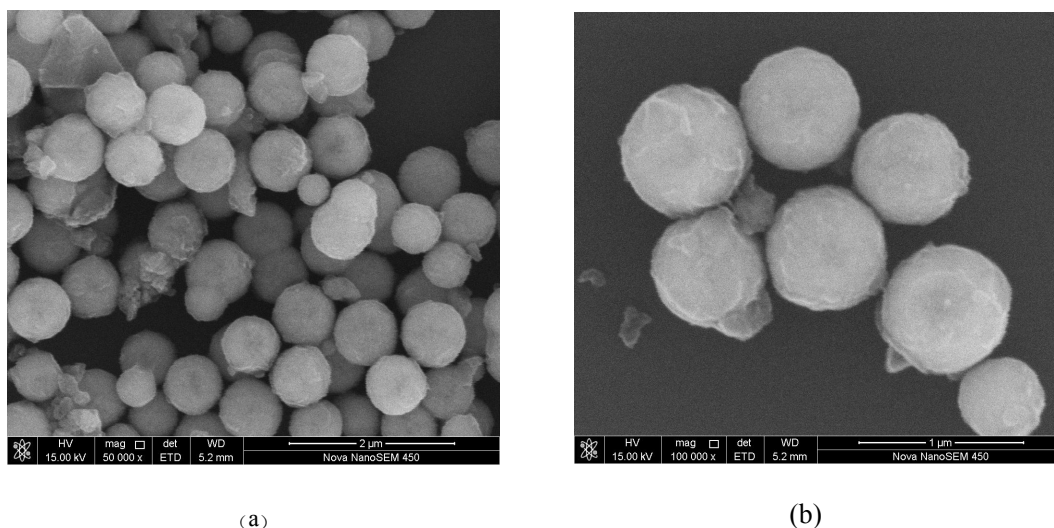


图 3.4 以葡萄糖为碳源乙酸铵盐下制得的碳包铁扫描电镜图

观察图 3.4 (a) 和 (b) 发现使用葡萄糖为碳源，乙酸铵为结构导向剂，得到的碳包的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子的碳包覆的情况比较均匀，表面比较光滑，碳包裹的比较饱满，粒子和粒子的分散程度较好，碳自身聚集成球的现象比较少，还是有个别的情况碳自身的聚焦成很大粒径的碳球。将碳源换成葡萄糖之后，以乙酸铵为结构导向剂，包覆的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子的形貌和以蔗糖为碳源的包覆情况没有什么差别，包层的厚度也是大概在 720nm 左右，碳层的厚度大概为 35nm。

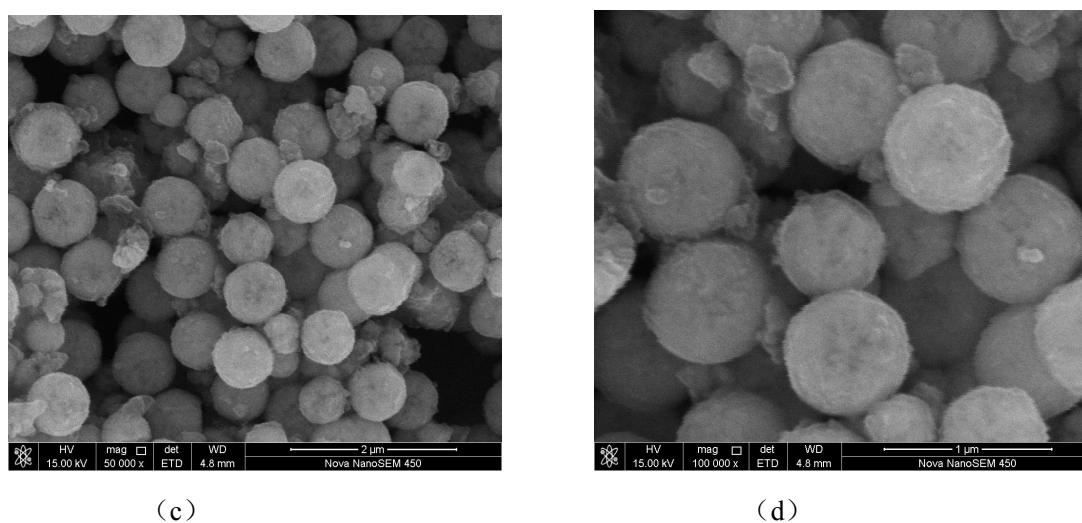


图 3.5 以葡萄糖为碳源甲酸铵盐下制得的碳包铁扫描电镜图

观察图 3.5 (c) 和 (d) 发现使用葡萄糖为碳源, 甲酸铵为结构导向剂, 得到的粒子的包覆情况与 (a) 和 (b) 的情况大致相同, 但是包覆的均匀度没有以乙酸铵作为结构导向剂时的均匀度好, 粒子的直径也与 (a) 和 (b) 的性差无几, 大致为 720nm, 同时也有少数的碳球自身聚合的情况。

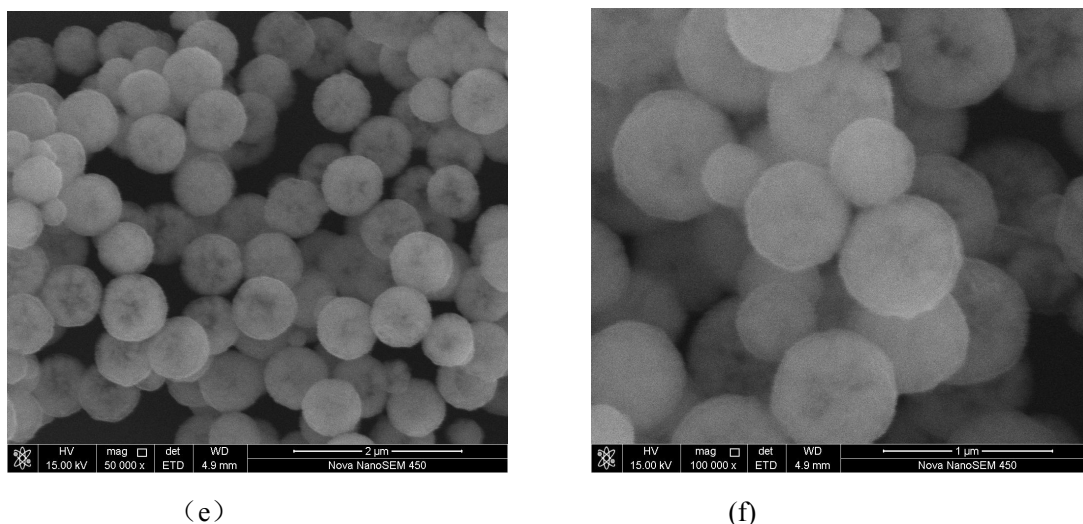
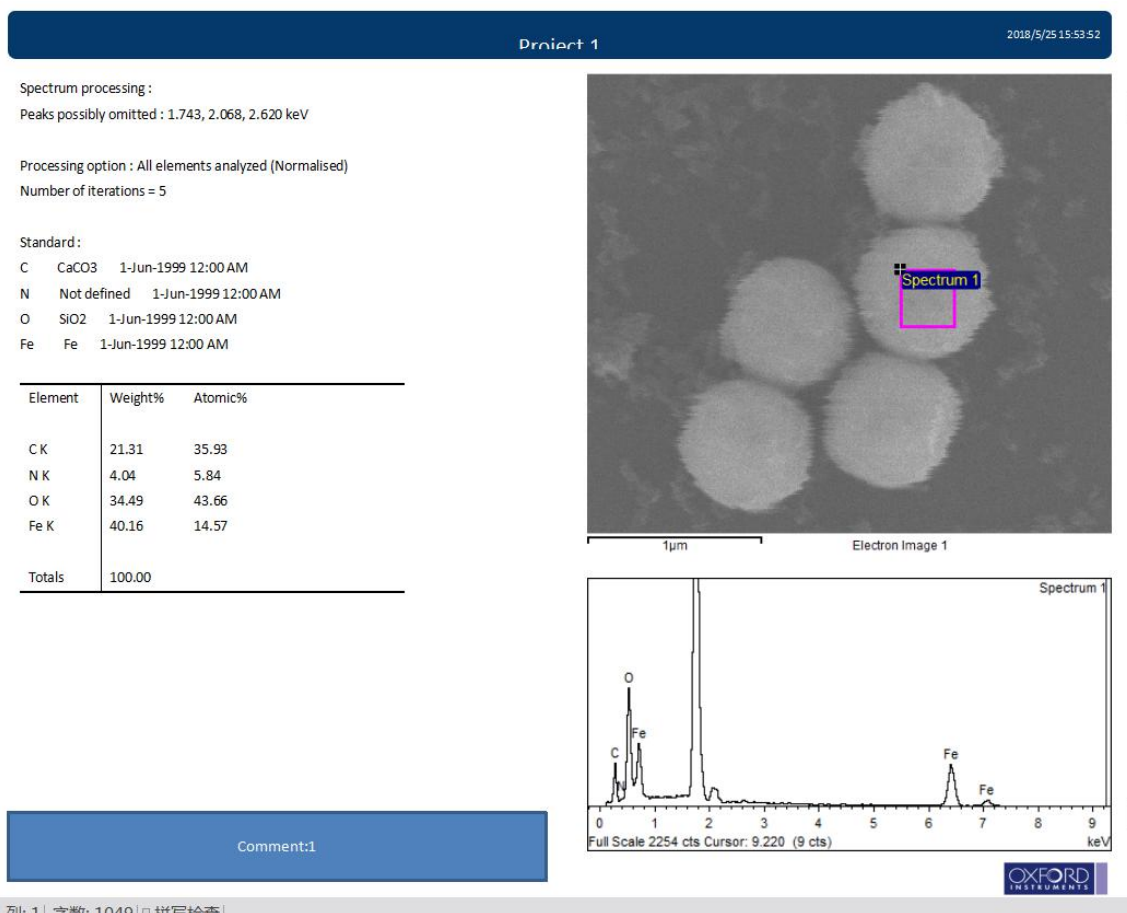


图 3.6 以葡萄糖为碳源 CTAB 铵盐下制得的碳包铁扫描电镜图

观察图 3.6 (e) 和 (f) 发现使用葡萄糖为碳源, CTAB 为结构导向剂时, 制备的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子的碳包覆的情况不是很均匀, 中间也是有较多的类似黑色凹陷,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子的直径为 760nm 左右, 最大的达到了 820nm, 碳层的厚度比较大, 碳自身聚合的情况较前两者多一些, 并且较大。

综合以上的叙述, 蔗糖和葡萄糖都可以作为碳源包覆  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 但是蔗糖作为包覆材料时包覆的碳层较为厚一点, 但是并无太大的区别, 可能是因为蔗糖加入水溶液中会分解成为葡萄糖和果糖, 其中, 都是含有大量的葡萄糖, 加入了同等质量的糖, 蔗糖分解后的葡萄糖的含量降低了, 又产生了一部分的果糖, 相对于来说葡萄糖的含量减少了, 所以以葡萄糖作为结构导向剂产生的粒子的碳层的厚度可能会稍微厚一点。

## 3.2 能级谱图分析

图3.7 以蔗糖为碳源，乙酸铵为结构导向剂制备的 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 粒子的能级图

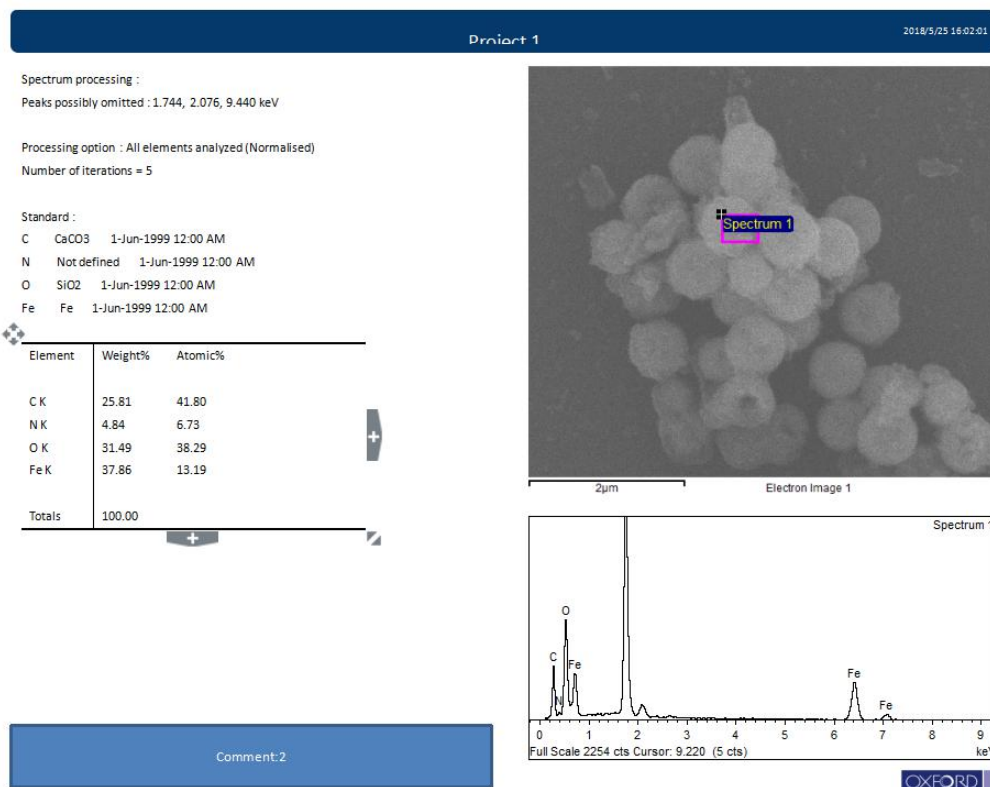


图3.8 以蔗糖为碳源，甲酸铵为结构导向剂制备的Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>粒子的能谱图

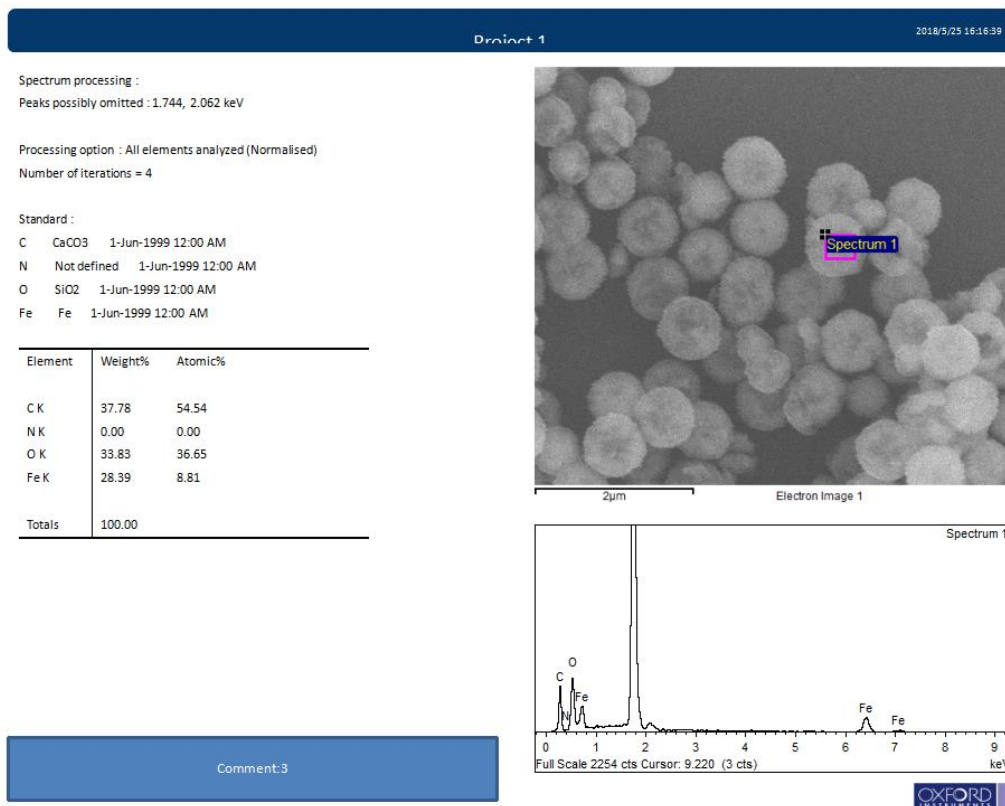


图3.9 以蔗糖为碳源，CTAB为结构导向剂制备的Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>粒子的能谱图

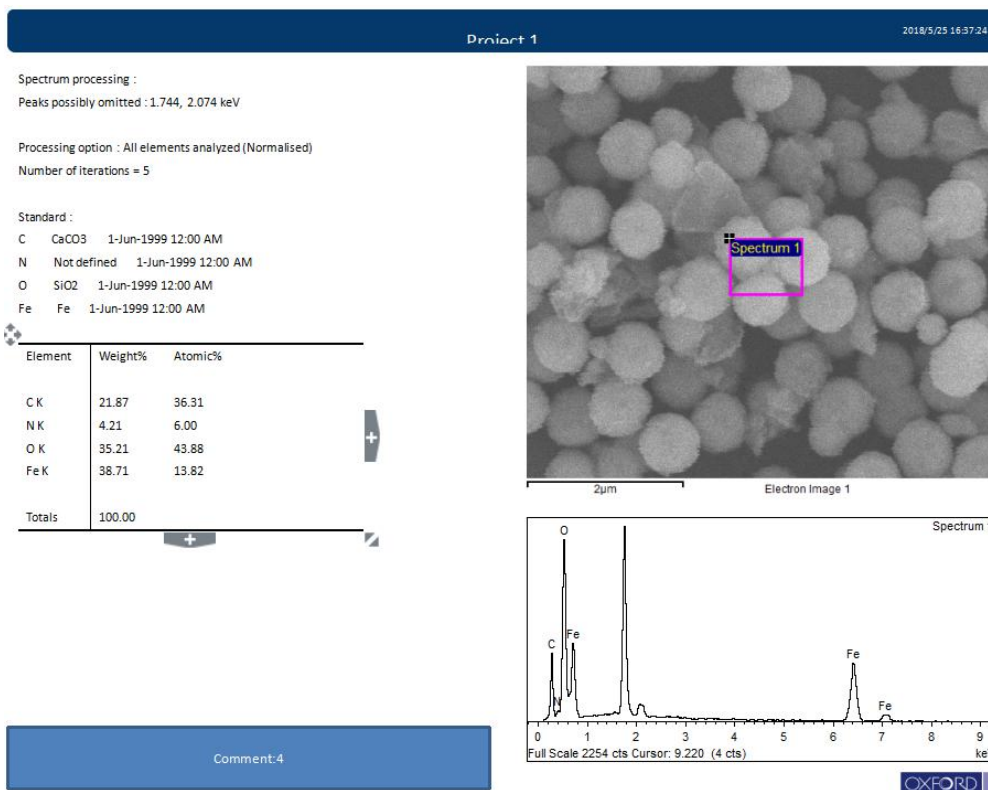


图3.10 以葡萄糖为碳源，乙酸铵为结构导向剂制备的Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>粒子的能谱图

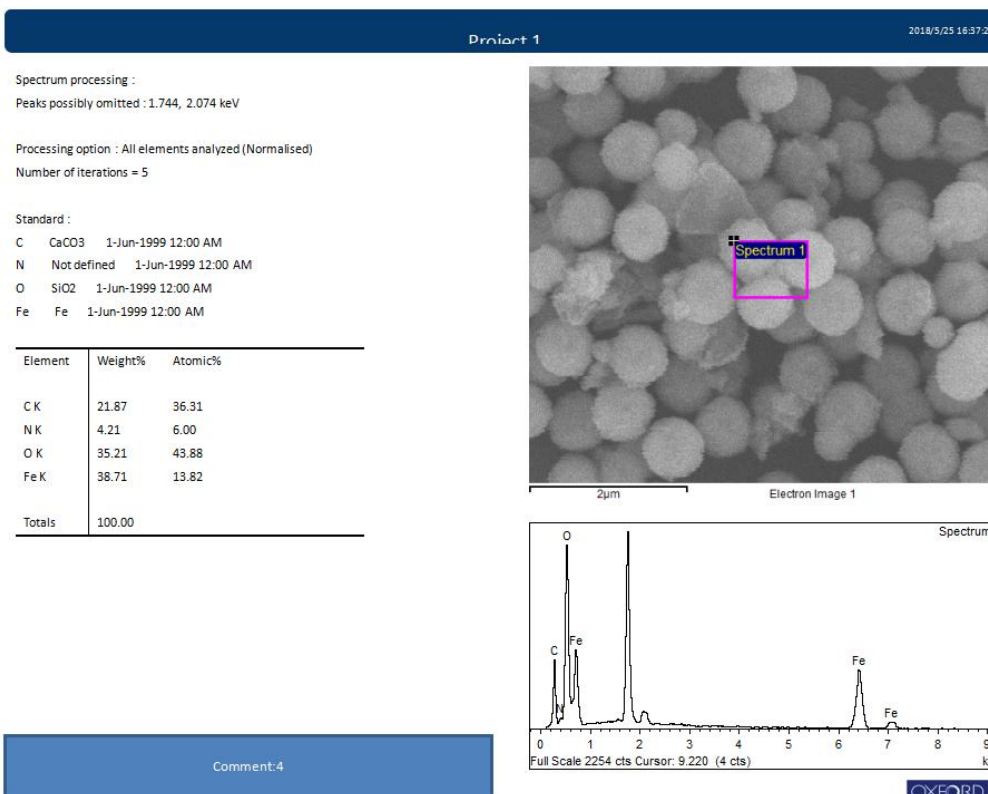


图3.11 以葡萄糖为碳源，甲酸铵为结构导向剂制备的Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>粒子的能谱图

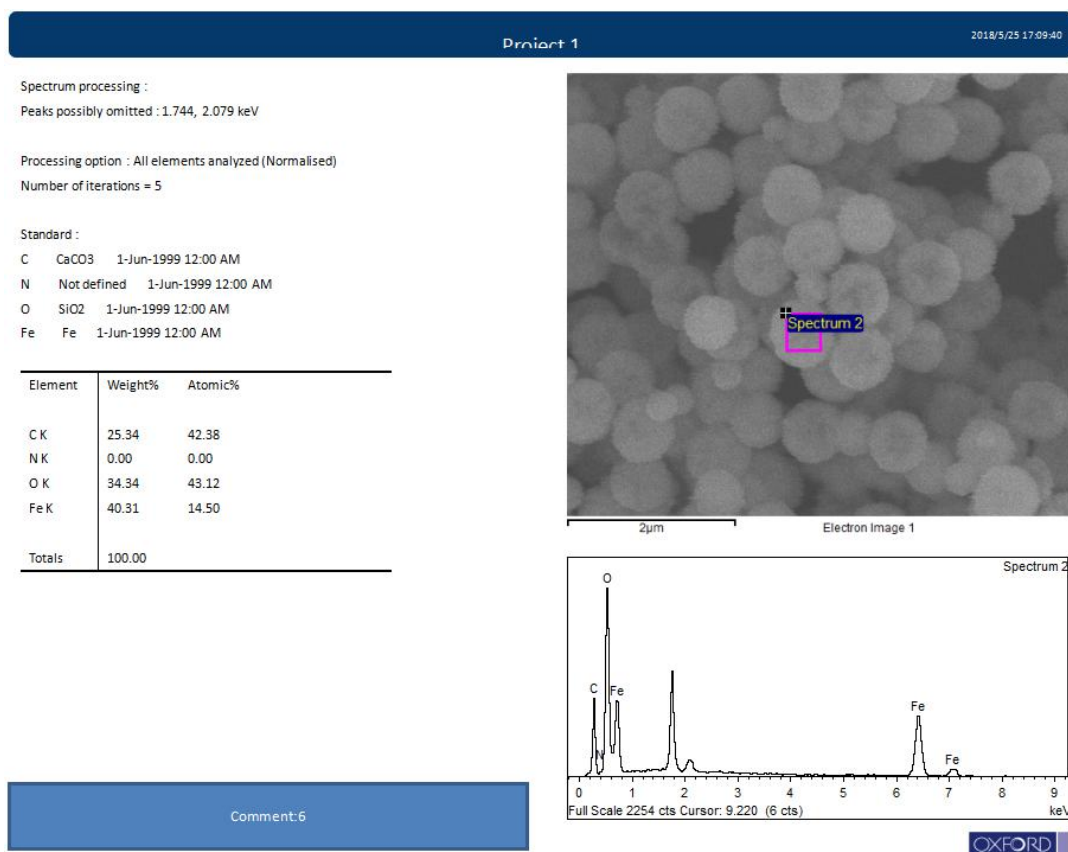


图3.12 以葡萄糖为碳源，CTAB为结构导向剂制备的 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 粒子的能谱图

粒子中含有碳元素、氮元素、氧元素和铁元素，其中碳元素为包覆的碳层，氧和铁元素是核四氧化三铁中的，至于氮元素，因为原理中提到的 $\text{NH}_4^+$ 由于静电作用附着在 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 粒子的表面，在包覆的时候 $\text{NH}_4^+$ 被包覆在碳层中，所以会有氮元素存在。无论是使用蔗糖或者是葡萄糖做碳源，只要存在铵盐做结构导向剂都可以包覆碳层，其中，发现以蔗糖为碳源时包覆的 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 粒子碳的含量比以葡萄糖做碳源时的包覆的 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 粒子碳的含量要多出5%左右，其中氮的含量基本没有变化。

我们在能谱图中发现添加CTAB作结构导向剂的时候，包覆的碳层比较前两者的包覆层要厚一些，碳的含量要多一些，但是有个很奇特的发现，就是以CTAB作为结构导向剂时，无论是以蔗糖还是葡萄糖为碳源，合成的碳包 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 粒子中都不含有氮元素，前两者都会含有一定量的氮元素。

### 3.3结论

加入三种不同的结构导向剂，结果发现乙酸铵和甲酸铵的导向效果更佳，形成的包层比较均匀，分散度比较好。CTAB 作为结构导向剂的作用不是很好，形成的包层不是很均匀，并且中间有类似凹陷的黑色形貌，可能是由于甲酸铵和乙酸铵的组成没有太大的区别，都是酸根离子和铵根离子，其溶于水都会产生大量的离子，其中的铵根离子会由于静电力作用附着在  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子的表面，酸根离子被有机分子捕获，虽然分子量不同，但是存在着相同的官能团，起到的作用都是相同的。所以甲酸铵和乙酸铵作为结构导向剂的作用效果都不错。CTAB 虽然是铵盐，其溶于水的时候会解离为 CTA 和 Br 离子，CTA 基团是带正电荷，能不能像  $\text{NH}_4^+$  由于静电力附着在  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子的表面还是未知，再加上能级图中并没有检测出氮元素，并且有很大的碳球出现，推测 CTAB 并没有起到结构导向剂的作用。

## 参考文献

- [1] 曾恒兴. 铁基微粉材料研制的进展[J]. 化学通报,1992, (10):6-8.
- [2] 姚佩. 化学电源体系用高选择性电催化剂的研究.[D]. 武汉:武汉理工大学, 2012.
- [3] 郭凯旋, 晋日亚, 白小龙. 低温水解法优化制备光催化剂  $\text{TiO}_2$ [J]. 化工新型材料, 2014, (5): 70-73.
- [4] 韩伟.  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  掺杂 PVDF 厚膜的制备及性能研究[D]. 华中科技大学, 2014.
- [5] 张晶晶. 中空磁性纳米粒子的制备及其药物缓释行为研究[D]. 陕西师范大学, 2012.
- [6] 汤慧利. 新型磁性纳米材料和介孔氧化硅材料的设计合成及应用研究[D]. 复旦大学, 2008.
- [7] 黄华. 磁性分子筛复合材料 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@$ TS-1 的合成、表征及应用[D]. 大连理工大学, 2011.
- [8] 曹丹. 绿色合成纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的改性及用于水中氨氮和磷的去除[D]. 福建师范大学, 2016.
- [9] Sun X, Li Y. Colloidal carbon spheres and their core/shell structures with noble-metal nanoparticles[J]. Angew Chem Int Ed Engl, 2004, 43(5): 597-601.
- [10] Wei F, Patel P, Liao W, et al. Electrochemical Sensor for Multiplex Biomarkers Detection[J]. Clinical Cancer Research An Official Journal of the American Association for Cancer Research, 2009, 15(13): 4446-4446.
- [11] Liu J, Qiao S Z, Liu H, et al. Extension of the Stöber method to the preparation of monodisperse resorcinol-formaldehyde resin polymer and carbon spheres[J]. Angewandte Chemie, 2011, 50(26): 5774-5774.
- [12] Lu A, Hao G, Qiang S. Can carbon spheres be created through the Stöber method?[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2011, 50(39): 9023-9025.
- [13] Zhao H, Cui H J, Fu M L. A general and facile method for improving carbon coat on magnetic nanoparticles with a thickness control.[J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2016, 461: 20-24.
- [14] 秦建丽. 化学反应法可控制备有机微纳管/棒以及基于 P 型有机微米线与 N 型硅基底的 P-N 结光电探测器[D].苏州大学, 2012.
- [15] 杨利敬. 电化学氧化法与纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  催化  $\text{H}_2\text{O}_2$  降解橙黄 G 的研究[D]. 河南师范大学, 2015.
- [16] 王春磊. 磁性纳米材料改性树状大分子水处理剂的合成及性能研究[D]. 中国石油大学, 2008.
- [17] 邹建平. 磁性四氧化三铁纳米复合材料的制备及其微波吸收应用研究[D]. 安徽大学, 2014.
- [18] 范海. 乙醇胺体系中微尺度硒碲化合物的控制合成及机理研究[D]. 中国科学技术大学, 2008.
- [19] 沈玲. 分级结构四氧化三铁微纳米材料的合成、性能及应用研究[D]. 安徽师范大学, 2013.
- [20] 倪中秀, 高士勇, 陈纲, 等. 磁性纤维/Richcel/羊绒混纺针织纱的研制[J]. 毛纺科技, 2011, 39(8): 22-25.
- [21] 韩海臻. 纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /NR 复合材料的研究[D]. 海南大学, 2010.
- [22] 李成魁, 祁红璋, 严彪. 磁性纳米四氧化三铁颗粒的化学制备及应用进展[J]. 上海金属, 2009, 31(4): 54-58.

## 致 谢

在论文完成之际，我要特别感谢我的指导老师颜流水老师和林森学长的热情关怀和悉心指导。在我撰写论文的过程中，颜老师和林森学长倾注了大量的心血和汗水，无论是在论文的选题、构思和资料的收集方面，还是在论文的研究方法以及成文定稿方面，我都得到了颜老师和林森学长悉心细致的教诲和无私的帮助，特别是他们广博的学识、深厚的学术素养、严谨的学术精神和一丝不苟的工作作风使我终生受益，在此表示真诚地感谢和深深的谢意。