

• 研究简报 •

层状和 MSU 结构的介孔纳米二氧化锆

刘欣梅^{*,a} 阎子峰^a 逯高清^b

(^a 中国石油大学重质油国家重点实验室 东营 257061)

(^b ARC Centre for Functional Nanomaterials, University of Queensland, QLD 4072, Australia)

摘要 在不添加任何结构稳定剂的条件下, 首次用固态反应结构导向法成功地合成了具有层状结构和 MSU 结构的介孔纳米二氧化锆. 研究发现, 通过有效地控制晶化条件, 二氧化锆的晶相、比表面和孔结构可以方便地得以调变. 晶相的转变由粒度大小控制, 并且构成无机骨架的相态不同, 合成样品的热稳定性存在差异. 结果显示, 介孔纳米二氧化锆的形成仍遵循超分子液晶模板机制, 且由碱锆摩尔比的大小控制介观相的转化, 低碱锆摩尔比条件下形成层状相, 而高碱锆摩尔比条件下为维持整个体系的低能稳定状态, 在电荷作用下形成反棒状胶束结构.

关键词 固态反应; 介孔; 纳米; 二氧化锆; 层状结构; MSU 结构; 形成机制

Mesoporous Nanocrystalline Zirconia with Lamellar and MSU Structure

LIU, Xin-Mei^{*,a} YAN, Zi-Feng^a LU, Gao-Qing^b

(^a State Key Laboratory for Heavy Oil Processing, China University of Petroleum, Dongying 257061)

(^b ARC Centre for Functional Nanomaterials, University of Queensland, QLD 4072, Australia)

Abstract Without introduction of any stabilizer, the mesoporous nanocrystalline zirconia with lamellar and MSU structure was obtained via solid state reaction coupled with surfactant templating method. The phase, surface area and pore structure of zirconia prepared with this novel method could be designed, tailored and controlled by varying synthesis parameters. The phase transformation was controlled by particle size. The mesostructure possesses nanocrystalline pore wall, which renders it more thermally stable than amorphous framework. The results suggest strongly that in solid state synthesis system mesostructure formation still follow the supramolecular self-assembly mechanism. The lamellar and reverse hexagonal structure could be transformed at different OH^-/Zr molar ratios in order to sustain the low surface energy of the mesophases. The lamellar structure was preferred at higher OH^-/Zr molar ratios but reverse hexagonal was at low ratios.

Keywords solid state reaction; mesopore; nanocrystalline; zirconia; lamellar structure; MSU structure; mechanism

MCM-41 介孔分子筛的成功开发, 不仅打破了微孔分子筛在吸附、择形催化、吸附分离等领域的应用局限性, 而且拓宽了新型材料的制备途径. 它使人们在材料合成中由过去仅有的经典单分子作用机制, 拓展到多分子的液晶模板机理, 即超分子自组装过程. 同时, 介孔分子筛的开发为人们探索新材料、新结构提供了另一途

径, 即引入表面活性剂胶束/液晶导向结构.

该类材料在应用中的特殊优势, 更是引起人们对介孔材料的研究热潮. 因而自 1992 年美国 Mobile 公司合成出硅基介孔材料以来, 大量有关介孔分子筛合成方法、合成机理、应用技术等相关报道应运而生. 而过渡金属氧化物化学性质的优越性和应用范围的多样性, 更

* E-mail: lxmei@mail.hdpu.edu.cn

Received December 8, 2004; revised April 19, 2005; accepted May 25, 2005.

使广大研究人员对该类介孔材料的开发倾注了极大的热情。ZrO₂ 作为一种特殊的过渡金属氧化物,因同时拥有表面酸性位和碱性位,氧化还原性,表面富集的氧缺位以及优良的离子交换性能,而在催化、电磁材料和传感材料等领域倍受瞩目^[1-12]。现在,介孔二氧化锆的合成方法已呈现出多样性,但目前最为常用的方法还集中在液相反应体系下的超分子模板作用机制。主要通过适当的调控合成参数和筛选合适的表面活性剂,制备各有序介观结构,例如已合成出六角相(*p6m*)、立方相(*Ia3d*, *Pm3n*)、层状相和类似 MSU 结构的有序介孔二氧化锆^[13-20]。但由于过渡金属氧化物与二氧化硅电子性质的差异,例如易水解、易发生氧化还原反应、易发生转晶现象等,使过渡金属氧化物介孔结构的稳定性一直不够理想。值得注意的是,多数有序介孔二氧化锆因其骨架结构中嵌入了起结构稳定作用的磷酸根、硫酸根,或诸如 Y³⁺, Ce³⁺, La³⁺等大离子半径、低价态的助剂离子,只能称作锆基介孔材料^[13-15,18-23]。迄今为止真正意义上的有序介孔二氧化锆,只有 Zhao 等^[16,17]在有机溶剂条件下利用三嵌段聚氧烯型表面活性剂得到的六角相和立方相结构。因而,探索新的合成路径得到有序且稳定的纯二氧化锆仍是研究人员尤为关注的研究课题。

鉴于介孔二氧化锆的研究现状以及液相合成过程中存在的一些弊端,我们首次打破了合成介孔材料主要使用的液相反应模式,在无任何稳定剂存在的条件下提出了固态反应-结构导向法合成介孔纳米二氧化锆,以期通过筛选适宜的结构导向剂和调变合成因素形成介孔结构规整且分布集中的纳米骨架结构,尤其构建介孔纳米骨架结构,并使其拥有独具催化特性的表面结构缺陷等。

1 实验部分

1.1 样品制备

用固态反应-结构导向法合成介孔纳米二氧化锆^[24,25]。具体过程如下:将摩尔比为 1/2 或 1/4 的锆源(ZrOCl₂·8H₂O)和碱(NaOH)分别研成细粉,在聚氧烯型非离子型表面活性剂 PEO-block-PPO [(poly(ethylene glycol)-block-poly(propylene glycol)-block-poly(ethylene glycol)]或阳离子表面活性剂(烷基三甲基溴化铵)作用下将二者混合发生反应,所得产物转入带聚四氟乙烯衬里的高压反应釜中,并在 110 °C 下晶化 48 h; 将所得产物用去离子水洗至不含 Cl⁻,然后用无水乙醇进一步洗涤以脱除残留的水及表面活性剂;将样品在 110 °C 下干燥 24 h,即得介孔纳米二氧化锆样品。

1.2 样品表征

利用 X 射线衍射(XRD, Philips-PW-1840)和小角散射(SAXS)测样品的晶体结构,用低温 N₂ 吸附(Micromeritics-ASAP-2010)评价其比表面和孔结构,利用扫描电子显微镜(SEM, JEOL-JSM-5410)和透射电子显微镜(TEM, JEOL-JEM-2010)表征其微观形貌特征,用差热技术(DTA, 上海天平仪器厂生产的 CDR-1 差动热分析仪)考察了其热稳定性。

2 结果与讨论

2.1 二氧化锆的结构

不同碱度下的 XRD 谱图显示(图 1),无论使用非离子表面活性剂还是阳离子表面活性剂,固态反应-结构导向法所得二氧化锆在低角度都有明显的衍射峰,而相应高角度下的衍射峰较宽且强度较低,预示着这类样品应拥有相对有序的介观结构。低碱锆摩尔比下所得样品衍射峰的强度明显高于高碱锆摩尔比下的样品,而高角度下衍射峰的强度在两种合成条件下却呈现出截然相反的规律。由此表明高碱锆摩尔比下所得样品拥有相对有序的原子的排列,而低碱锆摩尔比下样品的孔结构相对有序。高角度下的衍射峰显示,在低碱锆摩尔比下合成的样品拥有无定型结构,而高碱锆摩尔比下合成的样品是四方相结构。关于不同碱锆摩尔比下所得样品在微观结构上的差异由 SEM 和 TEM 可以得到进一步验证。

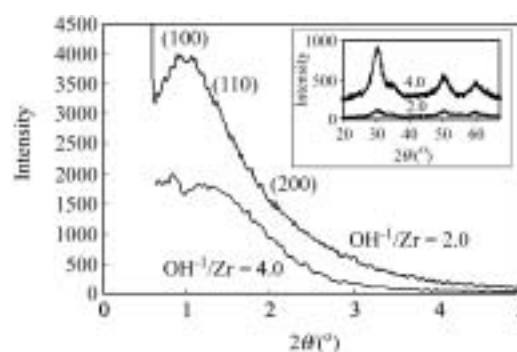


图 1 不同碱锆摩尔比下所得样品在 350 °C 焙烧下的 XRD 谱图

Figure 1 XRD spectra of zirconia calcined at 350 °C and prepared with different molar ratio of OH⁻/Zr

Inset: high angle peak

为了进一步确认合成样品的结构特点,又用 SAXS 进行了测试。图 2 为三嵌段聚氧烯型表面活性剂 PEO-block-PPO 存在下碱锆摩尔比为 2.0 时所得介孔纳米二氧化锆的 SAXS 谱图。图中有两个明显的散射峰,

其位置遵循 $1:2:\dots$ 规则, 因此可推断所得介观结构为层状结构^[26,27].

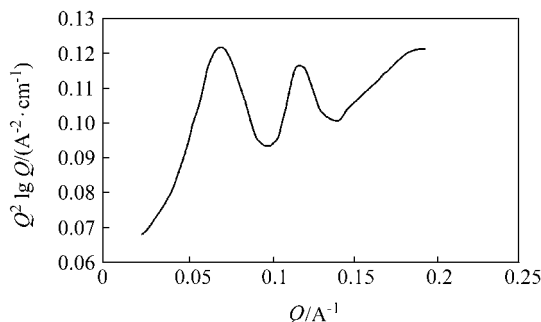


图2 碱锆摩尔比为 2.0 时所得样品的 SAXS 谱图

Figure 2 SAXS diffraction patterns of sample prepared at molar ratio of OH^-/Zr being 2

图 3 为该合成样品的 SEM 和 TEM 图, 可以看出, 在碱锆摩尔比等于 2.0 时, 所得样品的确拥有层状结构, 且每层间的距离大约为 2.9 nm. 当以 PEO 为结构导向剂时, 在低碱锆摩尔比下也同样得到层状结构, 而层间距约为 2.1 nm. 值得一提的是, 该层状结构即使在 350 °C 下焙烧依然保持 [图 3(c), (d)], 这在文献中鲜有报道, 表明用固态反应-结构导向法合成的层状二氧化锆拥有相对较高的热稳定性, 这与其拥有较大的孔壁厚度密切相关. 同时, 图 3 还显示出 350 °C 焙烧后合成样品的层

间距变为 5.0 nm, 这与 N_2 吸附 BJH 计算的 4.7 nm 的介孔孔径基本吻合. 但是, 焙烧后在主体层状结构中已呈现出少量碎片, 表明在高温下介观结构也已遭到部分破坏.

此外, 若用阳离子表面活性剂为结构导向剂, 在碱锆摩尔比等于 2.0 时也可以得到类似的层状结构, 但与非离子表面活性剂所得样品比较, 层状结构明显不够完美, 层间带有大量的不规则碎片. 总之, 无论使用阳离子表面活性剂, 还是采用聚氧烯型非离子表面活性剂, 在碱锆摩尔比等于 2.0 条件下, 都可以得到层状结构. 但从结构的有序度来看, 使用三嵌段 PEO-block-PPO 表面活性剂所得样品的结构有序度最优, 而阳离子表面活性剂所得样品则最差.

高碱锆摩尔比下合成样品尽管在低角度下呈现出 (100) 衍射峰, 但 SEM 和 TEM [图 3(e), (f)] 证明, 其介观结构与低碱度下所得样品显著不同, 具有 MSU 结构. 整体看来, 以高碱锆摩尔比合成的样品均为粒度均匀的纳米晶, 焙烧前大都集中在 2.0 nm 左右, 而 500 °C 焙烧后也仅有 5.8 nm^[24,28]. 暗场下的电镜照片 [图 3(f)] 有力地证明高碱锆摩尔比合成的样品确实拥有晶体结构, 这与高角度下较强的 XRD 衍射峰相一致.

当碱锆摩尔比为 4.0 时, 不同表面活性剂作用下所得二氧化锆的吸附等温线和介孔分布分别示于图 4, 图

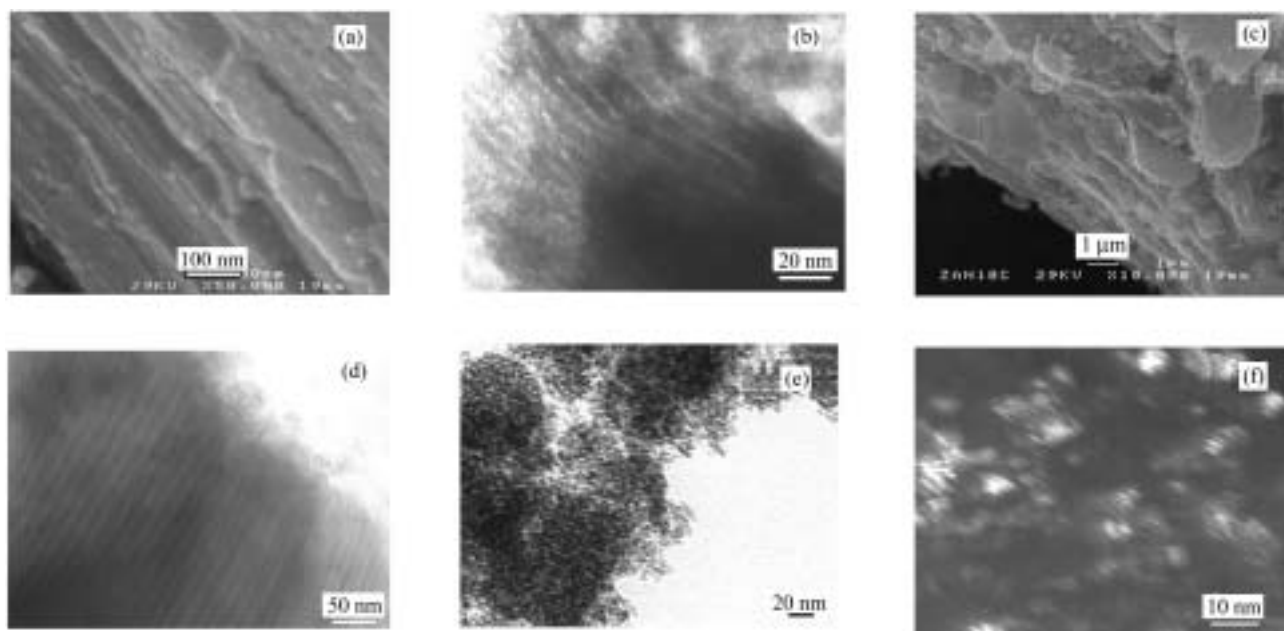


图3 二氧化锆的微观结构

Figure 3 Microstructure of zirconia

(a), (b): SEM, TEM images of uncalcined zirconia prepared at molar ratio of OH^-/Zr being 2; (c), (d): SEM, TEM images of zirconia calcined at 350 °C and prepared at molar ratio of OH^-/Zr being 2; (e): TEM images of uncalcined zirconia prepared at molar ratio of OH^-/Zr being 4; (f): dark-field TEM image of zirconia calcined at 350 °C and prepared at molar ratio of OH^-/Zr being 4

5. 发现无论使用何种表面活性剂所得吸附等温线都是典型的 IV 型等温线, 且带有明显的 H₃ 型滞后回环. 从孔径分布来看, 使用 PEO, PEO-block-PPO 和 CTAB 作为结构导向剂所得二氧化锆的介孔孔径分别集中在 3.83, 4.58 和 4.00 nm, 这一排列顺序与表面活性剂憎水链链长相一致. 从而表明固态反应-结构导向法合成的二氧化锆不但拥有介孔结构, 而且可以方便地通过调变表面活性剂的类型调控其孔结构, 同时意味着表面活性剂在介孔结构的形成过程中的确起到结构导向作用. 有趣的是, 低温 N₂ 吸脱附测试结果^[24,28]显示, 介孔纳米二氧化锆样品除具备发达的介孔结构外, 其孔壁还具有丰富的微孔分布. 这种微孔与介孔的双峰分布在催化作用中拥有双重价值, 既有利于大分子在孔道内部的传输, 又有利于小分子产物的择形. 介孔结构的形成与有机无机相互作用形成超分子液晶模板密不可分, 而微孔结构是单个表面活性剂分子的结构导向和骨架羟基缩合过程共同作用的结果.

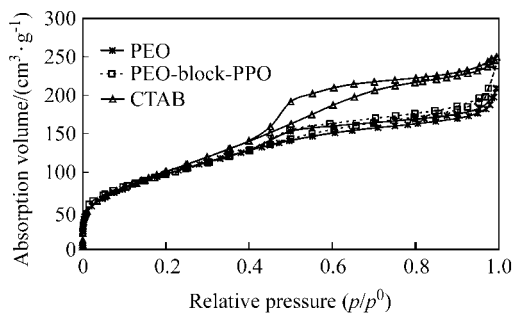


图 4 不同表面活性剂作用下二氧化锆的吸脱附等温线(摩尔比 OH⁻/Zr=4.0)

Figure 4 Adsorption/desorption isotherms of zirconia prepared with different surfactants (molar ratio OH⁻/Zr=4.0)

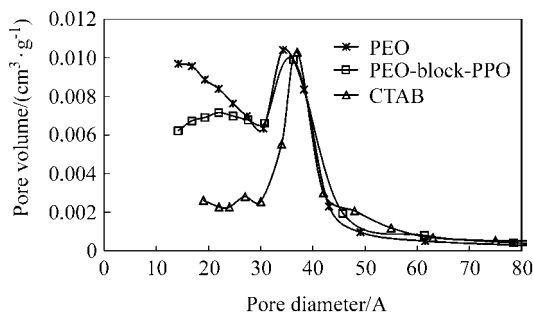


图 5 不同表面活性剂作用下二氧化锆的介孔分布(摩尔比 OH⁻/Zr=4.0)

Figure 5 Mesopore distribution of zirconia prepared with different surfactants (molar ratio OH⁻/Zr=4.0)

此外, 考察发现, 所得产物的纳米尺度、结晶形态、比表面和孔结构, 可以通过调变碱锆比、晶化温度等合成因素方便地进行调控, 相应可以得到无定形、四方相

和单斜相态的纳米尺度二氧化锆, 其晶粒度可以在 1.0~60.0 nm 范围内调变, 介孔孔径可以在 1.0~10 nm 内调控^[25]. 由此显示出固态反应结构导向法在介孔纳米过渡金属氧化物合成方面的优势.

XRD 和 TEM 的结果显示, 在高低碱锆比下合成的二氧化锆拥有不同的介观结构, 用 DTA 考察发现, 这两种介观结构的热稳定性显著不同(图 6). 因发生转晶现象, 层状结构的二氧化锆在 470 °C 左右呈现出辉光放热现象; 而 MSU 结构的二氧化锆因拥有相对高密度的晶型结构可以抵制因高温晶化过程带来的张力^[16,17], 使其具有较高的热稳定性, 即使升温到 800 °C, 也没出现结构的破坏信号. 但 XRD 结果表明, 随加热温度的提高, 四方相纳米晶的尺度明显增大, 相应的比表面显著减小^[25]. 当然, 不同介观结构的二氧化锆, 在热稳定性上的差异与其自身的结构特点密切相关. 研究表明, 层状结构的材料热稳定较差, 我们的研究结果也验证了前人的这一论证. 低温 N₂ 气吸脱附数据表明, 在低碱锆摩尔比下合成的二氧化锆尽管未烧样品拥有较高的比表面, 但焙烧后样品的比表面却远远小于高碱锆摩尔比下所得样品.

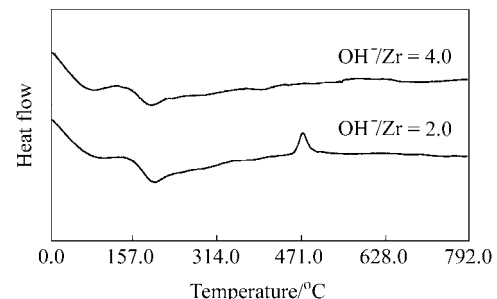


图 6 不同碱锆摩尔比所得二氧化锆的热稳定性

Figure 6 Thermal stability of zirconia prepared with different molar ratio of OH⁻/Zr

2.2 介孔的形成机制

在固相合成方法中, 合成体系的水源仅有氧氯化锆原料中的结晶水和各反应物在研磨、固相反应过程中的吸附水提供, 按照合成体系中各组分的配比, 无论使用何种表面活性剂, 在固相合成体系中, 表面活性剂最小质量分数也高达 41.5%, 这一浓度远远大于常规液相反应体系中合成有序介孔材料所需浓度. 研究发现, 对于阳离子表面活性剂, 当其质量分数达到 50% 后, 液晶便呈现出层状结构; 而对非离子表面活性剂, 该结构可出现在较稀的表面活性剂溶液中^[29]. 由此可判定, 在固相合成体系下, 有机无机物种协同作用形成的介观相倾向于层状相或反棒状胶束, 从而使最终的介孔材料应当趋向于形成层状结构或 MSU 结构. 而前述的表征结果也

的确验证了这两种结构的存在。

显然, 在合成体系中, 随碱锆摩尔比的变化存在着层状相和反棒状胶团的转化. 理论分析表明, 两种介观相在不同碱锆摩尔比下的转换应归因于固相反应物氢氧化根(OH^-)的强极化作用. 当碱锆摩尔比为 2 时, 氧氯化锆和氢氧化钠恰好完全反应, 形成产物为二氧化锆前驱物 $\text{ZrO}_x(\text{OH})_y$, 合成体系中没有过剩的氢氧根, 因而各类表面活性剂均能维持固有的电荷性质. 但是, 一旦合成体系中有过剩的 OH^- 存在, 由于 OH^- 的强极化能力, 使非离子表面活性剂被部分阳离子化, 阳离子表面活性剂离子化程度增强, 造成层状结构拥有较高的势能. 为降低自身的能量, 只得通过增加自身曲度的方式, 结果使得介观相由层状结构转向曲度较大的反棒状胶束结构. 而对于阳离子表面活性剂, 所得层状结构有序度最差, 这一现象是电荷作用促进不同结构介观相之间相互转换的推动力的一个有力证明, 正是由于阳离子表面活性剂带有正电性, 与非离子表面活性剂相比, 使其在较低碱锆摩尔比时已向无序性过渡.

图 7 以 PEO-block-PPO 三嵌段表面活性剂为例给出了固态反应结构导向法合成介孔纳米二氧化锆的形成机制. 首先, 在表面活性剂存在下, 氧氯化锆与氢氧化钠反应生成二氧化锆前驱物 $[\text{ZrO}_x(\text{OH})_y]$, 然后二氧化锆前驱物和表面活性剂分子协同作用. 当用聚氧乙烯型非离子表面活性剂作为结构导向剂时, 在低碱度下, 二者通过氢键作用形成层状胶束. 而在高碱度下, 因氢氧根强烈的极化作用, 使表面活性剂亲水集团带上部分正电

荷, 导致有机无机物种通过库仑力相互作用. 为减少整个合成体系的势能, 胶束结构由低碱锆摩尔比下的层状转变成反棒状胶束结构. 在随后的晶化过程中, 无机锆物种在有机无机界面发生聚合反应, 聚合后的前驱物可与结构导向剂形成多齿键合, 增强了有机无机之间的相互作用, 使得界面附近迅速成为无机物种占据的场所, 进而又促进了二氧化锆前驱物种的聚合. 最终通过有机无机之间的这种相互作用, 形成稳定的介观结构.

3 结论

在不引入任何稳定剂的条件下, 首次用固态反应-结构导向法合成出了拥有层状结构和 MSU 结构的介孔纳米二氧化锆, 且其拥有微孔、介孔双峰分布孔系结构. 通过适当控制合成因素, 不仅可以调变介观结构的有序度, 而且还可以方便地调控纳米粒子的尺度、介孔孔径及其分布等结构特性.

研究发现, 固相反应条件下介观结构的形成仍遵循超分子液晶模板机制. 在低碱锆摩尔比下, 通过有机无机物种间的协同作用形成层状介观相结构, 而在高碱度下为维持体系的低能状态, 介观相在电荷作用的诱导下倾向形成反棒状胶团结构, 生成典型的 MSU 结构.

致谢 感谢澳大利亚昆士兰大学显微镜和微观分析中心的 Riches J. 博士在透射电子显微镜技术上的热情帮助, 感谢昆士兰大学化学系 Yago, A. J. E. 女士在 XRD 测试方面的支持.

References

- 1 Mochizuki, K.; Sorita, R.; Takashina, H. *Sens. Actuators, B* **2001**, 77, 190.
- 2 Miura, N.; Lu, G. Y.; Yamazoe, N. *Solid State Ionics* **2000**, 136-137, 533.
- 3 Fouletier, J. M.; Bonnat, J.; Le, B. *Sens. Actuators, B* **1997**, 45, 155.
- 4 Komashiyaa, M.; Suzuki, S.; Fujita, T. *Sens. Actuators, B* **2001**, 73, 40.
- 5 Jiang, L.-D. *Oversea Rare Metal* **1989**, 6, 315 (in Chinese). (江丽都, 国外稀有金属, **1989**, 6, 315.)
- 6 Sun, Y.-G.; Yu, L.-X. *New Chem. Mater.* **2000**, 28, 28 (in Chinese). (孙亚光, 余丽秀, 化工新型材料, **2000**, 28, 28.)
- 7 Liu, J. Y.; Shi, J. L.; He, D. H. *Appl. Catal., A General* **2001**, 218, 113.
- 8 Huang, Y. Y.; McCarthy, T. T.; Sachtler, W. M. H. *Appl. Catal. A* **1996**, 148, 135.
- 9 Hao, Z. P.; Zhu, H. Y.; Lu, G. Q. *Appl. Catal., A: General* **2003**, 242, 275.

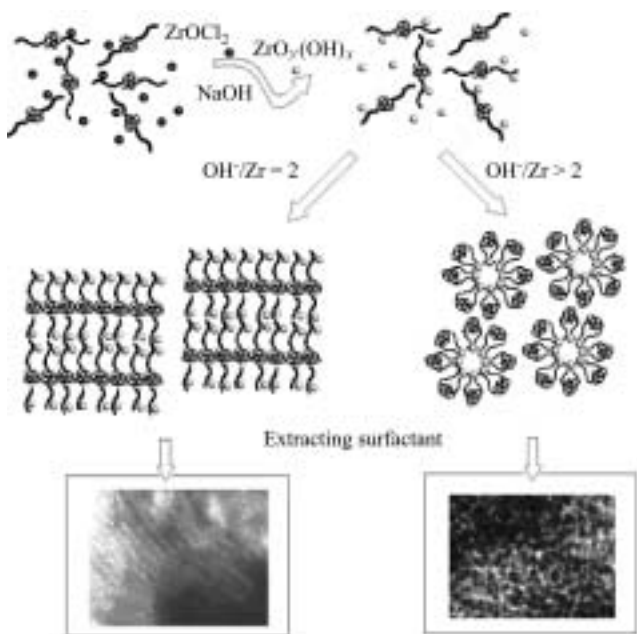


图 7 介孔结构的形成机制

Figure 7 Schematic diagram of the mechanism proposed for the mesoporous zirconia formation

- 10 Mugniery, X.; Chafik, T.; Primet, M. *Catal. Today* **1999**, *52*, 15.
- 11 Li, Y.-W.; He, D.-H.; Yuan, Y.-B. *Chin. J. Catal.* **2002**, *21*, 247 (in Chinese).
(李映伟, 贺德华, 袁余斌, 催化学报, **2002**, *21*, 247.)
- 12 Miao, C.-X.; Hua, W.-M.; Gao, Z. *Chin. J. Catal.* **1997**, *18*, 13 (in Chinese).
(缪长喜, 华伟明, 高滋, 催化学报, **1997**, *18*, 13.)
- 13 Ciesla, U.; Froba, M.; Stucky, G.; Schuth, F. *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 227.
- 14 Schuth, F.; Ciesla, U.; Schacht, S.; Thieme, M.; Huo, Q.; Stucky, G. *Mater. Res. Bull.* **1999**, *34*, 483.
- 15 Kleitz, F.; Thomson, S. J.; Liu, Z.; Terasaki, O.; Schuth, F. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 4134.
- 16 Yang, P. D.; Zhao, D. Y.; Margolese, D. I.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. *Nature* **1998**, *396*, 152.
- 17 Yang, P. D.; Zhao, D. Y.; Margolese, D. I.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 2813.
- 18 Shen, S. D.; Tian, B. Z.; Yu, C. Z.; Xie, S. H.; Zhang, Z. D.; Tu, B.; Zhao, D. Y. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 4046.
- 19 Reddy, J. S.; Sayari, A. *Catal. Lett.* **1996**, *38*, 219.
- 20 Pacheco, G.; Zhao, E.; Garcia, A.; Sklyarov, A.; Fripiat, J. J. *Chem. Commun.* **1997**, 491.
- 21 Mamak, M.; Coombs, N.; Ozin, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8932.
- 22 Mamak, M.; Coombs, N.; Ozin, G. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 198.
- 23 Terribile, D.; Trovarelli, A.; Llorca, J. *Catal. Today* **1998**, *43*, 79.
- 24 Liu, X. M.; Yan, Z. F.; Lu, G. Q. *Chin. Sci. Bull.* **2004**, *49*, 975.
- 25 Liu, X. M.; Lu, G. Q.; Yan, Z. F. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 15523.
- 26 Holmqvist, P.; Alexandridis, P.; Lindman, B. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 1149.
- 27 Hahn, T. *International Tables for Crystallography*, Vol. A, Ed.: Reidel, D., Dordrecht, **1983**.
- 28 Liu, X.-M.; Yan, Z.-F.; Lu, G.-Q. *Chin. Sci. Bull.* **2004**, *49*, 522 (in Chinese).
(刘欣梅, 阎子峰, 逯高清, 科学通报, **2004**, *49*, 522.)
- 29 Zhao, G.-X.; Zhu, B.-Y. *Principles of Surfactant Action*, Chinese Light Industry Press, Beijing, **2003**, p. 299 (in Chinese).
(赵国玺, 朱王步瑶, 表面活性剂作用原理, 中国轻工业出版社, 北京, **2003**, p. 299.)

(A0412088 SONG, J. P.; FAN, Y. Y.)