

[研究快报]

锆酸钡/聚合物复合中空纳米球的水热合成

董正洪, 赵永男, 余建国, 周培, 苏皓, 庞莎

(天津工业大学纳米结构材料研究所, 天津市改性与功能纤维重点实验室, 天津 300160)

关键词 水热合成; 锆酸钡; 中空纳米球; 复合材料

中图分类号 O614.41

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2008)02-0251-03

近年来, 中空纳米材料因其具有低密度、高比表面积、高稳定性和表面渗透性等特性而成为研究热点^[1~6]. 其内部中空部分可以作为载体容纳客体分子或大尺寸客体, 从而产生奇特的基于微观“封装”效应的性质, 在光学、磁学、电子、化学、生物技术及材料科学领域中具有极其广泛的应用前景. 人们已研究并建立了多种中空纳米微球的制备方法, 包括模板/层层自组装法、模板/溶胶-凝胶法、微乳液/溶胶-凝胶法、超声化学法、辐照法和固相法等^[7~11]. 但是, 目前的研究大多致力于单质或简单化合物的合成. 复合氧化物是具有广泛应用的功能陶瓷材料, 将其制成中空纳米结构材料会提高其性能, 若将其制成有机-无机复合材料, 还可以增强其与聚合物的相容性, 扩展其应用范围, 而此类研究成果却鲜有报道^[12,13].

本文采用聚合物辅助水热合成方法, 在强碱条件下加入 PAA 和 PVA 的混合液, 实现了聚合物/锆酸钡复合中空纳米球的软化学一步合成, 而且球壳为有机-无机复合材料, 有望用于吸附分离、催化剂载体、轻质陶瓷和涂料等方面.

1 实验部分

1.1 试剂 硝酸钡, 氧氯化锆, 氢氧化钾, 聚丙烯酸(质量分数为 30% 的水溶液, $M_w = 300000$, 工业用品), 聚乙烯醇($M_w = 1750$, 工业用品), 无水乙醇, 冰乙酸. 将聚乙烯醇配制成 8 g/L 的溶液待用.

1.2 测试方法 产物的形貌及尺寸在 Hitachi H-7650 透射电子显微镜(TEM)和 FEI Quanta 200 扫描电子显微镜上观测. 红外光谱在 Bruker TENSOR-37 FTIR 红外光谱仪上测定, KBr 压片法. 热重分析采用 Netzsch STA 409 PG/PC 热重分析仪, O_2 气氛, 升温速率为 10 °C/min. X 射线粉末衍射采用 Bruker D8 Discover X 射线衍射仪进行衍射数据收集.

1.3 中空纳米球的合成 将 100 mL 0.08 mol/L $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 溶液加入到 0.15 mol/L 的 $NH_3 \cdot H_2O$ 中, 剧烈搅拌 30 min 后, 经洗涤、抽滤得到 $Zr(OH)_4$ 凝胶, 再将 $Zr(OH)_4$ 凝胶分散到 100 mL 去离子水中, 在强烈搅拌下加入 2.875 g $Ba(NO_3)_2$, 然后加入 3 mL PVA 和 8 mL PAA 溶液, 最后加入适量的 KOH, 搅拌均匀后密封于 40 mL 水热反应釜中, 于 200 °C 反应 24 h. 产物经水、乙酸、乙醇多次洗涤以除去过量的碱、碳酸盐杂质和游离有机物, 离心分离后, 置于 60 °C 烘箱中干燥 12 h, 得白色或淡黄色粉末.

2 结果与讨论

图 1(A) 为产物的 X 射线粉末衍射图, 与文献[14]中锆酸钡的谱图十分吻合, 衍射峰强度与半峰宽的差异是由于产物颗粒较小所致. 指标化结果表明, 产物为立方晶系, $a = 0.4199$ nm(文献值^[14]: $a = 0.4193$ nm), 可知产物为具有立方钙钛矿结构的锆酸钡. 红外谱图[图 1(B)]显示样品在 3500 ~ 3250 cm^{-1} 范围内有强吸收, 可归属为产物中 H_2O 和羟基的伸缩振动, 在 3000 ~ 2800 cm^{-1} 范围内的红

收稿日期: 2007-09-18.

基金项目: 天津市自然科学基金(批准号: 05YFJMJC13500)和教育部留学回国人员科研启动基金资助.

联系人简介: 赵永男, 男, 博士, 副教授, 从事微孔晶体与纳米结构材料制备及性能研究. E-mail: zhaoy@263.net

外吸收为产物中饱和 C—H 键的伸缩振动, 在 $1750 \sim 1650 \text{ cm}^{-1}$ 范围内的吸收为 C=O 伸缩振动, 在 550 cm^{-1} 处的吸收峰为 BaZrO_3 中 ZrO_6 八面体的 Zr—O 键的伸缩振动.

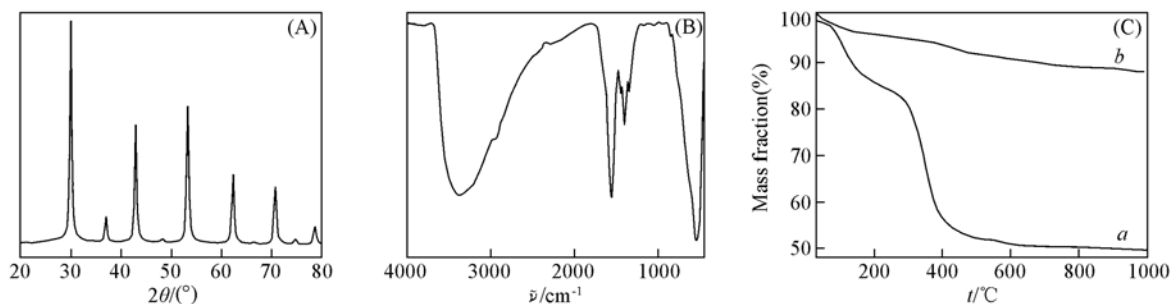


Fig. 1 XRD pattern(A) and FTIR spectra(B) of BaZrO_3 /polymer hollow nanospheres obtained from 8 mol/L KOH solution and TG curves for BaZrO_3 /polymer hollow nanospheres obtained from 8 mol/L(a) and 16 mol/L(b) KOH solutions(C)

由红外光谱测试结果可知, 样品中含有聚合物. 图 1(C) 给出了反应温度为 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 不同碱浓度条件下反应 24 h 所得锆酸钡/聚合物复合中空纳米球的热重曲线图, 可以看出, 样品在室温至 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 之间有两步失重, $30 \sim 200 \text{ }^\circ\text{C}$ 之间失去的是吸附水, 而 $200 \sim 600 \text{ }^\circ\text{C}$ 之间的失重则为有机物的燃烧和脱出, 这进一步表明样品中含有聚合物.

图 2 是碱度为 8 mol/L 条件下合成的 BaZrO_3 粉末的扫描电镜和透射电镜照片. 扫描电镜观测结果表明, 产物为比较均匀的球形颗粒. 进一步的透射电镜测试显示, 产物全部是表面光滑、接近单分散的中空纳米球, 粒径约为 300 nm , 大小均匀, 球壁厚度约为 40 nm . 合成条件考察结果表明, 聚合物的添加和碱度的控制是形成中空纳米球的关键因素. 在无聚合物条件下, 与文献中的结果相近, 得到的是微米量级的立方小颗粒, 且无中空结构形成, 碱度的调节只是使立方颗粒的大小发生变化, 说明聚合物的存在是形成中空纳米球的决定性因素.

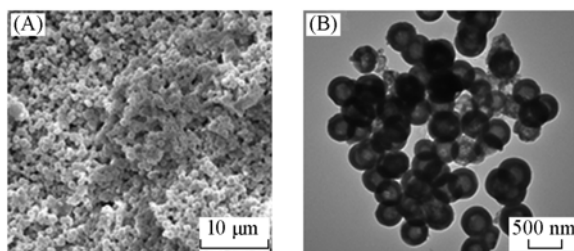


Fig. 2 SEM(A) and TEM(B) images of hollow nanospheres from 8 mol/L KOH solution

碱度也是合成锆酸钡中空纳米球的重要影响因素, 图 3 表明, 当 $[\text{OH}^-] < 4 \text{ mol/L}$ 时, 得到的几乎都是微米级的实心立方颗粒, 当 $[\text{OH}^-] > 8 \text{ mol/L}$ 时, 得到的产物都是中空纳米球, 而且随着碱度的增大, 粒径减小, 球壁变薄, 而且球体开口数量增大, 当 $[\text{OH}^-] > 20 \text{ mol/L}$ 时, 产物大小与壁厚度基本不再变化, 中空球小于 100 nm .

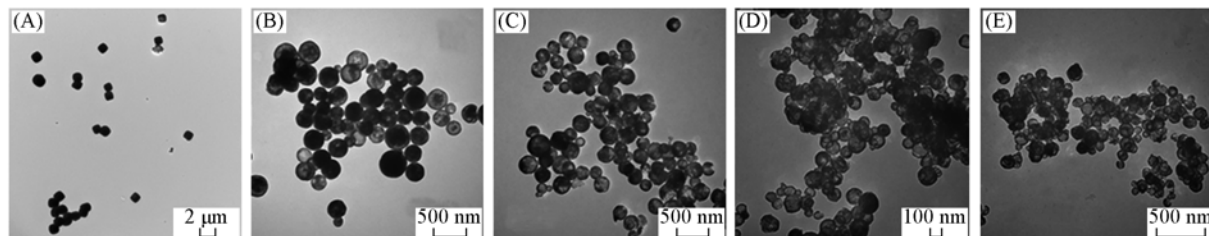


Fig. 3 TEM images of polymer/ BaZrO_3 synthesized with different concentrations of $[\text{OH}^-]$

$[\text{OH}^-]/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$: (A) 4; (B) 12; (C) 16; (D) 20; (E) 22.

热重分析结果还表明, 虽然不同碱度下得到的产物都含有聚合物, 但随着碱度的增大, 中空纳米球中的聚合物含量(质量分数)大幅度降低, 由 $[\text{OH}^-]$ 为 8 mol/L 时的 33% 减少至 16 mol/L 时的 6% 左右, 这可能是由于球体开口数量增大, 球体内覆盖的水和聚合物在洗涤和干燥过程中脱出所致, 而高碱度下产物中的水和聚合物则是通过配位和氢键等作用吸附在壳层上的. 初步认为, 在浓碱条件下, 体系中的成核数大大增加, 反应形成微小的 BaZrO_3 纳米颗粒, 聚合物 PVA 和 PAA 通过羟基和羧基的

配位作用包覆在颗粒表面,一方面抑制了颗粒的进一步生长,另一方面,在两亲聚合物 PVA 的羟基和 PAA 的羧基的自组装作用下,锆酸钡纳米颗粒组装形成中空纳米球.至于碱度增大使球体尺度减小的原因还有待进一步研究.

参 考 文 献

- [1] Dai Z. H. , Zhang J. , Bao J. C. , *et al.* . J. Mater. Chem. [J] , 2007 , **17** : 1087—1093
- [2] Ding Y. , Hu Y. , Zhang L. Y. , *et al.* . Biomacromolecules [J] , 2006 , **7** : 1766—1772
- [3] Chen G. , Xia D. G. , Nie Z. R. , *et al.* . Chem. Mater. [J] , 2007 , **19** : 1840—1844
- [4] Sun X. M. , Li Y. D. . Angew. Chem. Int. Ed. [J] , 2004 , **43** : 3827—3831
- [5] Li Y. Z. , Kunitake T. , Fujikawa S. . J. Phys. Chem. B [J] , 2006 , **110** : 13000—13004
- [6] CHAO Zi-Sheng(晁自胜) , LIN Hai-Qiang(林海强) , CHEN Guo-Zhou(陈国周) , *et al.* . Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J] , 2001 , **22** (1) : 10—15
- [7] ZHANG Ming(张明) , GAO Ge(高歌) , ZHAO Da-Cheng(赵大成) , *et al.* . Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J] , 2004 , **25** (12) : 2122—2124
- [8] JIANG Yan-Qiu(姜艳秋) , LIU Yan-Hua(刘艳华) , ZHAO Xu(赵旭) , *et al.* . Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J] , 2005 , **26** (11) : 1018—1020
- [9] Han J. , Song G. P. , Guo R. . Chem. Mater. [J] , 2007 , **19** : 973—975
- [10] Zhou H. , Fan T. X. , Zhang D. , *et al.* . Chem. Mater. [J] , 2007 , **19** : 2144—2146
- [11] Arul Dhas N. , Suslick K. S. . J. Am. Chem. Soc. [J] , 2005 , **127** : 2368—2369
- [12] GAN Zhi-Ping(甘志平) , GUAN Jian-Guo(官建国) . Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J] , 2005 , **26** (11) : 1986—1989
- [13] Ren P. , Guan J. G. , Cheng X. D. . Mater. Chem. Phys. [J] , 2006 , **98** : 90—94
- [14] Lu Z. G. , Tang Y. G. , Chen L. M. , *et al.* . J. Cryst. Growth. [J] , 2004 , **266** : 539—544

Hydrothermal Synthesis of Polymer/BaZrO₃ Hybrid Hollow Nanospheres

DONG Zheng-Hong , ZHAO Yong-Nan* , YU Jian-Guo , ZHOU Pei , SU Hao , PANG Sha
(Institute of Nanostructured Materials, Tianjin Key Laboratory of Fiber Modification and Functional Fiber,
Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300160, China)

Abstract Hybrid polymer/BaZrO₃ hollow nanospheres were successfully synthesized *via* a simple polymer assisted hydrothermal route. Polymer additives play a key role on the formation of hollow nanospheres. The samples prepared in the absence of polymers are microcubes. The basicity also plays an important role on the formation of hollow nanospheres. In low [OH⁻] concentration medium, the products are microcubes. Hollow spheres formed when the [OH⁻] is larger than 4 mol/L. Pure hollow spheres could be formed with the [OH⁻] over 8 mol/L. IR and TG data indicate the hybrid feature of the products. The polymer content(mass fraction) declined from 33% to 6% by adjusting the basicity from 8 to 16 mol/L. The diameters of nanospheres are tunable in the range of 300—100 nm *via* increasing the basicity.

Keywords Hydrothermal synthesis; BaZrO₃; Hollow nanosphere; Hybrid material

(Ed. : M, G)