

共溶剂对 ZnO 多孔纳米块体孔径均匀性的影响

李梅¹, 孙海燕^{1,2}, 刘秀琳³, 徐红燕¹, 王成建², 崔得良¹, 蒋民华¹

(1. 山东大学晶体材料国家重点实验室, 2. 山东大学物理与微电子学院, 济南 250100;

3. 中国民航学院理学院, 天津 300300)

摘要 以十二烷基硫酸钠(SDS)的水溶液为造孔剂, 用溶剂热压方法制备了大孔径的 ZnO 多孔纳米块体, 并进一步考察了添加聚乙二醇 400(PEG-400)对样品中孔道的影响. 实验发现, 向十二烷基硫酸钠(SDS)的水溶液中加入聚乙二醇 400 组成共溶剂后, 制备的 ZnO 多孔纳米块体的孔径大幅度减小, 比表面积和孔隙率也明显降低, 但孔径的均匀性显著提高.

关键词 ZnO 纳米颗粒; 多孔纳米块体; 溶剂热压方法; 共溶剂

中图分类号 O614.24⁺¹ **文献标识码** A **文章编号** 0251-0790(2006)03-0414-05

自从 1992 年成功地合成出多孔分子筛 MCM-41 以来, 有关多孔材料的制备方法研究逐渐成为人们关注的焦点^[1~4]. 在制备介孔材料的各种方法中, 最常用的是模板诱导成孔方法. 通过采用这种方法, 孔径为几纳米至十几纳米的介孔材料已被制备出来^[5~9]. 但制备的介孔材料大多是为粉体, 而且孔径可调范围很小, 后处理工艺复杂, 难以回收和再利用. 如果能将多孔材料制成具有一定力学强度的宏观块体, 则能够大大简化后处理程序, 降低其使用成本并消除粉体材料所带来的二次污染问题.

与通常的介孔材料相比, 多孔纳米块体的孔道壁由纳米颗粒构成, 具有很好的强度和韧性; 孔道表面则由纳米颗粒的表面形成, 具有很高的反应和催化活性. 另外, 孔道尺寸在几纳米到几百纳米范围内可调. 最重要的是, 多孔纳米块体是宏观的块体材料, 在研制微腔光电子器件及其阵列方面具有通常的介孔材料无法比拟的优势. 为了制备这种材料, 我们发展了新的溶剂热压方法, 即在纳米粉体中加入一定量的溶剂, 混合均匀后在一定的压力下进行热压, 使溶剂以可控的方式气化逸出, 从而得到多孔纳米块体. 我们利用这种方法已经成功地制备出包括 ZnO, TiO₂ 和 ZrO₂ 等多种多孔纳米块体, 并将它们应用于催化剂和传感器件的研制等领域^[10~12].

在制备多孔纳米块体过程中, 控制孔道形状和孔径均匀性是需要解决的关键问题. 因此, 我们在成功地制备孔径比较均匀的 ZnO 多孔纳米块体基础上, 研究了添加剂对 ZnO 多孔纳米块体主要性能的影响, 并发现了一些基本规律. 本文主要报道在去离子水中添加聚乙二醇 400 组成共溶剂后, ZnO 多孔纳米块体的孔径和孔容的变化情况, 并对出现这种变化的原因进行了分析.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

纳米 ZnO 粉体[粒径 50~60 nm, 比表面积(50±10) m²/g, 舟山明日纳米材料有限公司生产]、十二烷基硫酸钠(SDS, 化学纯)、聚乙二醇 400(PEG-400, 化学纯)和去离子水.

样品的外观用普通数码相机拍照, 样品的内部形貌用 JSM-6700F 型场发射扫描电子显微镜观察, 测试时加速电压为 5 kV, 最大放大倍数 20 万倍; 多孔纳米块体的孔径分布在美国 Quantachrome Pore Master-60 型压汞仪上测定, 测试温度为 20 °C; 样品的物相分析用理学 D/max-γA 型 X 射线衍射仪测

收稿日期: 2005-05-19.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 50272036, 20473048 和 90206042)、教育部科学技术研究重大项目、重点项目以及博士学科点基金的资助.

联系人简介: 崔得良(1965 年出生), 男, 博士, 教授, 博士生导师. 主要从事多孔纳米材料研究. E-mail: cuidl@sdu.edu.cn

定, X 射线功率为 5 kW, Cu $K\alpha$ 辐射($\lambda = 0.15418$ nm), 扫描速度 $4^\circ/\text{min}$; 样品用 Nicolet NEXUS-670 傅里叶变换红外光谱仪测试, 光谱分辨率为 4.00 cm^{-1} .

1.2 实验过程

在盛有 8 mL 去离子水的研钵中加入 0.20 g SDS, 快速搅拌使其溶解, 然后加入 3.0 g 氧化锌纳米粉, 充分搅拌后得到糊状样品. 将该样品超声分散 6 h 后转移到溶剂热压釜中, 在釜两端施加 62.5 MPa 的恒定压力, 再以 $0.5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度升温至 180°C 恒温 20 h. 待热压釜的温度降至室温后得到 ZnO 多孔纳米块体样品, 标记为 S-1.

在两个研钵中分别加入 6 mL 和 5 mL 去离子水, 并加入 0.20 g SDS, 充分搅拌使之溶解后, 再分别向两个研钵中加入 2 mL 和 3 mL PEG-400, 充分搅拌混合均匀. 然后向这两个研钵中分别加入 3.0 g 氧化锌纳米粉, 充分搅拌后得到糊状样品. 将这两份糊状样品分别超声分散 6 h 后转移到两个溶剂热压釜中, 升温过程以及样品上施加的压力与 S-1 相同, 这两个样品分别标记为 S-2 和 S-3.

2 结果与讨论

2.1 ZnO 多孔纳米块体的形貌

图 1(A) 给出了 ZnO 多孔纳米块体 S-2 的外形照片. 由图 1(A) 可见, 样品表面光滑, 边缘略有磨损, 它是类似于陶瓷体的一种固体材料. 作为直观的定性测试手段, 样品的扫描电镜照片可以给出诸如样品中颗粒大小、聚集形态以及孔径方面的信息. 图 1(B~D) 是 3 个样品的场发射扫描电镜照片, 可以看出, 材料内部有许多大小不一的孔洞, 这一结构特点使其既具有陶瓷体的致密块体结构, 又具有介孔材料多孔的特点. 但是由于制备方法的不同, 这种多孔纳米块体的孔径要比介孔材料的孔道直径大得多, 并且孔道排列没有明显的规律性.

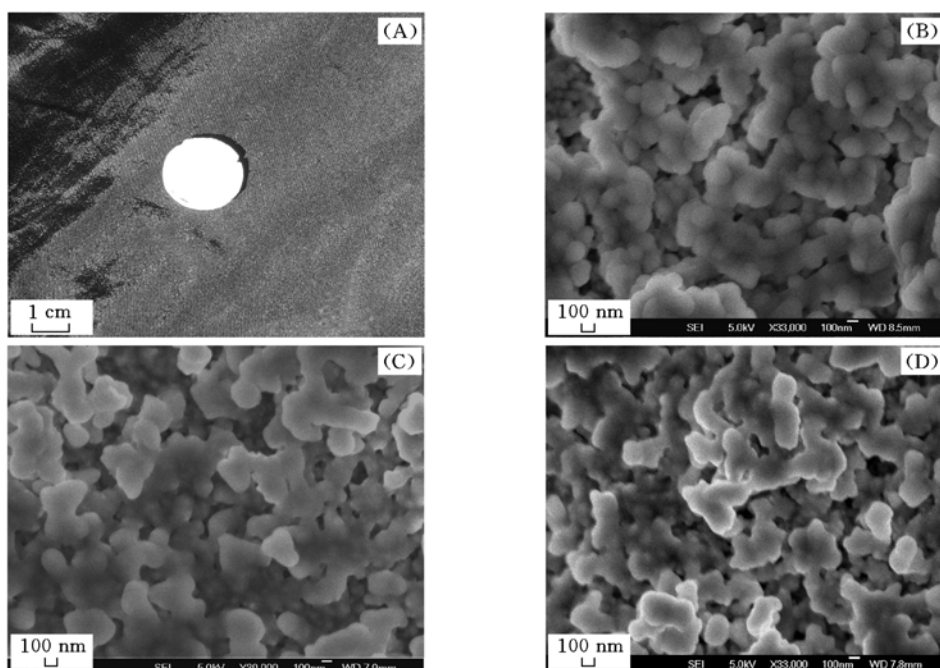


Fig. 1 Appearance photo(A) and SEM images(B, C and D) of ZnO bulk porous nanosolids

(A) S-2; (B) S-1 ($\times 33\ 000$); (C) S-2 ($\times 30\ 000$); (D) S-3 ($\times 33\ 000$).

从图 1(B) 可以看出, 当用 SDS 的水溶液作造孔剂时, ZnO 纳米颗粒基本上保持球形形貌, 颗粒之间的相互联结相对较少, 表明在这种条件下 ZnO 纳米颗粒的溶解度较低, 难于大幅度地进行溶解-再分布-重新析出过程. 相比之下, 在 SDS 的水溶液中加入适量 PEG-400 组成共溶剂后, ZnO 纳米颗粒的形貌发生了较大变化: 颗粒之间相互联结点增多, 同时有部分颗粒已经不再呈球形, 这种情况在 PEG 用量较大的样品 S-3 中更加明显. 出现这种现象的原因在于, PEG 浓度的增加提高了 ZnO 纳米颗粒的溶解度, 使得较多的 ZnO 纳米颗粒表面经历了溶解-再分布-重析出过程^[10], 重析出时部分 ZnO 纳米颗

粒相互联结在一起,形成了片状的 ZnO 纳米颗粒聚集体,由于这些聚集体是由 ZnO 纳米颗粒聚集成,颗粒并没有明显的长大,所以仍然保留了 ZnO 纳米颗粒的活性.通常,当纳米颗粒在溶剂中的溶解度提高时,用溶剂热压方法制备的多孔纳米块体的比表面积和孔容都会相应地降低,孔径也会随之趋向于均一化.这个结论可以从后面的孔径分布测试结果得到直接验证.

2.2 ZnO 多孔纳米块体的孔径分布

在 SDS 水溶液中加入 PEG-400 后,溶剂的组分发生了改变,这势必会对 ZnO 多孔纳米块体的孔道性质产生较大影响.表 1 列出了 PEG-400 含量变化(溶剂的总体积不变)时 ZnO 多孔纳米块体的主孔径、比表面积和孔隙率的变化情况.

Table 1 Influence of PEG-400 on the properties of bulk ZnO porous nanosolids

Sample	V(H ₂ O)/mL	V(PEG-400)/mL	Main pore diameter/nm	Specific surface area/(m ² · g ⁻¹)	Porosity(%)
S-1	8	0	50—200	12.98	51.05
S-2	6	2	20—62	9.60	29.96
S-3	5	3	32—50	7.97	28.60

从表 1 可以看出,在溶剂中加入 PEG-400 后,得到的 ZnO 多孔纳米块体的孔径明显减小,相应地比表面积和孔隙率也显著降低.另一方面,通过对比可以发现,在加入 PEG-400 以前,ZnO 多孔纳米块体 S-1 的孔径分布范围较宽(在 50 ~ 200 nm 之间),比表面积和孔隙率分别为 12.98 m²/g 和 51.05%.而在加入 2 mL PEG-400 组成共溶剂后,样品 S-2 的主孔径降低到 20 ~ 62 nm 之间,比表面积和孔隙率也相应地降低到 9.60 m²/g 和 29.96%.继续增加 PEG-400 的用量,得到的样品 S-3 的主孔径进一步减小到 32 ~ 50 nm 范围内,而且孔径分布范围更窄,即孔径的均匀性大大改善.

出现这一现象的可能原因是:当把 0.20 g SDS 加入到 8 mL 去离子水中时,SDS 的浓度已经达到临界胶束浓度的 10 倍,这些 SDS 在水溶液中主要以胶束状态存在.在溶剂热压过程中,水在一定温度下以微气泡形式从固体样品中逸出,SDS 则主要是以胶束形式随水被排出固体样品.由于这些气泡的大小不很均匀,再加上水和 SDS 胶束的性质之间具有较大差异,使 ZnO 多孔纳米块体的孔道均匀性受到一定影响.另外,SDS 的水溶液在溶剂热压条件下对 ZnO 纳米颗粒的溶解能力不强,致使颗粒之间的孔隙很难被重新析出的 ZnO 填充和堵塞,这种情况使 ZnO 多孔纳米块体的主孔径较大.

在 SDS 的水溶液中加入 PEG-400 组成共溶剂后,由于它们与水分子之间存在较强的氢键作用力,PEG-400 分子会均匀地分散到去离子水中使溶液粘度变大.在这种情况下,由 SDS 分子形成的带负电的胶束簇体积减小,而且由于胶束簇之间存在排斥力,使得这些胶束簇分散地吸附在 PEG-400 分子长链上^[13].因此,与未加 PEG-400 的情况相比,此时不仅 SDS 形成的胶束簇变小,而且水、SDS 胶束簇以及 PEG-400 分子之间具有更强的协同性.这无疑会使样品的主孔径减小,同时使孔径分布更趋于均一化.另外,由于共溶剂的粘度增大、沸点升高,形成的孔道的数量有所降低,比表面积和孔隙率也随之降低.

为了更清楚地说明 PEG-400 的加入对 ZnO 多孔纳米块体孔径分布的影响,图 2 给出了上述 3 个样品的孔径分布图.从图 2 可见,样品 S-1 的孔径主要分布在 50 ~ 200 nm 之间,孔径较大且分布范围较

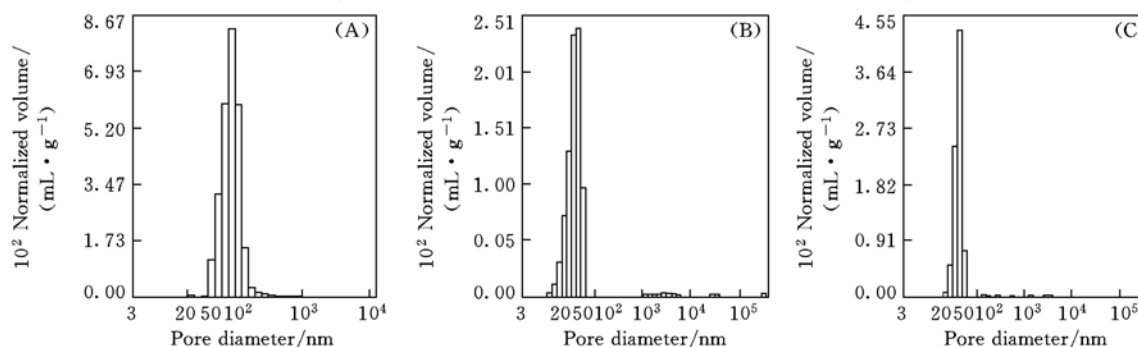


Fig. 2 Pore diameter distributions of ZnO bulk porous nanosolids

(A) S-1; (B) S-2; (C) S-3.

宽. 加入 2 mL PEG-400 组成共溶剂后, ZnO 多孔纳米块体 S-2 的孔径大大减小, 孔径分布在 20 ~ 62 nm 范围内. 把 PEG-400 的用量增加到 3 mL 后, 样品 S-3 的孔径进一步减小, 孔径分布范围随之缩小到 32 ~ 50 nm 范围内. 这一测试结果从定量角度支持了前面得到的结论.

2.3 ZnO 多孔纳米块体的物相分析

在利用 ZnO 纳米颗粒制备多孔纳米块体时, 要尽可能地保留 ZnO 纳米颗粒的特性, 包括比表面积、物相结构及粒度等等. 其中, 比表面积的变化可以从多孔纳米块体的比表面积以及孔隙率等参数直接或间接地反映出来(已有的实验结果表明, 溶剂对 ZnO 纳米颗粒的溶解能力越强, 制成多孔纳米块体后比表面积下降的幅度越大), 而物相结构和粒度变化则可以利用 X 射线衍射方法进行分析. 图 3 中给出了 ZnO 纳米粉和 ZnO 多孔纳米块体 S-1 和 S-3 的 XRD 谱图. 比较图 3 中的 3 条谱线可以发现, 它们的峰位、相对强度和半高宽都没有发生明显变化. 表明 ZnO 纳米颗粒经历溶剂热压过程制备成多孔纳米块体后, 既没有发生物相变化, 也没有明显长大过程和择优取向生长, 比较好地保留了 ZnO 纳米颗粒的主要特性.

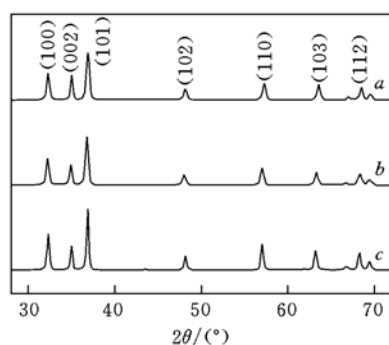


Fig. 3 XRD Patterns of ZnO nanoparticles and bulk porous nanosolids
a. ZnO nanoparticles; b. S-1; c. S-3.

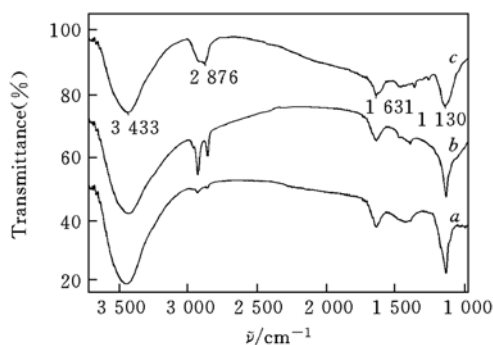


Fig. 4 IR Spectra of ZnO nanoparticles and bulk porous nanosolids
a. ZnO nanoparticles; b. S-1; c. S-3.

2.4 ZnO 多孔纳米块体的红外吸收光谱

在制备多孔纳米块体样品时, 另外一个关键指标是溶剂在样品中的残留情况. 鉴于红外光谱可以很灵敏地监测孔道中的有机残留物, 测试了 ZnO 纳米颗粒(原料)、样品 S-1 和 S-3 的红外吸收光谱(图 4). 图 4 中位于 1 631 和 3 433 cm^{-1} 处的吸收峰是由样品中微量的吸附水引起的, 1 130 cm^{-1} 附近的吸收峰则可以归属为 ZnO 纳米颗粒本身的固有吸收. 图 4 谱线 a 中在 2 876 cm^{-1} 附近出现了很弱的一 CH_3 和一 CH_2 的伸缩振动吸收峰, 它们是由 ZnO 纳米颗粒制备过程中残留的微量有机前驱体引起的. 相比之下, 在样品 S-1 和 S-3 对应的吸收谱线 b 和 c 中, 不仅位于 2 876 cm^{-1} 附近的一 CH_3 和一 CH_2 的伸缩振动吸收峰明显增强, 而且在 1 130 ~ 1 631 cm^{-1} 之间出现了几个弱的吸收峰. 这些结果表明, 在溶剂热压过程中有少量 SDS 和 PEG-400 残留在样品中. 当然, 类似于介孔材料的制备过程, 这些残留物也可通过加热过程除掉.

3 结 论

鉴于多孔纳米块体具有很多独特的优点和很高的应用价值, 我们发展了溶剂热压方法, 并制备了多种多孔纳米块体样品. 研究发现, 不仅热压温度、压力、溶剂用量等因素影响着多孔纳米块体的性能, 溶剂的种类和组分同样有着重要的影响. 作为系统探索的一部分, 本文就溶剂的种类和组分对 ZnO 多孔纳米块体性能的影响进行了研究. 该研究结果对实现多孔纳米块体性能的可控制备具有积极的作用.

感谢尉吉勇博士对本文进行了仔细修改并提出了很多有益的建议, 感谢孟宪平研究员在实验方案制定和结果分析方面给予的热心帮助.

参 考 文 献

- [1] Kresge C. T. , Leonowicz M. E. , Roth W. J. *et al.*. *Nature*[J], 1992, **359**: 710—712
- [2] Beck J. S. , Vartuli J. C. , Roth W. J. *et al.*. *J. Am. Chem. Soc.* [J], 1992, **114**: 10834—10843
- [3] Brinker C. J. . *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* [J], 1996, **1**: 798—805
- [4] CONG Hai-Lin(丛海林), CAO Wei-Xiao(曹维孝). *Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)* [J], 2005, **26**(3): 535—539
- [5] Huo Q. , Margolese D. I. , Stucky G. D. . *Chem. Mater.* [J], 1996, **8**(5): 1147—1160
- [6] Raman N. K. , Anderson M. T. , Brinker C. J. . *Chem. Mater.* [J], 1996, **8**: 1682—1701
- [7] Grosso D. , Soler-Illia G. J. , Babonneau F. *et al.*. *Adv. Mater.* [J], 2001, **13**(14): 1085
- [8] Kim W. J. , Yang S. M. . *Chem. Mater.* [J], 2000, **12**: 3227—3235
- [9] Liu X. B. , Chang F. X. , Xu L. *et al.*. *Microporous Mesoporous Mater.* [J], 2005, **79**: 269—273
- [10] Liu X. L. , Xu H. Y. , Yu L. L. *et al.*. *Chinese Science Bulletin*[J], 2005, **50**(7): 612—617
- [11] Xu H. Y. , Liu X. L. , Li M. *et al.*. *Mater. Lett.* [J], 2005, **59**: 1962—1966
- [12] Xu H. Y. , Liu X. L. , Cui D. L. *et al.*. *Sensors & Actuators B*[J], 2005: (pressed online)
- [13] Zeng X. , Osseo-Asare K. . *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*[J], 2003, **226**: 45—54

Effects of Co-solvent on the Uniformity of Pore Size of ZnO Bulk Porous Nanosolids

LI Mei¹, SUN Hai-Yan^{1,2}, LIU Xiu-Lin¹, XU Hong-Yan¹, WANG Cheng-Jian²,
CUI De-Liang^{1*}, JIANG Min-Hua¹

- (1. *State Key Lab of Crystal Materials Shandong University, Jinan 250100, China*;
2. *School of Physics & Microelectronics, Shandong University, Jinan 250100, China*;
3. *College of Science, Civil Aviation University of China, Tianjin 300300, China*)

Abstract Using sodium dodecylsulfate solution(SDS) as the pore-forming agent and ZnO nanoparticles as the starting material, ZnO porous bulk solid was successfully prepared by a novel solvothermal hot press method. Furthermore, the effects of the addition of polyethylene glycol 400(PEG-400) into the solvent were also investigated. It was found that, the pore diameter of the ZnO porous bulk solids largely decreased when PEG-400 was added into the solvent. Besides, the specific surface area and porosity also decrease correspondingly. On the other hand, the uniformity of the channel diameter of ZnO bulk porous nanosolids was greatly improved.

Keywords ZnO nanoparticle; ZnO bulk porous nanosolid; Solvothermal hot press; Co-solvent

(Ed.: M, G)