

钙掺杂介孔氧化锆的合成及其表征

孙婧婧 李思维 冯祖德*

(厦门大学材料学院, 厦门 361005)

摘要: 室温下 $1.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸铵溶液体系中, 以阳离子型表面活性剂十六烷基三甲基溴化胺为模板, 四水硫酸锆为无机前驱体, 按照配位体辅助模板机理合成介孔氧化锆前驱体。通过液相后移植工艺实现了钙对氧化锆的掺杂改性。借助 XRD、TEM、UV-Vis、XPS、 N_2 吸-脱附及室温荧光光谱(RTFL)等方法对样品进行了表征分析。研究表明, 钙离子进入氧化锆骨架结构中, 掺杂改性后的氧化锆具有很强的荧光特性, 其孔径尺寸在 2.2 nm 左右。

关键词: 介孔氧化锆; 钙掺杂; 配位体辅助模板

中图分类号: O643; O614.23+1; O614.41+2 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2009)03-0480-05

Synthesis and Characterization of Calcium Doped Mesoporous Zirconia

SUN Jing-Jing LI Si-Wei FENG Zu-De*

(School of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005)

Abstract: Mesoporous zirconia materials were prepared under room temperature in $1.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ aqueous solution by the surfactant-assisted route, using a cationic surfactant(cetyltrimethyl-ammonium bromide, CTAB) as the template and $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ as the precursor. The calcium was incorporated by grafting method. XRD, TEM, UV-Vis spectroscopy, XPS, Nitrogen adsorption and Room temperature fluorescence spectroscopy (RTFL) were adopted to characterize the microstructure and properties of the synthesized materials. Results showed that a small amount of calcium had been incorporated into the framework of zirconia, and the powder exhibited strong fluorescence character and maintained mesoporous structure with an average pore size of 2.2 nm.

Key words: mesoporous zirconia; calcium doping; surfactant-assisted route

0 引 言

有序介孔氧化锆是继新型分子筛 MCM-41 之后又一研究热点^[1,2]。介孔氧化锆由于同时具有酸性和碱性表面活性中心以及良好的离子交换性能, 可以作为重要的催化剂及优良的催化剂载体材料^[3-6]。近年来, 对介孔氧化锆材料的掺杂改性、负载组装等受到越来越广泛的关注^[7-9]。Zhao 等^[8]报道了用阳离子表面活性剂合成铝掺杂介孔氧化锆。Mamak 等^[10]通过一种新的方法合成钇掺杂介孔氧化锆。Ma

等^[11]报道了用阳离子表面活性剂合成锡掺杂介孔氧化锆。Chen 等^[12]报道了用阳离子表面活性剂, 根据配位体辅助模板机理合成钛掺杂介孔氧化锆。然而, 制备钙掺杂介孔氧化锆的研究目前尚未见诸报道。含适量氧化钙添加剂的氧化锆材料中会产生一定数量的氧离子空穴, 既具有较高的离子导电性, 又具有一定的热稳定性和化学稳定性^[13], 可作为固体电解质广泛地应用于燃料电池、氧传感器、氧泵等领域中^[14]。同时, 这些人工合成的纳米材料由于量子尺寸效应以及显著的空间限制作用, 显示出许

收稿日期: 2008-10-07。收修改稿日期: 2008-12-18。

福建省纳米重大专项(批准号: 2005HZ01-3)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: zdfeng@xmu.edu.cn

第一作者: 孙婧婧, 女, 25 岁, 硕士研究生; 研究方向: 生物医学材料。

多不同于天然块体材料的新颖的光学特性,从而在纳米尺寸的光电器件、化学传感器材料、非线性光学材料等领域具有优良的应用前景。钙稳定氧化锆粉体价格低廉,用于工业化生产粉体材料具有很大的优势。

本工作在成功制备有序介孔氧化锆的基础上,采用液相后移植工艺,将钙元素引入到介孔氧化锆基体材料中,合成出钙掺杂介孔氧化锆,并对其微观结构与荧光性质进行了表征探讨。

1 实验部分

1.1 合成

将四水硫酸锆($Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$)与十六烷基三甲基溴化胺(CTAB)按 1:0.3 的物质的量比溶于 240 mL、 $1.5 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ 的 $(NH_4)_2SO_4$ 水溶液中。混合液室温陈化 24 h 后,在 $110 \text{ }^\circ\text{C}$ 下水热处理 24 h,洗涤、过滤、干燥制得介孔氧化锆前驱体粉末,记为 PZ。

钙的液相后移植:取 2 g 上述介孔氧化锆前驱体粉置于 $0.25 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ 的磷酸溶液中进行后处理改性,同时逐滴加入 $1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ 的硝酸钙溶液,持续搅拌 3 h,水洗、过滤、干燥,最后经 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 6 h 制得钙掺杂介孔氧化锆粉末,记为 Ca/PZ。

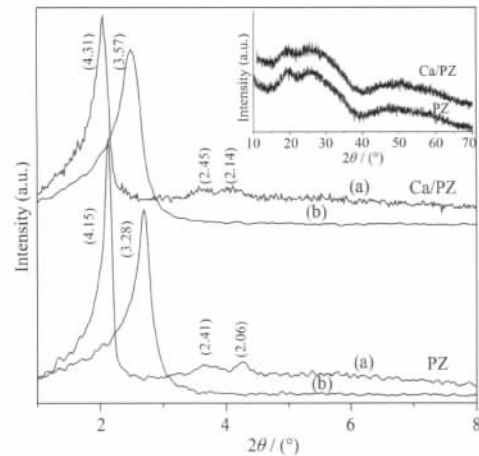
1.2 表征

介孔材料的结构特征用荷兰 Panalytical X'pert PRO 型粉末 X 射线衍射仪分析;扫描模式:低角 X 射线衍射模式;主要测试条件:电压 40 kV, 电流 30 mA, Cu 靶 $K\alpha$ 辐射源, $\lambda=0.1541874 \text{ nm}$, 滤光片:Nickel(Ni), 0.020 mm , 步长 $0.016^\circ(2\theta)$, 扫描范围 $0.5^\circ \sim 8^\circ(2\theta)$ 。广角 XRD 采用 X'Celerator RTMS 超能探测器(120 个点阵列式扫描),低角 XRD 采用平行光探测器。高分辨透射电镜照片 TEM 及 EDS 由日本 JEOL JEM-2100 型透射电镜拍摄及分析(加速电压 200 kV)。 N_2 吸-脱附等温线及比表面积大小由美国 Micromeritics Tristar3000 型比表面仪分析。紫外-可见吸收光谱(UV-Vis)由美国 Varian Cary 5000 型近红外-紫外-可见分光光度计分析,分析范围:固体紫外漫反射(扫描范围 190~600 nm)。X 射线光电子能谱(XPS)由英国 VG Escalab MK 型光电子能谱仪分析,以 Mg $K\alpha(h\nu=1253.6 \text{ eV})$ 为激发源,加速电压为 11 kV,发射电流为 20 mA,以样品表面污染碳的 $C1s$ 结合能(284.7 eV)作能量内标。荧光发射谱由日本 Hitachi F4500 荧光分光光度计分析,在室温下测试,以氙灯为激发光源。

2 结果与讨论

2.1 微结构表征

图 1 为钙掺杂试样(Ca/PZ)与未掺杂试样(PZ)煅烧前(a)后(b)的 XRD 图。图中 $2^\circ \sim 3^\circ$ 间对应(100)晶面的强衍射峰是表明孔道结构存在的特征峰,而 4° 附近的两个小峰则是衡量孔结构有序度的标志之一^[7]。



The inset shows wide angle XRD patterns of the calcined sample

图 1 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧前(a)后(b)钙掺杂试样的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of prepared Calcium-doped samples before (a) and after (b) calcination.

由图可见,相比未掺杂试样 PZ, Ca/PZ 试样的衍射峰整体向低角度偏移,可知钙掺杂后试样 d 值变大,这是由于 Ca^{2+} 的半径(0.099 nm)要大于 Zr^{4+} (0.08 nm),当 Ca^{2+} 取代 Zr^{4+} 后,骨架结构扩张从而导致 d 值变大。而对于 Ca/PZ 试样,经 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧后(100)衍射峰向高角度偏移,说明煅烧后试样的骨架结构存在明显的收缩。然而,(100)衍射峰仍然存在,其介孔孔道仍能保持较高的长程有序性。广角($10^\circ \sim 70^\circ$)非晶峰说明钙的掺杂并未改变介孔氧化锆骨架的无定形状态^[15]。此外,并未观测到氧化钙析出现象,说明掺入的钙已有可能进入氧化锆骨架。

图 2 为 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧后试样经钙掺杂前后的高分辨透射电镜图片,从电镜图片中可以清晰地看出钙掺杂后并未影响其孔道结构的有序性,经钙掺杂后孔径略有增大。对应的 EDS 如图 3 所示,根据图谱可得钙含量在 $5\text{mol}\% \sim 6\text{mol}\%$ 。

由样品的 N_2 吸附-脱附等温线(图 4)可以看出,2 条曲线均为朗格缪尔型吸附等温线,其在较低的压力($P/P_0 < 0.2$)下吸附量发生突跳,并在随后出现吸附饱和现象,这说明合成材料为典型微孔-介孔结构的材料^[7]。BET 结果显示 PZ 和 Ca/PZ 试样比表面

积分别为 300 和 322 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 经钙掺杂后其比表面积略有增大。由 DFT(Density Functional Theory)模型计算孔径分布结果及 TEM 照片可知 Ca/PZ 试样的平均孔径为 2.2 nm。但由于合成样品的热稳定性原因,在

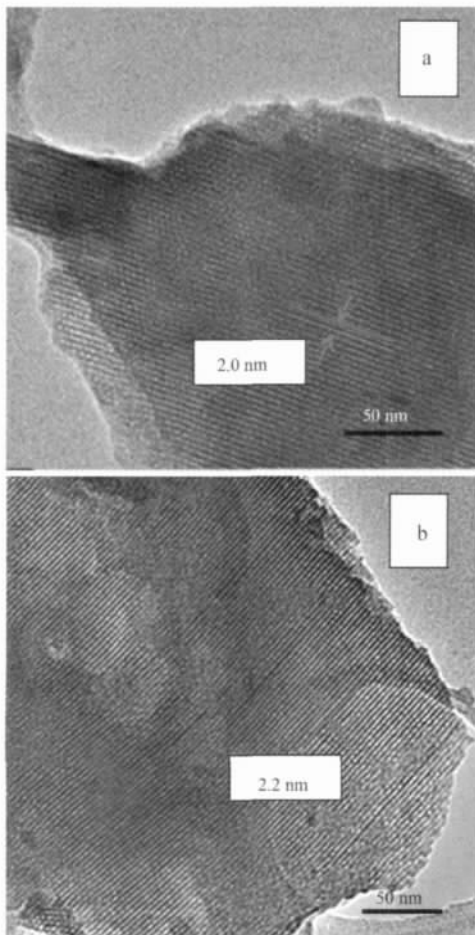


图 2 500 °C 煅烧后(a)氧化锆试样和(b)钙掺杂氧化锆试样的透射电镜照片

Fig.2 TEM images of sample(a) PZ and (b) Ca/PZ after 500°C calcination

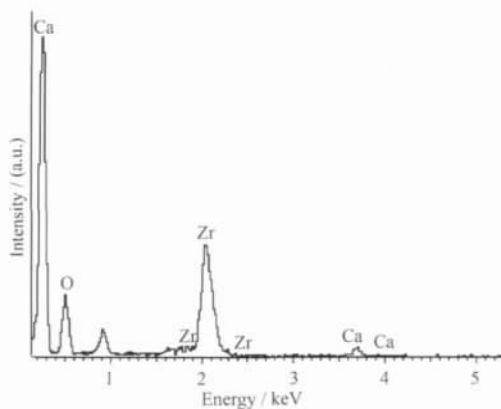
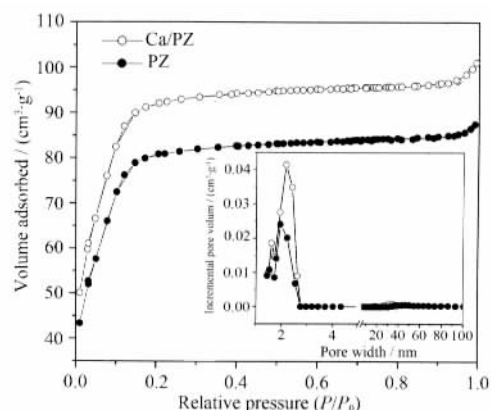


图 3 对应图 2 区域的 EDS 能谱

Fig.3 Corresponding EDS spectrum for Fig.2



The inset shows DFT pore size distribution of samples

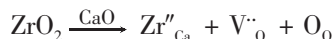
图 4 样品经 500 °C 煅烧后的 N_2 吸附-脱附曲线

Fig.4 Nitrogen absorption isotherms for the samples after calcination at 500 °C

电镜下较长时间观察,其孔结构会被高能电子束打散而在孔道结构表面形成一层无序结构的团簇。

2.2 光谱分析

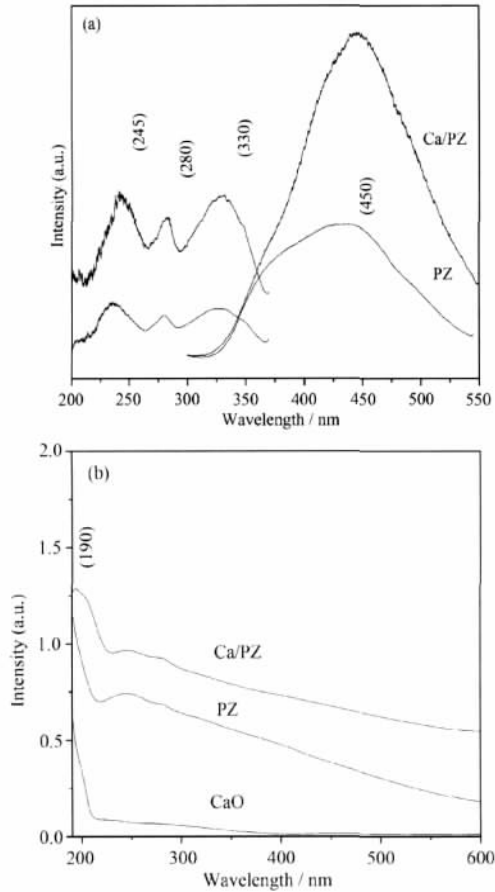
图 5(a)为钙掺杂试样在室温下的荧光图谱。其中谱线 1 对应 PZ 试样,谱线 2 对应 Ca/PZ 试样。由图可知,当试样分别在 245, 280 和 330 nm 处受到激发时,均在 450 nm 左右出现较强的荧光发射峰。比较谱线 1 和 2 可以看出,钙的掺杂导致试样的荧光强度增强,且发射峰位置发生明显的红移。介孔 ZrO_2 材料有着规则的孔径排列,形成天然的光增益通道,很大程度上消除了颗粒散射对光发散的耗散作用。发射光(主要在孔径表面区,因孔壁大多为非晶,光发射较弱)沿着有序孔径传播,相干增强,从而大大提高其发射强度;介孔 ZrO_2 光发射增强的另外一个原因可能是由于在有序孔径的表面区形成均匀的缺陷层,它们有着较强的活性和光发射^[6]。Ca/PZ 试样中由于钙取代锆位进入氧化锆骨架,如下式所示:



根据电荷平衡,将在介孔氧化锆材料基体中产生大量的氧空位缺陷,这些氧空位便可成为发光中心,从而导致试样的荧光强度增强。同时,由于 Ca^{2+} 的半径要大于 Zr^{4+} 半径,当 Ca^{2+} 替代 Zr^{4+} 后,粒子尺寸增大。根据量子尺寸效应,离子尺寸的增大将引起禁带宽度的减小以及内部带边吸收的红移^[17]。因而,掺钙试样其发射峰出现明显的红移现象,这也有力地说明钙以同晶取代方式进入氧化锆骨架结构中。

图 5(b)为钙掺杂前后试样的紫外-可见吸收光谱。通常,在紫外吸收光谱中,纳米粒子的吸收峰位

置由粒径大小决定, 而粒径的分布情况则可用谱峰的宽窄来表征。纳米粒子越小, 其紫外吸收峰位就越



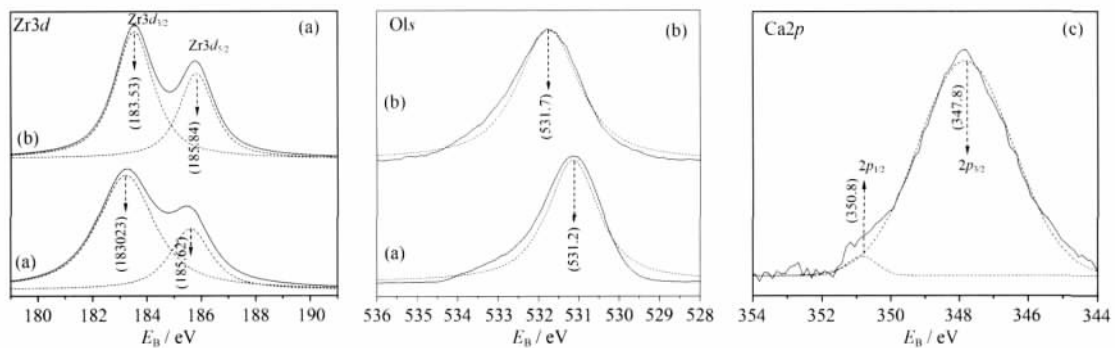
(a) Room temperature fluorescence spectra;
(b) UV-Vis Absorption Spectra

图 5 样品经 500 °C 煅烧后的光谱分析
Fig.5 Spectral analysis of the sample after calcination at 500 °C

蓝移; 粒径分布越不均匀, 其吸收峰就越宽。从图中可以看出, 与陈航榕等^[18]报道的略有不同, 本工作合成的 PZ 试样其紫外吸收峰低于 190 nm, 这是由于合成样品的粒径大小不同引起的。钙掺杂后的吸收图谱非常类似于掺杂前的介孔氧化锆吸收图谱, 并没有出现新的吸收峰, 从另一侧面表明掺杂的钙并没有以其它氧化物的形式分散在介孔材料孔道内或材料表面。但其紫外吸收峰位较掺杂前有明显的红移, 这是由于钙离子取代锆离子所引起的, 此现象进一步验证了钙已掺入氧化锆骨架结构中。

2.3 XPS 分析

图 6 为试样掺钙前后的光电子能谱。其中, (a) 为 PZ 试样, (b) 为 Ca/PZ 试样。由 Zr3d 图可以看出, Zr3d 中 Zr3d_{5/2} 的峰归属于氧化锆的 Zr3d_{5/2} 峰, 其电子结合能为 183.23 eV。而掺杂试样 Ca/PZ 的 Zr3d_{5/2} 电子结合能明显向高 E_B 移动, 这可能是由于钙的掺杂引起了介孔氧化锆骨架中 Zr(IV) 的化学环境发生了变化, 有少量的钙掺进氧化锆骨架中。对于氧化钙样品其 O1s 的电子结合能为 531.3 eV^[19], 而 Ca/PZ 样品其 O1s 的电子结合能为 531.7 eV, 明显的向高 E_B 方向偏移。这可能是由于钙的掺入导致 Zr-O 骨架中氧的化学环境发生了变化, 进一步证实少量的钙掺进氧化锆骨架中。Ca2p 中, Ca2p_{3/2} 的电子结合能为 347.8 eV, 相对于 CaO 的结合能(347.3 eV^[11])发生了略微的偏移, 同时, 由于 Zr3p_{1/2} 的峰(约 343 eV)与 Ca2p_{3/2} 的峰(约 347 eV)比较相近, 这有可能引起比较高的噪声, 从而导致 Ca2p_{3/2} 图的谱线比较不平滑^[20]。



Zr3d: (a)PZ; (b)Ca/PZ; O1s: (a)PZ; (b)Ca/PZ

图 6 掺钙前后试样的光电子能谱

Fig.6 XPS spectra for samples before and after Ca doping

3 结 论

利用表面活性剂辅助模板及后处理工艺实现了

钙对介孔氧化锆骨架的掺杂改性:

(1) XRD, UV-Vis, RTPL, XPS 等分析结果表明钙成功地进入介孔氧化锆材料的骨架中。

(2) 掺杂改性后的介孔氧化锆试样比表面积略有增大,比表面积为 $322 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。N₂ 吸-脱附及 TEM 结果显示,合成的材料为微孔-介孔材料,孔径尺寸在 2.2 nm 左右。

(3) 室温荧光图谱显示该材料具有较强的荧光发射谱,这种荧光与钙掺杂氧化锆后产生了较多氧空位缺陷有关。

参考文献:

- [1] Larsen G, Lotero E, Nability M, et al. *J. Catal.*, **1996**,**164**: 246~248
- [2] Wong M S, Antonelli D M, Ying J Y. *Nanostruct. Mater.*, **1997**,**9**:165~168
- [3] Sachtler, Wolfgang M H. *US Patent* 5786294, **1998**.
- [4] Chen H R, Shi J L, Yan J N, et al. *Adv. Mater.*, **2003**,**15**:1078~1081
- [5] Romannikov V N, Fenelonov V B, Paukshtis E A, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **1998**,**21**:411~419
- [6] Wong M S, Ying J Y. *Chem. Mater.*, **1998**,**10**:2067~2077
- [7] Ciesla U, Schacht S, Stucky G D. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1996**,**35**:541~543
- [8] Zhao E, Hardcastle S E, Pacheco G, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **1999**,**31**:9~21
- [9] Mamak M, Coombs N, Ozin G. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, **122**:8923~8939
- [10] Mamak M, Coombs N, Ozin G. *Adv. Mater.*, **2000**,**12**:198~202
- [11] Ma H X, Kong Y, Hou W H, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2005**,**77**:241~243
- [12] Chen H R, Shi J L, Yu J, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2000**,**39**:171~176
- [13] Proffen T, Keilholz M, Neder R B, et al. *Acta Crystallographica. Section B, Structural Science*, **1996**,**52**:66~71
- [14] Pham A Q, Glass R S. *J. Electrochim. Acta*, **1998**,**43**(18): 2699~2708
- [15] Chen H R, Shi J L, Zhang W H, et al. *Chem. Mater.*, **2001**, **13**:1035~1040
- [16] YANG Xiu-Jian(杨秀健), SHI Chao-Shu(施朝淑), CHEN Yong-Hu(陈永虎), et al. *Chinese J. Lumin.(Faguang Xuebao)*, **2003**,**4**:407~411
- [17] Pan M, Liu J R, Yang P, et al. *J. Mater. Sci. Lett.*, **2001**,**20**: 1565~1567
- [18] Chen H R, Shi J L, Chen T D, et al. *Mater. Lett.*, **2002**,**54**: 200~204
- [19] Qiu X Y, Liu H W, Fang F, et al. *Appl. Phys. A*, **2005**,**81**: 1431~1434
- [20] Wagner C D, Riggs W M, Davis L E, et al. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, Physical Electronics Division*, **1995**.136