

用两性与非离子混合表面活性剂合成 ZrO_2 介孔材料

朱海涛^{*,1,2} 刘世权³ 尹衍升^{*,2}

(¹ 青岛科技大学化学与分子工程学院, 青岛 266042)

(² 山东大学工程陶瓷重点实验室, 济南 250061)

(³ 济南大学材料学院, 济南 250071)

以两性表面活性剂 CAPB(椰油酰胺丙基甜菜碱)与非离子型表面活性剂(嵌段聚合物 P123)复配的混合表面活性剂作为结构导向剂,以 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 为锆源,运用水热合成法合成了 ZrO_2 介孔材料。利用透射电镜(TEM)、 N_2 等温吸附、X 射线衍射分析(XRD)等方法,研究了反应温度、 Zr /表面活性剂的物质的量之比对合成产物结构及性能的影响。结果表明:反应温度为 40 $^\circ\text{C}$, Zr /CAPB 物质的量比为 1.0 时,可获得六方结构 ZrO_2 介孔材料;添加适量的 P123,可增大材料的孔径、比表面积和孔容。

关键词: 氧化锆 介孔材料 混合表面活性剂
分类号: O614.41+2 O611.4

0 引言

有序介孔材料是近年来迅速兴起的一类新型纳米结构材料^[1]。它是以表面活性剂为模板剂(结构导向剂),经过溶胶-凝胶、乳化或微乳化等化学过程,通过有机物和无机物的自组装形成复合前驱体,经干燥、去除模板剂后而成为孔径在 2~50 nm 之间、孔分布窄且具有规则排列的无机多孔材料^[2]。其在催化、吸附、分离及光学、电学、磁学等许多领域有广阔的应用前景,从而成为材料、化学、物理等众多学科的研究热点。

ZrO_2 是一种多功能材料,特别是在催化领域中表现出独特的催化活性和选择性。介孔 ZrO_2 具有较高的比表面积,因而被认为是最具潜力的催化剂及催化剂载体。科研人员已用不同的结构导向剂和合成方法成功制备出介孔 ZrO_2 材料。Pacheco 和 Yang 分别用阴离子和中性胺表面活性剂合成了介孔 ZrO_2 ^[3,4]。Hudson 则以阳离子表面活性剂 CTMABr(十六烷基三甲基溴化铵)合成无序介孔氧化锆^[5]。施剑林等用 CTMABr 合成有序介孔氧化锆^[6]。Kim 用两性表面活性剂 CAPB(椰油酰胺丙基甜菜碱)合成六方介孔氧化锆^[7],但材料的比表面积较小,且热稳定性差。赵军平等用非离子表面活性剂(PEO)在超临界

乙醇介质中合成晶型骨架介孔氧化锆^[8],但介孔分布仅为短程有序。目前,文献中未见采用两性与非离子混合表面活性剂合成介孔氧化锆的报道。

本文以廉价、无毒,并可生物降解的两性表面活性剂(CAPB)和嵌段聚合物 P123 组成的混合表面活性剂作为结构导向剂,以廉价的 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 为锆源,合成 ZrO_2 介孔材料。

1 实验部分

1.1 试剂

$\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, 分析纯,北京化工厂。椰油酰胺丙基甜菜碱(CAPB, 30wt%), 工业品,上海唯高日化公司。嵌段聚合物 P123($\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$), BASF(上海)公司。磷酸,分析纯,青岛江山化学试剂厂。

1.2 ZrO_2 介孔材料的制备

将 ZrOCl_2 溶于蒸馏水中形成 0.25 mol·L⁻¹ 的溶液。嵌段聚合物 P123 溶于蒸馏水配成质量分数为 10% 的溶液。把一定量的 CAPB 和 P123 的混合液缓慢滴入 30 mL 一定温度的 ZrOCl_2 溶液中,滴定完后陈化 3~5 h,然后用 0.1 mol·L⁻¹ NaOH 缓慢调节混合液的 pH 值至 5。上述过程在磁力搅拌下进行。反应物再陈化 3 h 后,转入 50 mL 高压反应釜中,在

收稿日期:2004-04-26。收修改稿日期:2004-06-23。

863 计划资助项目(No.2002AA332100),国家自然科学基金资助项目(No.50242008)。

* 通讯联系人。E-mail:htzhu1970@163.com; yin_yansheng@yahoo.com.cn; Tel:0532-4022787

第一作者:朱海涛,男,34 岁,博士研究生;研究方向:无机材料合成及制备化学。

70 °C 水热处理 48 h。然后把沉淀物抽滤干燥,用 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的磷酸处理 3 h。把沉淀分离、干燥后,放入马弗炉中在 550 °C 煅烧 6 h, 得到氧化锆介孔材料。

改变反应温度、Zr 与表面活性剂的物质的量比等参数, 研究上述条件对所制备样品结构及性能的影响, 实验条件见表 1。

1.3 测试表征

采用美国 NOVA-1000 全自动比表面/孔径分析仪测定在 -196 °C 下样品的 N_2 吸附/脱附曲线。比表面积根据 P/P_0 为 0.05~0.35 区间的数据由 BET 方程计算; 用 BJH 方法计算孔径分布; 孔容按 $P/P_0 \leq 0.95$ 时的 N_2 吸附量计算。用 X 射线衍射仪 (Rigaku, Dmax-2000) 测定孔的有序结构。用 XRD 结果所得的晶胞参数 a 和气体吸附所得的孔径大小 (D) 估算有序介孔材料的壁厚 (W)。对于六方相介孔材料, $W = a - D$, 其中 $a = 2d_{100} \cdot 3^{-1/2}$ 。用 JEM-2010 透射电镜观察样品的孔道结构。

2 结果与讨论

2.1 反应温度的影响

图 1 为反应温度为 40 °C 和 25 °C 所得样品的 N_2 等温吸附曲线, 图 2 为相应样品的孔径分布曲线 (由 BJH 方法计算)。由图 1 可见, 反应温度为 40 °C 时, 所获得样品 C1.0 的吸附/脱附曲线是典型的 IV 类曲线 (按 BDDT 分类^[9]), 并且存在 H_2 型滞后环, 这是典型的介孔材料的吸附/脱附曲线。而反应温度为 25 °C 时, 所得材料 T25 的吸附/脱附曲线为典型的 II 类曲线, 并且存在 H_3 型滞后环。这说明此材料中的孔主要是颗粒间堆积形成, 而不是内部形成的介孔^[10]。孔径分布曲线 (图 2) 也证实这一点: 反应温度

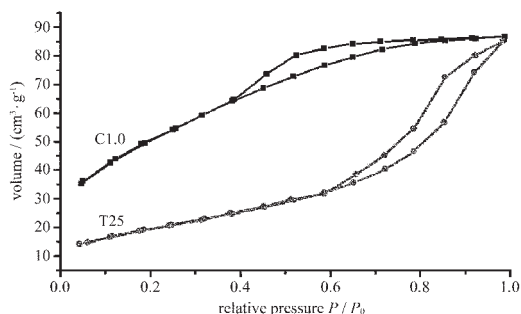


图 1 不同温度样品的 N_2 等温吸附/脱附曲线

Fig.1 Nitrogen adsorptions isotherms of samples obtained at 40 °C (C1.0) and 25 °C (T25)

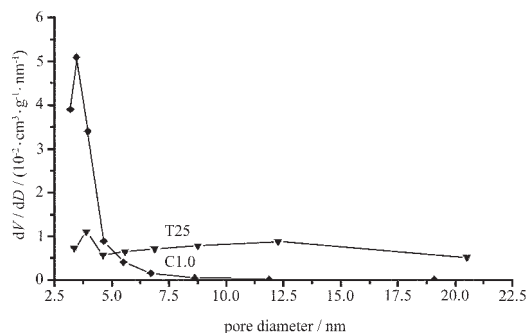


图 2 不同温度样品的 BJH 孔径分布曲线

Fig.2 BJH pore size distributions of samples obtained at 40 °C (C1.0) and 25 °C (T25)

40 °C 时, 所获得样品的孔径分布范围较窄, 主要在 3~5 nm, 孔径分布曲线的最大值在 3.46 nm; 而 25 °C 时, 所获得样品的孔径分布范围很宽。

反应温度的高低直接影响 ZrOCl_2 的水解以及无机物种与表面活性剂的相互作用。在 25 °C, ZrOCl_2 的水解速度较慢, 不能够形成良好的有机/无机前驱体。未与表面活性剂作用的 ZrOCl_2 , 在后续用 NaOH 调节 pH 值时, 直接沉淀形成水合氧化锆颗粒。因此, 粉体中的孔主要是颗粒间堆积形成, 并且

表 1 不同 ZrO_2 介孔材料的制备条件及样品性能

Table 1 Experimental Conditions and Results of Mesoporous Zirconia

sample No.	$n_{\text{Zr}} / n_{\text{CAFB}}$	$n_{\text{Zr}} / n_{\text{PI23}}$	reaction temperature / °C	d value of XRD / nm	high peak intensity / cps	BJH pore diameter / nm	BET surface area / ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	pore volume / ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
T25	1.0	0	25	—	—	—	71.1	—
C0.6	0.6	0	40	4.74	1 691	—	—	—
C0.8	0.8	0	40	4.55	2 824	—	—	—
C1.0	1.0	0	40	4.50 / 2.42	3 236	3.46	181.9	0.133
C1.2	1.2	0	40	4.48	2 910	—	—	—
P100	1.0	100	40	4.65	2 879	3.77	215.3	0.162
P80	1.0	80	40	4.8	1 949	3.93	169.1	0.163
P60	1.0	60	40	—	—	3.90	118.1	—

分布范围宽。在电镜分析中也发现存在有氧化锆颗粒。为此,在后续的实验中,反应温度选择在 40 °C。

2.2 $n_{\text{Zr}}/n_{\text{CAPB}}$ 的影响

图 3 是在不同 $n_{\text{Zr}}/n_{\text{CAPB}}$ 条件下合成样品的小角 XRD 图。由图 3 及表 1 可见,随着 $n_{\text{Zr}}/n_{\text{CAPB}}$ 的增加,其衍射峰强度增加,峰的宽度变窄。表明孔的有序程度提高。当 $n_{\text{Zr}}/n_{\text{CAPB}}$ 为 1.0 时,衍射峰的强度达到最大,峰的宽度最窄。并且出现了第二个衍射峰。 d_1/d_2 约为 1.732,说明所合成材料中的孔道为六方排布。 $n_{\text{Zr}}/n_{\text{CAPB}}$ 增大到 1.2 时,第一衍射峰的强度降低,峰的宽度变宽。图 4 是 C1.0 样品 ($n_{\text{Zr}}/n_{\text{CAPB}}$ 为 1.0) 的 TEM 照片。由图可见,C1.0 样品的孔道为有序六方排布,其孔径为 3~4 nm,与 BJH 结果相一致。其 N_2 等温吸附曲线(图 1)为典型的介孔材料的吸附/脱附曲线。即 $n_{\text{Zr}}/n_{\text{CAPB}}$ 为 1.0 时,所获得样品的孔道有序性较好,为规则的六方排布。为此,在后续的研究中 $n_{\text{Zr}}/n_{\text{CAPB}}$ 固定为 1。

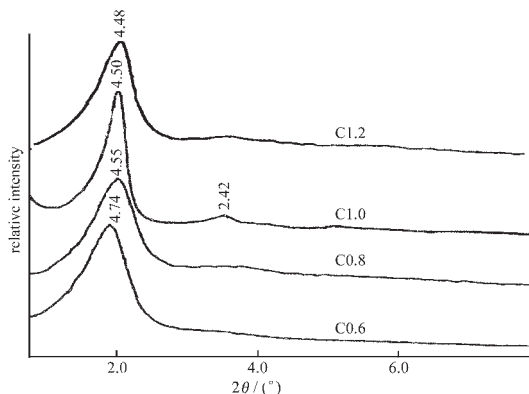


图 3 不同 $n_{\text{Zr}}/n_{\text{CAPB}}$ 合成样品的小角 XRD

Fig.3 XRD patterns of samples obtained at different $n_{\text{Zr}}/n_{\text{CAPB}}$

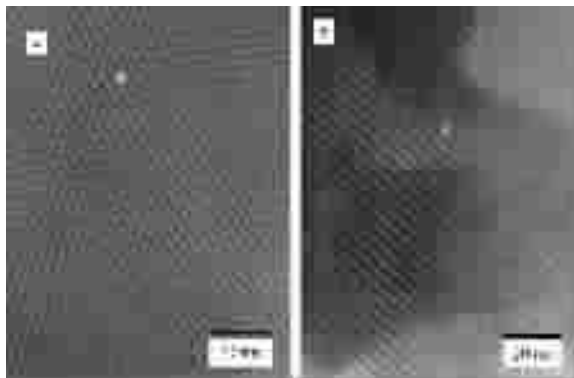


图 4 C1.0 样品的 TEM 照片

Fig.4 TEM images of C1.0: (a) electronic beam parallel to channels, (b) electronic beam perpendicular to channels

2.3 $n_{\text{Zr}}/n_{\text{P123}}$ 的影响

在上述研究的基础上,固定 $n_{\text{Zr}}/n_{\text{CAPB}}$ 为 1,再添加一定量的嵌段聚合物 P123,研究其加入量对所得材料的影响。图 5 为不同 $n_{\text{Zr}}/n_{\text{P123}}$ 时,所合成材料的 N_2 等温吸附曲线。图 6 为相应材料的 BJH 孔径分布曲线。图 7 为部分样品的 XRD 图。图 8 为部分样品的 TEM 图。由图 5、6、7、8 及表 1 可见,与不加嵌段聚合物的样品(C1.0)相比, $n_{\text{Zr}}/n_{\text{P123}}$ 为 100 时,样品(P100)的孔容、比表面积增加,孔径及第一衍射峰的 d 值增大。当 $n_{\text{Zr}}/n_{\text{P123}}$ 为 80 时,样品(P80)的孔径进一步增大,分布范围变宽,比表面积降低, d 值增大,有序度降低(图 7、8)。当 $n_{\text{Zr}}/n_{\text{P123}}$ 比为 60 时(P60),其 N_2 等温吸附曲线介于 II 类和 IV 类曲线之间,并且存在 H_3 滞后环。说明材料中存在颗粒堆积形成的孔。由 BJH 孔径分布曲线可见(图 6),其孔径分布范围较宽。

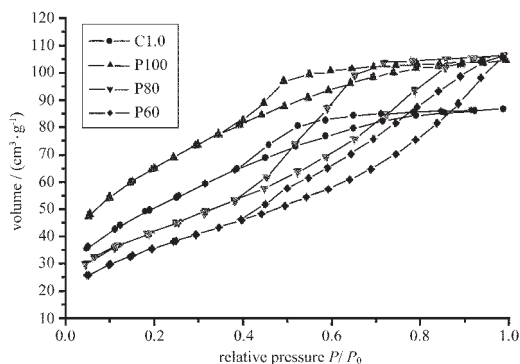


图 5 不同 $n_{\text{Zr}}/n_{\text{P123}}$ 合成样品的 N_2 等温吸脱附曲线

Fig.5 Nitrogen adsorption isotherms of samples obtained at different $n_{\text{Zr}}/n_{\text{P123}}$

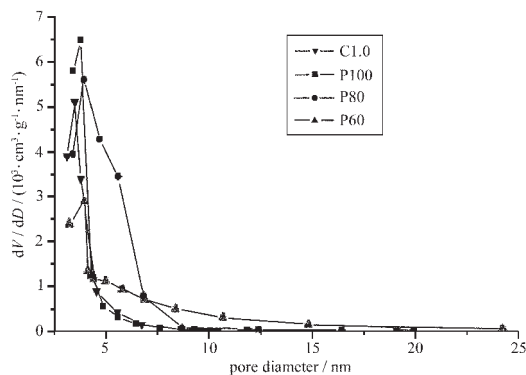
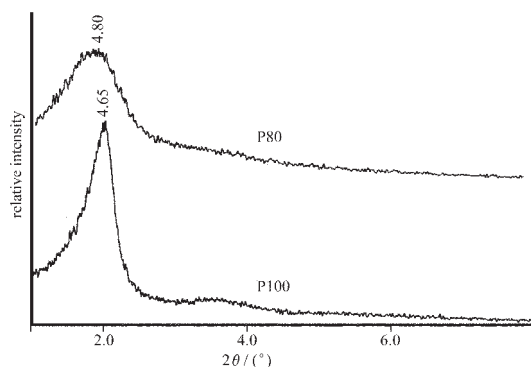
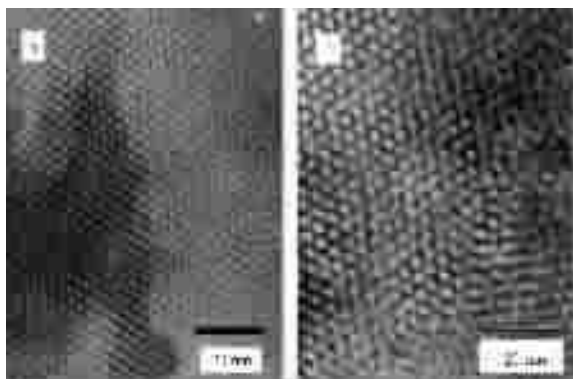


图 6 不同 $n_{\text{Zr}}/n_{\text{P123}}$ 合成样品的孔径分布曲线

Fig.6 Pore size distribution of samples obtained at different $n_{\text{Zr}}/n_{\text{P123}}$

两性表面活性剂 CAPB 是通过静电作用与 ZrOCl_2 的水解产物结合,形成有序的无机/有机复合

图 7 不同 $n_{\text{Zr}}/n_{\text{P123}}$ 合成样品的 XRD 图Fig.7 XRD patterns of samples obtained at different $n_{\text{Zr}}/n_{\text{P123}}$ 图 8 不同 $n_{\text{Zr}}/n_{\text{P123}}$ 合成样品的 TEM 照片Fig.8 TEM images of samples obtained at different $n_{\text{Zr}}/n_{\text{P123}}$

产物^[7],去除模板剂后得到有序介孔氧化锆。但由于 CAPB 的链段较短,所形成的胶束小,所合成材料的孔径较小,比表面积小。而嵌段聚合物 P123 是中分子量非离子表面活性剂,它和 ZrOCl_2 的水解产物通过氢键作用(不如静电力作用强),模板剂的诱导作用较弱,一般只能得到无序的介孔材料^[8]。在 CAPB 的基础上,添加适量的嵌段聚合物 P123,形成混合胶束,可使胶束尺寸增大,从而使材料的孔径增大,比表面积及孔容增加。但是,在无机物总量不变的情况下,表面活性剂量的增加,会导致孔的壁厚降低,如 C1.0 样品中壁厚为 1.74 nm,而 P100 样品壁厚为

1.60 nm。当 P123 的加入量过大时,由于模板剂与 ZrOCl_2 的水解产物的相互作用减弱,模板剂的诱导作用减弱,使得孔的有序度降低。同时,孔壁厚度降低,使材料的稳定性降低,以至于孔道坍塌,形成颗粒间堆积孔。

3 结 论

以两性表面活性剂 CAPB 与非离子型表面活性剂 P123 的混合表面活性剂作为结构导向剂,制备了有序 ZrO_2 介孔材料。结果表明:反应温度为 40 $^{\circ}\text{C}$, $n_{\text{Zr}}/n_{\text{CAPB}}$ 为 1.0 时,可获得六方结构 ZrO_2 介孔材料;添加适量的 P123,可使材料的孔径增大、比表面积及孔容增加。

参 考 文 献

- [1] Schüth F., Schmidt W. *Adv. Mater.*, **2002**,**14**(9),629.
- [2] CHEN Feng-Xi(陈逢喜), HUANG Qian-Dan(黄茜丹), LI Quan-Zhi(李全芝) *Kexue Tongbao (Chinese Sci. Bull.)*, **1999**,**44**(18),1905.
- [3] Pacheco G., Zhao E., Garcia A., Sklyarov A., Fripiat J. J. *Chem. Commun.*, **1997**,491.
- [4] Yang P., Zhao E., Margolese D. I., Chmelka B. F., Stucky G. D. *Chem. Mater.*, **1999**,**11**(10),2813.
- [5] Knowles J. A., Hudson M. J. *Chem. Commun.*, **1995**,2083.
- [6] Chen H. R., Shi J. L., Yu J., Wang L. Z., Yan D. S. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2000**,**39**,171.
- [7] Kim A., Bruinsma P., Chen Y., Wang L. Q., Liu J. *Chem. Commun.*, **1997**,161.
- [8] ZHAO Jun-Ping(赵军平), WANG Shu-Guo(王树国), GONG Yan-Jun(巩雁军), WU Dong(吴 东), SUN Yu-Han(孙予罕) *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao (Chem. J. Chinese Universities)*, **2000**,**21**(12),1797.
- [9] Brunauer S., Deming L. S., Deming W. S., Teller E. *J. Am. Chem. Soc.*, **1940**,**62**(7),1723.
- [10] Blin J. L., Flamant R., Su B. L. *Int. J. Inorg. Mater.*, **2001**, **3**(7),959.

Synthesis of Mesoporous Zirconia with Mixed Amphoteric-nonionic Surfactants as Templates

ZHU Hai-Tao^{*,1,2} LIU Shi-Quan³ YIN Yan-Sheng²

(¹*Institute of Chemistry and Molecular Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042*)

(²*Key Laboratory of Engineering Ceramics, Shandong University, Jinan 250061*)

(³*Institute of Materials Science and Engineering, Jinan University, Jinan 250071*)

Using the mixture of amphoteric surfactant cocamidopropyl betaine(CAPB) and nonionic surfactant triblock copolymer Pluronic P123 as templates, and zirconyl chloride octahydrate ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) as zirconium resource, ordered mesoporous zirconia with hexagonal structure was synthesized by hydrothermal process. The influences of reaction temperature and molar ratio of Zr/surfactants on the structures and properties of mesoporous zirconia were studied by adsorption-desorption isotherms of N_2 , transmission electron micrographs (TEM) and X-ray diffraction (XRD). Evidence showed that ordered and hexagonal mesoporous zirconia was synthesized when the molar ratio of Zr/CAPB was 1.0 and the reaction temperature was 40 °C. When the molar ratio of Zr/P123 was optimal, the pore size, pore volume and surface area of the mesoporous zirconia were increased while a well ordered structure of pore array was maintained.

Keywords: ZrO_2 mesoporous material mixed surfactants