

文章编号: 1004 - 0609(2006)04 - 0670 - 05

纳米结构 $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ 粒子的逐层自组装及催化性^①

陈汝芬, 宋秀芹

(河北师范大学 化学与材料科学学院, 石家庄 050016)

摘 要: 用自组装技术合成了以通过溶胶-凝胶法得到的纳米 ZrO_2 包覆的 SiO_2 粒子, 并研究了其作为固体超强酸的催化性能。样品采用 TG-DTA, SEM, EDS, XPS 和 XRD 进行了表征。结果表明: SiO_2 粒子表面的纳米 ZrO_2 具有较好的均匀性和致密性, ZrO_2 的含量随覆盖层的增加而增多, 纳米 ZrO_2 具有四方相结构; $\text{SO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2/\text{SiO}_2$ 固体超强酸具有较好的催化性及重复使用性。

关键词: $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ 粒子; 纳米结构; 溶胶-凝胶法; 催化性

中图分类号: O 643.36

文献标识码: A

Layer-by-layer self-assembly and catalytic activity of nanostructure $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ particles

CHEN Ru-fen, SONG Xiu-qin

(College of Chemistry and Material Science,

Hebei Normal University, Shijiazhuang 050016, China)

Abstract: The SiO_2 particles coated by nanostructure ZrO_2 prepared by sol-gel method were synthesized by layer-by-layer self-assembly, and its catalytic activity was studied. The nanostructure ZrO_2 particles were characterized by TG-DTA, SEM, EDS, XPS and XRD. The results show that the ZrO_2 nanopowders on the surface of SiO_2 particles are well distributed and compact. The amount of ZrO_2 increases with the increase of coating layers, and the structure of this coating is tetragonal phases. The $\text{SO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2/\text{SiO}_2$ solid super acid has good catalytic activity and can be repeatedly used.

Key words: $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ particles; nanostructure; sol-gel method; catalysis property

纳米 ZrO_2 是一种具有酸、碱、氧化和还原性质的金属氧化物。近年来, 人们广泛关注纳米氧化锆在催化领域中的应用^[1-5]。为了进一步提高纳米 ZrO_2 的应用性, 人们探索适当方法将纳米 ZrO_2 固定在一定载体上以便于应用。目前对纳米 ZrO_2 的固定化采用的主要方法为真空蒸发、磁控溅射、电泳和溶胶-凝胶法等^[6-10]。其中, 溶胶-凝胶法较其他方法具有设备简单、可大面积包覆及包覆层具有高稳定性等优势^[11]。作为自组装介质, 一些表面活性剂能提供有利于胶粒吸附的基团, 使胶粒与载体间

通过静电引力或化学键合作用进行有序自组装, 以便于得到均匀的包覆层^[12]。本研究采用十二烷基硫酸钠表面活性剂为自组装介质, 成功制得厚度可控的核壳型 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, 并对组装过程进行了研究^[13]。

本文作者从提高 ZrO_2 的应用性出发, 通过溶胶-凝胶法制得了 ZrO_2 胶体, 以十二烷基硫酸钠表面活性剂为自组装介质, 通过核与壳组分间的静电引力将纳米 ZrO_2 包覆固定在 SiO_2 核上, 采用自组装技术合成了具有四方相结构的核壳型 $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ 球, 并研究了其作为固体超强酸的催化性能。

① 基金项目: 河北省自然科学基金资助项目(503167); 河北省教委资助项目(2002237)

收稿日期: 2005 - 08 - 15; 修订日期: 2005 - 11 - 24

通讯作者: 宋秀芹, 教授; 电话: 0311 - 8668311; E-mail: songxq@mail.hebtu.edu.cn

1 实验

实验试剂为 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 H_2O_2 、 HCl 、 H_2SO_4 、 NaOH 、无水乙醇、乙酸、正丁醇、十二烷基硫酸钠等(均为分析纯)。

载体 SiO_2 (粒径约为 0.8 μm) 依次用蒸馏水、浓氨水+过氧化氢混合液、浓盐酸+过氧化氢混合液、无水乙醇、二次蒸馏水超声洗涤、干燥后, 将 SiO_2 粒子浸入一定 pH 值的 ZrO_2 溶胶中。在一定 pH 值下使表面呈负电性的 SiO_2 粒子吸附在呈正电性的 ZrO_2 胶粒上。其中, ZrO_2 溶胶是以 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 为原料, 在 pH 约为 5 的条件下制成的。混合液在 50 $^\circ\text{C}$ 超声约 2 h, 并在室温陈化 24 h。样品经过滤、洗涤及干燥后得到了包覆一层 ZrO_2 胶粒的 SiO_2 粒子。为了提高 ZrO_2 胶粒的厚度, 将包覆一层 ZrO_2 胶粒的 SiO_2 粒子加入一定量、一定浓度的十二烷基硫酸钠(SDS)阴离子表面活性剂中, 搅拌约 20 min, 使之表面形成一层带负电性的表面胶团(表面活性剂在一定浓度下可形成表面胶团), 经洗涤、干燥后, 再浸入呈正电性的 ZrO_2 溶胶中, 经过滤、洗涤、干燥后, 得到双层 ZrO_2 胶粒包覆的 SiO_2 粒子。重复以上步骤, 经逐层自组装技术可以得到多层 ZrO_2 包覆的 SiO_2 粒子, 制备流程如图 1 所示。最后, 经 550 $^\circ\text{C}$ 煅烧 2 h 得到纳米结构的 $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ 粒子。

取一定量纳米结构的 $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ 球, 用硫酸浸渍一段时间, 抽滤后于 100 $^\circ\text{C}$ 烘干, 并在一定温度下焙烧以制得纳米结构的 $\text{SO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2/\text{SiO}_2$ 超强酸催化剂。以乙酸和正丁醇(正丁醇过量)的酯化反应作为模型反应来评价 $\text{SO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2/\text{SiO}_2$ 的催化性, 用酸碱滴定法来测定乙酸的转化率, 以乙酸的转化

率表示催化剂的活性^[14]。

样品的物相结构用日本 Rigaku X-射线衍射仪($\text{CuK}\alpha$)测定。样品的热分解过程用 DTA-1700 及 TGA-7 热分析仪分析测试; 样品的形貌及大小用日本 S-570 扫描电子显微镜观测; 样品表面的组成用荷兰 PV-9900X 能谱仪(EDS)及 X-射线光电子能谱(XPS)测定。

2 结果与讨论

2.1 热分析

图 2 所示为经 5 次包覆 ZrO_2 胶粒的 SiO_2 粒子的热分解过程。由图 2 可看出, 样品主要发生了 3 次热效应, 其中在 90~150 $^\circ\text{C}$ 、330~380 $^\circ\text{C}$ 、500~550 $^\circ\text{C}$ 的热效应分别约为水分解的吸热峰、草酸锆和有机物的分解峰以及 ZrO_2 晶化造成的热效应。由 TG-DTA 曲线可知, 在 100~550 $^\circ\text{C}$ 完成了晶化样品的热分解过程。由 X 射线衍射谱也可看出, 在 550 $^\circ\text{C}$ 得到了晶化较好的四方相 ZrO_2 。

2.2 表面特性

包覆样品经 550 $^\circ\text{C}$ 煅烧 2 h, 用扫描电镜观测样品的表面情况。图 3 所示为未经包覆和进行 5 次包覆样品的 SEM 像。由图 3 可看出: 包覆 ZrO_2 的 SiO_2 球与未经包覆的 SiO_2 球具有不同的表面特征。与未包覆的 SiO_2 球比较, 包覆 ZrO_2 粉的 SiO_2 球表面分散性、均匀性、致密性均较好, 并且粒度较小为纳米级。图 4 所示为进行 7 次包覆样品断面的 SEM 像。由图 4 可看出, 在 SiO_2 表面有一覆盖层, 表层与内层具有不同的结构。

为了获得 SiO_2 表面 ZrO_2 粉的含量, 用能谱仪测试了包覆 1~7 层 ZrO_2 的 SiO_2 球表面的 ZrO_2 质

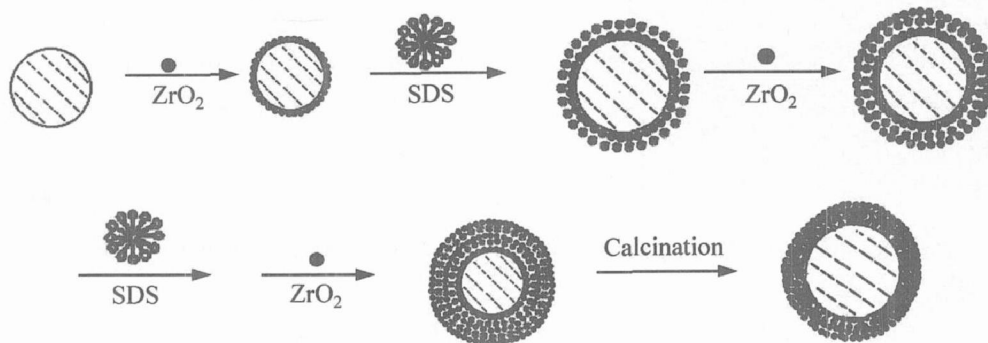


图 1 逐层自组装技术包覆多层 ZrO_2 的示意图

Fig. 1 Schematic diagram of multiplayer ZrO_2 coated by layer-by-layer assembly technic

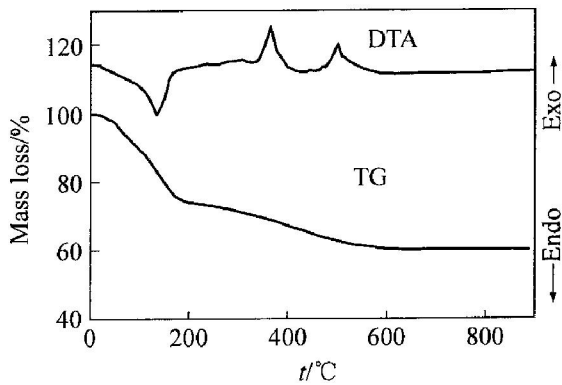


图 2 包覆 ZrO_2 胶粒的 SiO_2 粒子的 TG-DTA 图

Fig. 2 TG-DTA curves of SiO_2 coated by ZrO_2 gel particles

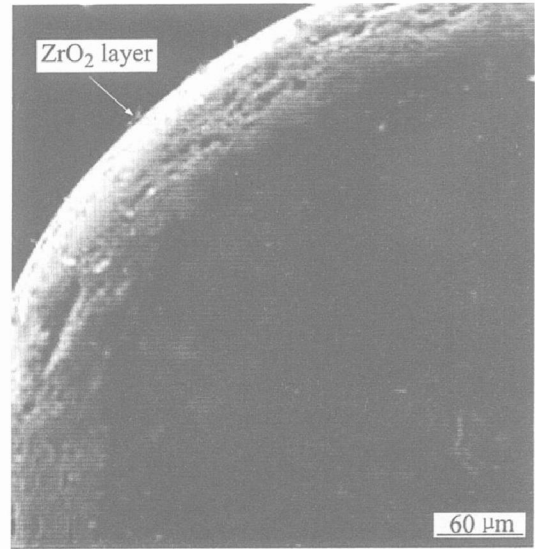


图 4 7 次包覆样品断面的 SEM 像

Fig. 4 SEM image of cross-section of sample coated with seven zirconia layers

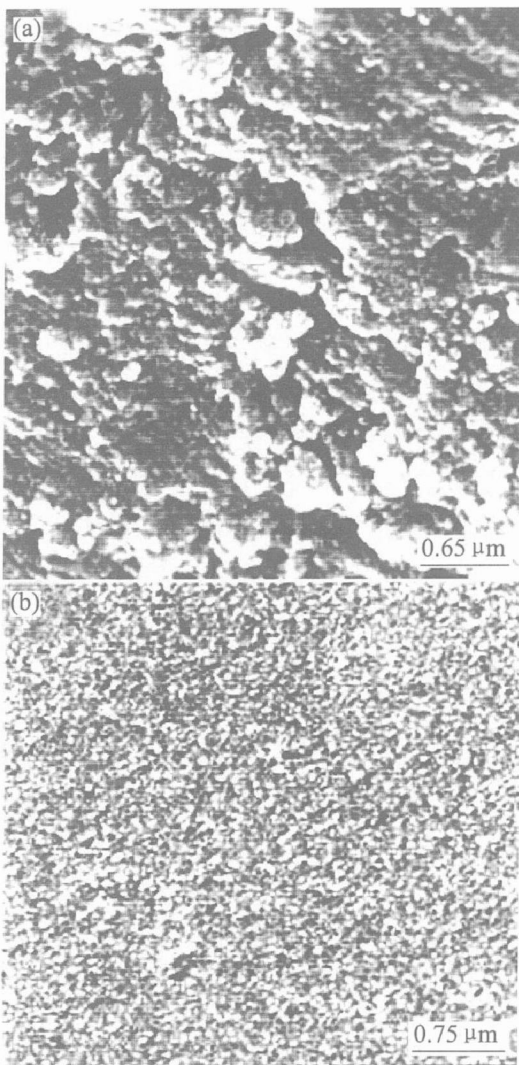


图 3 未经包覆(a)和进行 5 次包覆(b)样品的 SEM 像

Fig. 3 SEM images of surface of samples uncoated(a) and coated with five zirconia layers (b)

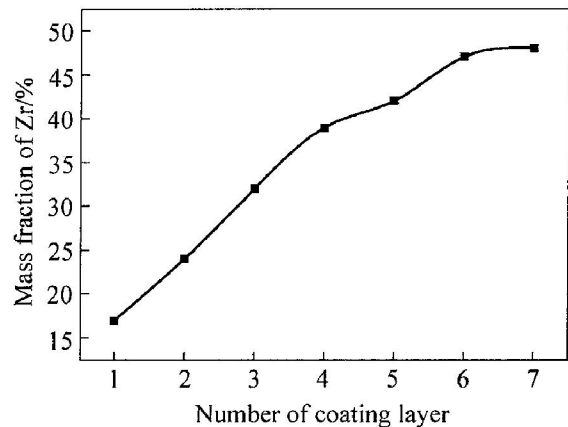


图 5 Zr 含量随包覆层增加的变化曲线

Fig. 5 Change curve of Zr content with number of coating layers

量分数。图 5 所示为 Zr 含量随包覆层增加的变化情况。由图 5 可看出, 随包覆层的增加, Zr 含量随之递增。说明在组装过程中, 表面活性剂(SDS) 起

到了媒介的作用, 是逐层自组装进行的。

图 6 所示为经 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 煅烧 2 h, 进行 7 次包覆样品表面的 XPS 谱。由图 6 可看出, XPS 图中显示了 Zr, O, Si 和 C 的峰, 其结合能分别为 $E_b = 182.2\text{ eV}$ 、 $E_b = 533.1\text{ eV}$ 、 $E_b = 103.3\text{ eV}$ 、 $E_b = 284.5\text{ eV}$ 等。这些值与 Garbassi 等用溶胶-凝胶法制备的 $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 粒子数值基本相符^[15]。

2.3 表面结构

图 7 所示为进行 7 次包覆的样品分别经 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 煅烧 2 h 后样品的 X 射线衍射谱。由图 7 可看出, 经 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 煅烧的样品为无定型, 而经 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 煅烧的样品晶化较好, 得到了具有纯四方相结构的 ZrO_2 。根据 Scherrer 粒度公式 $D = 0.89\lambda$

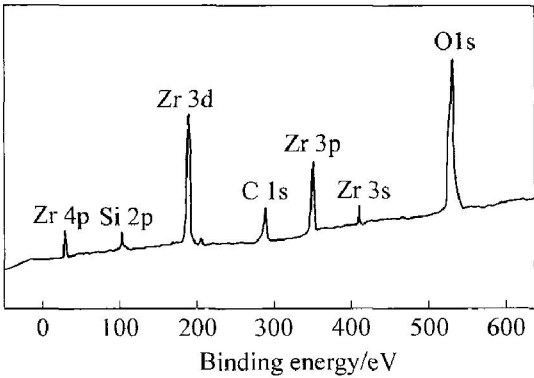


图 6 8 次包覆样品表面的 XPS 谱

Fig. 6 XPS spectra of surface of sample coated by eight layers particles

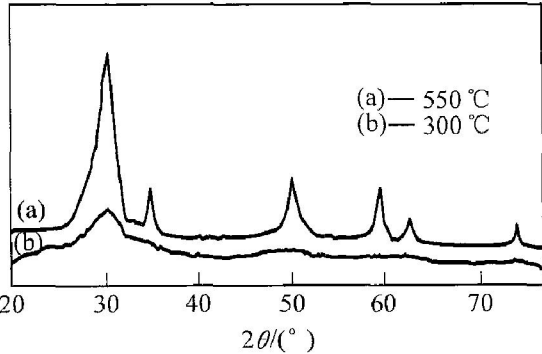


图 7 8 次包覆样品的 X 射线衍射谱

Fig. 7 XRD pattern of sample coated with eight zirconia layers

($B \cdot \cos\theta$), 其中 λ 为 X 射线波长; θ 为 Bragg 角; D 为晶粒尺寸; B 为峰半宽(B 常需校正: $B = B_t - B_y$, B_t 为总宽化; B_y 为仪器条件引起的宽化)。计算经 550 °C 煅烧样品 ZrO_2 的平均粒径约为 33.2 nm。

2.4 纳米结构 $\text{SO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2/\text{SiO}_2$ 固体超强酸的催化性能

用组装二层 ZrO_2 的 $\text{SO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2/\text{SiO}_2$ 超强酸催化剂进行乙酸和正丁醇酯化反应的催化实验同时进行重复实验, 并和相同质量 ZrO_2 粉体制备的超强酸催化剂进行酯化反应。表 1 所列为以 $\text{SO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2/\text{SiO}_2$ 和 ZrO_2 粉体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2$ 为催化剂多次重复使用反应 100 min 时乙酸的转化率。

由表 1 可以看出, 纳米结构 $\text{SO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2/\text{SiO}_2$ 固体超强酸催化剂的催化效果及重复使用性均好于 ZrO_2 粉体超强酸的, $\text{SO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2/\text{SiO}_2$ 催化剂在使用 3 次后, 乙酸的转化率仍在 90% 以上, 可能是由于在 SiO_2 表面组装的纳米 ZrO_2 粒子分散性较好, 颗粒间的团聚较少, 拥有较大的比表面积, 使纳米

结构为 $\text{SO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2/\text{SiO}_2$ 的超强酸催化剂具有较多的酸活性中心。由此说明, 对 ZrO_2 粒子进行有效自组装, 其催化性能及重复使用性较好, 且易于回收利用。

表 1 重复使用 $\text{SO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2/\text{SiO}_2$ 和 $\text{SO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2$ 催化剂时乙酸的转化率

Table 1 Transform efficiency of acetate during repetitious using $\text{SO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2/\text{SiO}_2$ and $\text{SO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2$ as catalysis

Using number	Transform efficiency of $\text{SO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2/\text{SiO}_2$ / %	Transform efficiency of $\text{SO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2$ / %
1	98	97
2	95	90
3	90	81
4	86	72
5	75	64

3 结论

- 1) SiO_2 粒子表面具有四方相结构的纳米 ZrO_2 具有较好的分散性、均匀性和致密性, ZrO_2 的含量随覆盖层的增加而增多。
- 2) $\text{SO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2/\text{SiO}_2$ 固体超强酸具有较好催化性及重复使用性。

REFERENCES

[1] 杨传芳, 陈家镛. 用反胶团法制备稳定 ZrO_2 超细粉的研究[J]. 无机材料学报, 1997, 12(5): 749 - 753.
YANG Chuan-fang, CHEN Jia-yong. Study on the preparation of stabilized ultrafine zirconia powders by using reverse micellae[J]. Journal of Inorganic Materials, 1997, 12(5): 749 - 753.

[2] Luo M, Lu G, Zheng X. Redox behavior of $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ mix prepared by the sol-gel method[J]. J Mater Sci Let, 1988, 17: 553 - 558.

[3] Yamaguchi T. Application of ZrO_2 as acatalyst and a catalyst support[J]. Catal Today, 1994, 20: 199 - 208.

[4] Mercera P D L, Ommen V J G, Doesburg E B M, et al. Zirconia as a support for catalysts-evolution of the texture and steucture on calcinations in air[J]. Appl Catal, 1990, 57: 127 - 135.

[5] Hempelmann R, Herrig H. A colloidal approach to nanometer-sized mixed oxide ceramic powders [J]. Mater Lett, 1996, 27(6): 287 - 292.

- [6] Sunwoo S, Kim J H, Lee K G, et al. Preparation of ZrO_2 coated graphite powder[J]. Journal of Materials Science, 2000, 35: 3677 - 3680.
- [7] Villegas M A. Chemical and microstructural characterization of sol-gel coatings in the ZrO_2 - SiO_2 system[J]. Thin Solid Films, 2001, 382: 124 - 132.
- [8] Stefanov P, Stoychev D, Valov I, et al. Electrochemical deposition of thin zirconia films on stainless steel 316L[J]. Materials Chemistry and Physics, 2000, 65: 222 - 225.
- [9] Ricardo C, Antonio Diaz-Parralejo, Pedro M, et al. Controlled preparation and characterization of multi-layer sol-gel zirconia dip-coatings[J]. J Mater Res, 2001, 16(8): 2391 - 2397.
- [10] Sun L, Crooks R M, Chechik V. Preparation of polycyclodextrin hollow spheres by templating gold nanoparticles[J]. Chem Commun, 2001, 359 - 360.
- [11] Uekawa N, Suzuki M, Ohmiya T, et al. Synthesis of rutile and anatase TiO_2 nanoparticles from triperoxy compound aqueous solution with polyols[J]. J Mater Res, 2003, 18(4): 797 - 805.
- [12] Ritley K A, Just K P, Schreiber F, et al. X-ray reflectivity study of solution-deposited ZrO_2 thin films on self-assembled monolayers: Growth, interface properties, and thermal densification[J]. J Mater Res, 2000, 15(12): 2706 - 2713.
- [13] 宋秀芹, 张雪红, 王新, 等. 纳米结构 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 的逐层自组装[J]. 化学学报, 2003, 61(5): 780 - 784.
- SONG Xiur-qin, ZHANG Xue-hong, WANG Xin, et al. Layer-by-layer self-assembly of nanostructural $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ [J]. Acta Chmica Sinica, 2003, 61(5): 780 - 784.
- [14] 尹喜林, 韩焕梅, 郭灵姬, 等. $\text{SO}_4^{2-}/(\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2\text{-SnO}_2)$ 催化剂的制备及催化性能的研究[J]. 石油化工, 1994, 23(1): 22 - 26.
- YIN Xi-lin, HAN Huan-mei, GUO Ling-ji, et al. Study on preparation and properties of $\text{SO}_4^{2-}/(\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2\text{-SnO}_2)$ catalysts[J]. Petrochemical Technology, 1994, 23(1): 22 - 26.
- [15] Garbassi F, Balducci L, Ungarelli R. Sol-gel preparation and characterization of spherical ZrO_2 - SiO_2 particles[J]. Journal of Non-crystalline Solids, 1998, 223: 190 - 199.

(编辑 李艳红)