

水热法制备氧化锆纳米管的 影响因素及形成机理

尹衍升¹, 卢瑶², 陈守刚¹

(1. 中国海洋大学材料科学与工程研究院, 山东 青岛 266003;

2. 山东大学材料液态结构及其遗传性教育部重点实验室, 山东 济南 250061)

摘要: 在温度为 250℃、矿化剂浓度为 10 mol/L、反应时间为 48 h 的条件下水热反应制备了氧化锆纳米管, 并对水热条件下影响氧化锆晶体生长的多种因素进行了分析。通过实验分析, 认为氧化锆纳米管的形成是由于凝胶的网状结构在较大浓度的 OH⁻ 作用下得到了强化, 起到了类似模板的作用, 进而促使氧化锆逐渐生长成管状, 最后脱离网状结构而独立存在。

关键词: 水热法; 氧化锆; 纳米管

中图分类号: O614.412

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2005)05-0038-02

Influencing factors and growth mechanism in hydrothermal preparation of ZrO₂ nanotubes

YIN Yan-sheng, LU Yao, CHEN Shou-gang

(1. Institute of Materials Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266003, China; 2. Key Laboratory of Liquid Structure and Heredity of Materials by the Ministry of Education, Shandong University, Jinan 250061, China)

Abstract: The zirconia nanotube is prepared with 10mol/L of minerals concentration at 250℃ for 48 hours by the hydrothermal method, and several factors influencing the growth of zirconia crystal under above conditions were studied. It is thought that the network of the gel can be strengthened by higher concentration of OH⁻, and the network serves as the similar function of templates, which makes the zirconia grow into nanotubes form, and the nanotube break away from the network and exist independently in the solution.

Key words: hydrothermal method; zirconia; nanotube

纳米管^[1]因其独特的性能而备受瞩目, 特别是氧化物纳米管更是因为其催化效果好、光电特性优良而备受重视。氧化物纳米管的制备方法很多, 主要有水热法、模板法、气相沉积法、高温氧化物合成法等, 其中水热法操作简单, 组成以及纯度可控, 可避免高温下反应物挥发, 反应装置价格及能耗低, 而被广泛采用。氧化锆是一种十分重要的结构和功能材料, 具有非常优异的物理和化学性能, 纳米氧化锆是制造结构陶瓷、功能陶瓷等高新技术产品的原料, 还是一种颇有特色的催化剂和催化剂载体。到目前为止, 国内外已经用水热法制备出了多种氧化物纳米管, 如氧化钛^[2-4]、氧化钇^[5]、氧化钒^[6]、稀土^[7]等纳米管, 但氧化锆纳米管的水热法制备研究还罕见报道。笔者利用水热法制备了氧化锆纳米管并初步探讨了其形成机理。

1 实验部分

配制 0.1 mol/L 的氧氯化锆溶液 100 mL, 然后

将 NH₃·H₂O 缓慢滴入上述溶液中进行共沉淀反应, 直至 pH 值到 9.5 左右, 得到白色絮状沉淀, 用蒸馏水多次洗涤, 直至用 0.1 mol/L AgNO₃ 溶液检测不出 Cl⁻ 为止。将所得氧化锆凝胶作为水热反应的前驱体, 分别与不同浓度的 NaOH 溶液混合, 搅拌均匀后装入反应釜(填充度为 75%), 在 250℃ 下水热反应一定时间, 所得产物冷却至室温。

2 结果与讨论

2.1 前驱体的影响

将共沉淀法所制得的氧化锆凝胶在 100℃ 下保温 24 h, 所得粉体用透射电镜观察, 如图 1 所示, 氧化锆晶体粒径为 5 nm 左右。在水热法制备一维材料的反应中, 前驱体最好是具有自组装性能的零维材料^[8]。该实验前驱体是粒径 5 nm 左右的球形氧化锆颗粒, 反应活性高, 在水热反应过程中, 容易按各向异性生长, 由零维材料长成一维材料。实验发

现用氧化锆凝胶作水热反应的前驱体,其凝胶的网状结构可能有利于氧化锆纳米管的形成。可见反应前驱体的粒径和结构对水热条件下的晶体生长有很大影响。

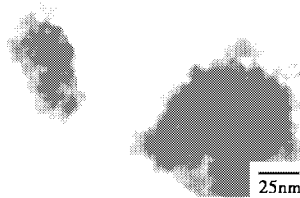
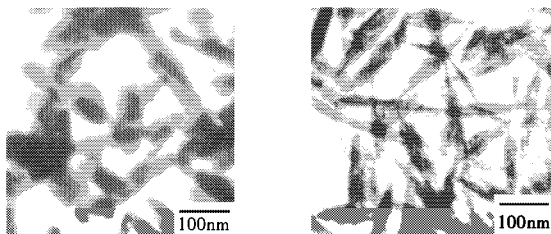


图1 共沉淀法制备所得 ZrO_2 的形貌

2.2 反应时间的影响

在矿化剂浓度和反应温度一定的条件下,研究了反应时间对水热反应最终产物的影响。对比图 2(a)和图 2(b),两者都有较为明显的各向异性生长。但水热反应 24 h 所得氧化锆晶体呈不规则的棒状,而反应 48 h 所得产物结晶较完整,成纺锤状,晶体伸长、长径比增加。这表明随反应时间的延长,氧化锆结晶越完全,反应越充分。反应时间对反应产物类似的影响在水热法制备氧化钛晶须^[9]、氧化钇纳米管^[5]时也有体现。



(a)反应 24 h

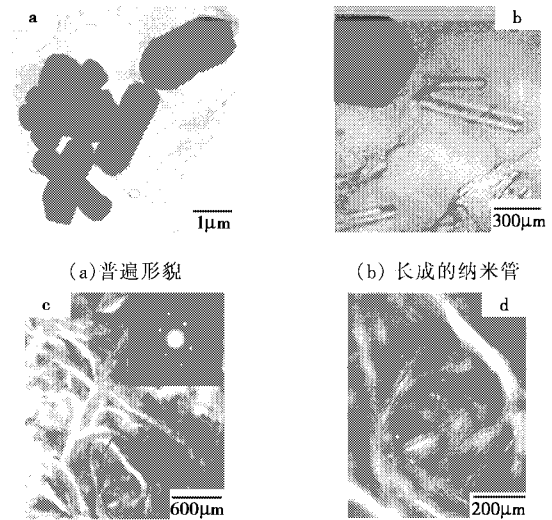
(b)反应 48 h

图2 ZrO_2 与 1 mol/L NaOH 混合水热反应的产物形貌

2.3 矿化剂浓度的影响

在反应时间和反应温度一定的条件下,研究了 NaOH 浓度对水热反应最终产物的影响,所得产物形貌分别如图 2(b)和图 3 所示。对比图 2(b)与图 3(a),可看出随浓度的升高,氧化锆晶体有所伸长,但长径比有所下降,氧化锆也由纺锤形变成规则的棒状,边缘更为平滑,发育更为完整。同时笔者发现在 NaOH 浓度为 10 mol/L 时已经有氧化锆纳米管的生成,如图 3(b)所示。所制纳米管衬度明显,直径均匀(约为 60 nm),长径比较大,约(7~13):1。笔者认为随矿化剂浓度的增加,晶体发育越完整,水热反应越充分,同时溶液中大量的 OH^- 有利于纳米管的形成。G. Dell'Agli 等^[10]认为,水热反应中基元重组速

率随矿化剂浓度的增加而增加,而基元重组速率的增加必将导致晶体生长加快,反应更加充分。



(c)生成纳米管前的无定型组织

(d)c中椭圆区域的放大图

图3 ZrO_2 与 10 mol/L NaOH 混合水热反应产物

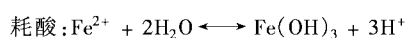
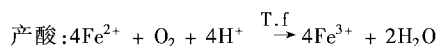
2.4 氧化锆纳米管的形成机理

笔者推测的氧化锆纳米管的形成机制,与人们普遍接受的片状结构卷曲形成纳米管的机制不同。由于氧化锆凝胶本身具有网状结构,且氧化锆晶体粒径较小,在强碱性环境里,大量的 OH^- 吸附在氧化锆晶粒上,阻止了晶粒团聚,强化了网状结构,如图 3(c)。网状结构中存在大量的条状空隙,在羟基间形成分子内氢键的驱动下,由于氧化锆的各向生长异性,沿条状空隙逐渐长成管状结构。在图 3(d)中可看到管状晶体的雏形,长 400~700 nm、直径 50 nm 左右。随着水热反应的进行,在各种分子剧烈运动的带动下,部分生长良好的纳米管脱离了网格,独立存在于溶液其他地方,如图 3(b),纳米管长 400~800 nm、直径 60 nm 左右,与图 3(d)相符合。前驱体凝胶的网状结构对于氧化锆纳米管的形成起着类似模板的作用。由图 3(c)衍射花样可看出网状结构是多晶单斜氧化锆。

笔者推测 OH^- 在氧化锆纳米管的形成过程中起着关键作用,它加剧了氧化锆各向异性生长的趋势,在阻碍晶粒团聚的同时,强化了网状结构,而且大量羟基形成分子内氢键提供了形成氧化锆纳米管的驱动力。在片状结构卷曲形成纳米管的机制中^[11],Chen 等^[4]认为大量的 OH^- 吸附在片状颗粒的表面,在水热反应过程中对表面的边缘有明显的提拉作用,从而导致了片状颗粒卷曲生长成管状。

(下转第 43 页)

程^[15],产酸与耗酸基本平衡。即



但由图8可见,循环液中的pH值在挂膜初期明显的上升趋势,由2.0增加到2.8左右。这是因为在挂膜初期是因为大量接触氧气,Fe²⁺在空气的作用下,缓慢地氧化为Fe³⁺,并释放出大量的OH⁻的缘故,即 $4\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Fe}^{3+} + 4\text{OH}^-$ 。伴随着挂膜进程,pH值上升趋势有所减缓,进入稳定期后,pH值反而开始下降。这是因为随着生物膜的生长,产酸能力不断增强,产生了大量的H⁺,使pH值最终接近初始pH值。

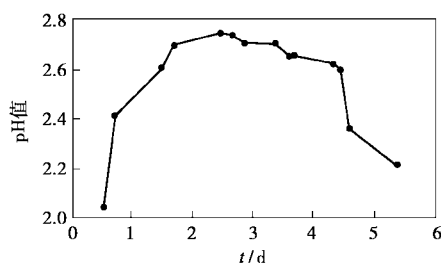


图9 循环液pH值与挂膜时间的关系

2.2.4 驯化与脱硫启动

为了保证菌膜的生长需要,向滴滤塔中通入低浓度(300~500 mg/m³)的SO₂气体,进行连续通气驯化。驯化结果表明,SO₂的脱硫效果较好,达到90%以上;与此同时Fe²⁺的氧化速率维持在0.2 g/(L·h)左右,并连续保持1周,表明滴滤塔挂膜启动完成,可以进行后续的脱硫试验。

3 结论

用吸光度测定生长曲线,结果表明在培养温度

为28℃、初始pH值2.34下,接种量(体积分数)10%、培养基加入量100 mL/250 mL时,生长周期短,细菌的活性最佳。在滤塔内挂膜启动期,Fe²⁺的氧化速率与吸光度具有明显的相关性,同时压力损失和pH值也与启动过程的适应期、动力学长期和稳定期相一致,也是作为挂膜启动的重要指标。用低浓度的(300~500 mg/m³)的SO₂气体进行通气驯化后,脱硫效率可达90%以上。

参考文献

- [1] Temple K L, Colmer A R. [J]. J Bacteriol, 1951, 62: 605 - 611.
- [2] 郑士民, 颜望明, 钱新民. 自养微生物[M]. 北京: 科学出版社, 1983.
- [3] 吴根, 任爱玲. [J]. 河北科技大学学报, 2001, 22(2): 19 - 21.
- [4] 石惠芳, 陈春涛, 刘启旺. [J]. 郑州轻工业学院学报(自然科学版), 2002, 17(2): 100 - 103.
- [5] 黄兵, 李晓梅, 孙佩石. [J]. 环境科学与技术, 1999, (4): 17 - 21.
- [6] 赵春霞, 赵勇, 邸进申. [J]. 河北工业大学学报, 2001, 30(1): 104 - 107.
- [7] 王安, 张永奎, 陈华, 等. [J]. 重庆环境科学, 2001, 23(2): 37 - 39.
- [8] 钱存柔, 黄仪秀. 微生物实验教程[M]. 北京: 北京大学出版社, 1999.
- [9] 李晓东. 生物膜法脱除烟气中SO₂气体的试验研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2004, 12.
- [10] 罗林, 康瑞娟, 马晓楠, 等. [J]. 过程工程学报, 2001, 1(4): 365 - 368.
- [11] 张传福, 闵小波, 柴立元. [J]. 中南工业大学学报, 1999, 30(5): 489 - 492.
- [12] 刘雨, 赵庆良, 郑兴灿. 生物膜法污水处理技术[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2002.
- [13] Mozes N, Rouxhet P G. [J]. Microbial Biotechnol, 1985, 22: 92 - 97.
- [14] 田鑫, 廖强, 朱恂. [J]. 环境科学学报, 2004, 24(5): 834 - 840.
- [15] Mannivannan T, Sandhya S, Pandey R A. [J]. Science and Health, 1994, 29(10): 2045 - 2061. ■
- [16] Chemistry and Physics, 2003, 81: 39 - 44.
- [17] Qun Tang, Zhaoping Liu, Shu Li, et al. [J]. Journal of Crystal Growth, 2003, 259: 208 - 214.
- [18] Chandrappa G T, Steunou N, Cassaignon S, et al. [J]. Catalysis Today, 2003, 78: 85 - 89.
- [19] Wang Xun, Sun Xiaoming, Yu Dapeng, et al. [J]. Adv Mater, 2003, 15(17): 1442 - 1445.
- [20] Rao C N R, Deepak F L, Gundiah G. [J]. Progress in Solid State Chemistry, 2003, 31: 5 - 147.
- [21] 刘泽, 李永祥, 吴冲若. [J]. 硅酸盐学报, 1998, 26(3): 392 - 394.
- [22] Dell'Agli, Colantuono A, Mascolo G. [J]. Solid State Ionics, 1999, 123: 87 - 94.
- [23] Wang Y Q, Hu G Q, Duan X F, et al. [J]. Chemical Physics Letters, 2002, 365: 427 - 431. ■

(上接第39页)

因此,无论是上述哪一种机制,OH⁻在氧化物纳米管的形成过程中都起到关键作用,这也是矿化剂浓度对纳米管的形成起重要作用的原因所在。

参考文献

- [1] Iijima S. [J]. Nature, 1991, 354(6348): 56 - 58.
- [2] Dong-Seok Seo, Jong-Kook Lee, Hwan Kim. [J]. Journal of Crystal Growth, 2001, 229: 428 - 432.
- [3] Dongling Ma, Schadler L S, Siegel R W, et al. [J]. Applied Physics Letters, 2003, 83(9): 1839 - 1841.
- [4] Chen Yungfang, Lee Chiyong, Yeng Mingyu, et al. [J]. Materials