氧化锌空心微球的制备及其催化性能

赖梨芳* 纪云洲 杨 骞 李占峰 戎红仁 刘 琦*
(常州大学石油化工学院 常州 213146)

摘 要 以乙二醇为溶剂,聚乙二醇-10000 为表面活性剂,硝酸锌和醋酸钠为原料,利用溶剂热法,合成了氧化锌空心微球。并用 X 射线衍射、扫描电子显微镜、热重、比表面和孔径分布等对其进行了表征。考察了硝酸锌用量、聚乙二醇-10000 用量、反应时间和反应温度等对氧化锌空心微球形貌和大小的影响。考察了氧化锌空心微球催化分解高氯酸铵的性能,结果表明,由于氧化锌空心微球的加入,高氯酸铵的分解温度由442 ℃降低至 280 ℃左右。

关键词 氧化锌空心微球,合成,催化,高氯酸铵
中图分类号:O643 文献标识码:A 文章编号:1000-0518(2014)02-0182-06
DOI:10.3724/SP.J.1095.2014.30140

无机空心微球由于其特有的几何结构和物理化学性能,近年来在科学研究领域备受关注。这类材料具有很大的内部空间及壁厚为纳米尺度的壳层,这种特殊结构使它们可作为客体物质的载体,在催化剂载体、药物、化妆品和燃料等领域有着广阔的应用前景[1-4]。目前制备空心微球的主要方法是模板法,已成功制备出 CdS[5]、ZrO_2[6]、TiO_2[7]、ZnO[8]和 $CaCO_3$[9]等多种空心微球结构。

ZnO 具有宽的带隙(约为 3.37 eV)和高的激子结合能(60 meV),对于提高光记录密度和光信息的存取速度具有重要作用。同时还被广泛应用于橡胶添加剂、气体传感器、紫外线遮蔽材料、变压器和多种光学装置,并且在场发射显示器、平板显示器和其它光学设备方面也均具有广泛的应用[10-12],因此,ZnO 纳米结构材料的制备和应用研究引起人们的高度关注。由于纳米 ZnO 的结构对其性能具有很大影响,而且制备条件不同,纳米 ZnO 的形貌会发生很大的变化。近年来,人们尝试采用不同的原料和不同的制备方法,以期获得形貌独特、性能优异的纳米 ZnO 材料。到目前为止,人们已经制备出了 ZnO 纳米线、纳米带、纳米梳、纳米弹簧、六角形状的纳米片和纳米环以及一维 ZnO 纳米棒阵列等纳米结构[13-14]。关于 ZnO 空心微球的制备,Li 等[13]在水热条件下使 Zn^{2+} 的配位物缓慢脱去配位体形成 $Zn(OH)_2$ 制备了 ZnO 纳米空心球;Liu 等[14]通过锌粉与亚锌酸钠溶液在 100 ~ 200 ℃的水热反应制备了 ZnO 纳米空心球;Mo 等[15]在 $ZnCl_2$ 和聚丙烯酸、马来酸钠存在下制备了 ZnO 纳米空心球;Yang 等[16]用磺化聚苯乙烯微球作模板,煅烧后得到 ZnO 纳米棒组装的空心微球。最近,我们采用溶剂热法制备了不规则形的 ZnO 纳米棒[17]。考察了各种反应条件对纳米 ZnO 的形状和大小的影响,并提出了其可能的形成机理。作为这项研究的继续,本文以 $Zn(NO_3)_2$ 和 NaAc 为原料,采用溶剂热法制备了 ZnO 纳米棒构筑的空心微球,并对其进行了相关的表征;考察了各种反应条件对 ZnO 粒子的形状和大小的影响。该方法与其它制备 ZnO 空心微球方法相比,制备方法简单、条件相对温和,不需要很高的反应温度和很长反应时间来获得空心结构,不需再外加有机溶剂或通过高温煅烧来除去模板微球。制备的 ZnO 空心微球表现出很好的催化分解高氯酸铵的性能。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

硝酸锌,醋酸钠,聚乙二醇-10000,无水乙二醇,甲基橙,无水乙醇,以上试剂均为分析纯。去离子

2013-03-19 收稿,2013-05-09 修回,2013-06-03 修回
国家自然科学基金(20971060)资助项目
通讯联系人:赖梨芳,讲师; Tel/Fax:0519-86330253; E-mail:lailifang@cczu.edu.cn; 研究方向:功能纳米材料
共同通讯联系人:刘琦,教授; Tel:0519-86330253; E-mail:liuqi@cczu.edu.cn; 研究方向:功能纳米材料

水。

XRD 分析采用日本 D/Max-RA 型 X 射线衍射仪;扫描电子显微镜(SEM)图像利用日立公司 S-4800 型场发射扫描电子显微镜拍摄所得;TG-DSC 分析采用美国 Dupont Q600 型热分析仪。

1.2　ZnO 空心微球的典型合成

将 2.0 mmol 硝酸锌和 1.8 g 醋酸钠加入到 20 mL 无水乙二醇中,搅拌使之完全溶解,再加入 0.5 g 聚乙二醇-10000,剧烈搅拌 30 min,放入内衬聚四氟乙烯的高压釜(30 mL)中,放入烘箱,在 200 ℃反应 6 h,自然冷却至室温后,将样品在 8000 r/min 下离心分离 3 min,分离出白色沉淀,依次用去离子水,无水乙醇洗涤数次,60 ℃干燥 4 h,即得到 ZnO 空心微球。改变硝酸锌用量、反应温度、反应时间和表面活性剂用量的合成参照上述方案。

1.3　高氯酸铵热分解实验

高氯酸铵(AP)和氧化锌 ZnO 按质量比 98:2 混合均匀。高氯酸铵及高氯酸铵和 ZnO 空心微球混合物的 TG-DSC 的测试在 N_2气气氛、升温速度 20 ℃/min、温度范围为室温至 500 ℃的条件下进行。

2　结果与讨论

2.1　ZnO 空心微球的 XRD 和 SEM 分析

典型合成产物经 XRD 的衍射峰分析可知是属于六角形纤锌矿结构的氧化锌,与已报道的 ZnO 的值(JCPDS36-1451)一致;图中没有杂质峰出现, 表明产品是由纯氧化锌组成的[17]。

为了进一步研究 ZnO 空心微球的微结构,对制得的样品进行了 SEM 分析,结果见图 1。产物为氧化锌纳米棒聚集而成的空心微球[17],微球的直径在 0.4 ~ 1.45 μm 之间。

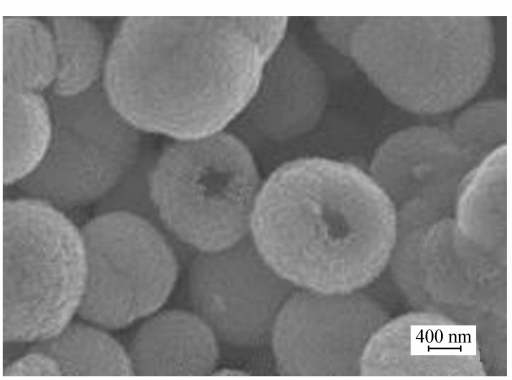


图 1　典型合成的 ZnO 空心微球的 SEM 图

Fig. 1　SEM image of the typical synthesized ZnO hollow microspheres

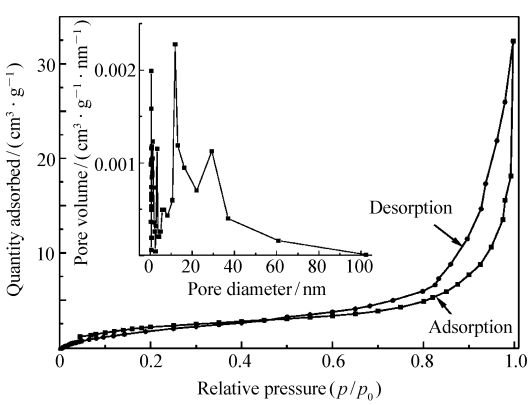


图 2　典型合成的 ZnO 空心球的 N_2气吸脱附等温线和孔径分布(插图)

Fig. 2　N_2 adsorption-desorption isotherm and the pore size distribution (inset) of the typical synthesized ZnO hollow microspheres

2.2　ZnO 空心微球的比表面积及其孔径分布

图 2 显示的是 ZnO 空心微球的孔径分布图(插图)和 N_2吸附-脱附等温线。从图 2 可知,孔径分布在 2 ~ 36 nm 之间,BET 平均孔径 8.33 nm,这证实了所制备的 ZnO 空心微球存在着多孔结构,这也间接表明 ZnO 空心微球是由小的纳米棒构成。ZnO 空心微球的吸附-脱附等温线呈抛物线状,归属第Ⅲ类曲线。ZnO 空心微球的 BET 比表面积为 11.3 m^2/g。

2.3　反应条件对 ZnO 形貌的影响

2.3.1　$Zn(NO_3)_2$用量的影响　选用不同的 $Zn(NO_3)_2$的用量,而其它反应条件与典型反应相同,以研究 $Zn(NO_3)_2$的用量对 ZnO 微球形貌和大小的影响,所得产物的扫描电子显微镜照片如图 3 所示。当 $Zn(NO_3)_2$的用量比典型反应减少一半时(1 mmol),所得产物是由空心微球组成,微球的大小范围在 0.8 ~ 2.5 μm 之间,每个空心微球是由许多 ZnO 纳米棒组装而成。当 $Zn(NO_3)_2$的用量比典型反应增大

1倍时(4 mmol),产物由不规则形的ZnO纳米棒组成[17]。由此可知,$Zn(NO_3)_2$的用量减小有利于ZnO空心微球的形成。硝酸锌用量的增加,会导致溶液中ZnO晶核数量增加,聚乙二醇吸附在ZnO晶体表面的量会相对减小,不利于ZnO晶体生长的各向异性,因此形成不规则形ZnO纳米棒。而硝酸锌用量减小,所得到的ZnO纳米棒又聚集成ZnO微球。这可能与吸附在ZnO纳米棒表面的聚乙二醇分子之间的相互作用有关。

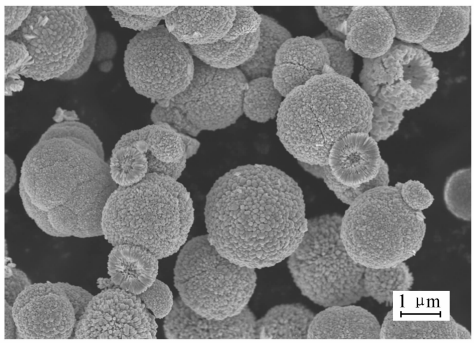


图3 $Zn(NO_3)_2$用量对ZnO形貌的影响

Fig. 3 Influence of the $Zn(NO_3)_2$ amount on the morphology of ZnO

2.3.2 *反应时间的影响* 为了考察反应时间对ZnO空心微球的形状和大小的影响,将反应时间分别设定为4和12 h,其它反应条件同典型反应进行实验,所得产物的扫描电子显微镜照片如图4所示。从图4*A*和图4*B*可以看出,反应时间为4 h所得产物是由不规则的棒形ZnO纳米粒子组装成的扇形聚集体构成,没有ZnO空心微球形成。随着反应时间增加至12 h,产物还是由ZnO空心微球组成(4*C*,4*D*),微球的粒径在0.5~1.5 μm之间,比反应4 h所得ZnO空心微球的粒径范围有所增大(依据多个SEM照片的统计结果)。

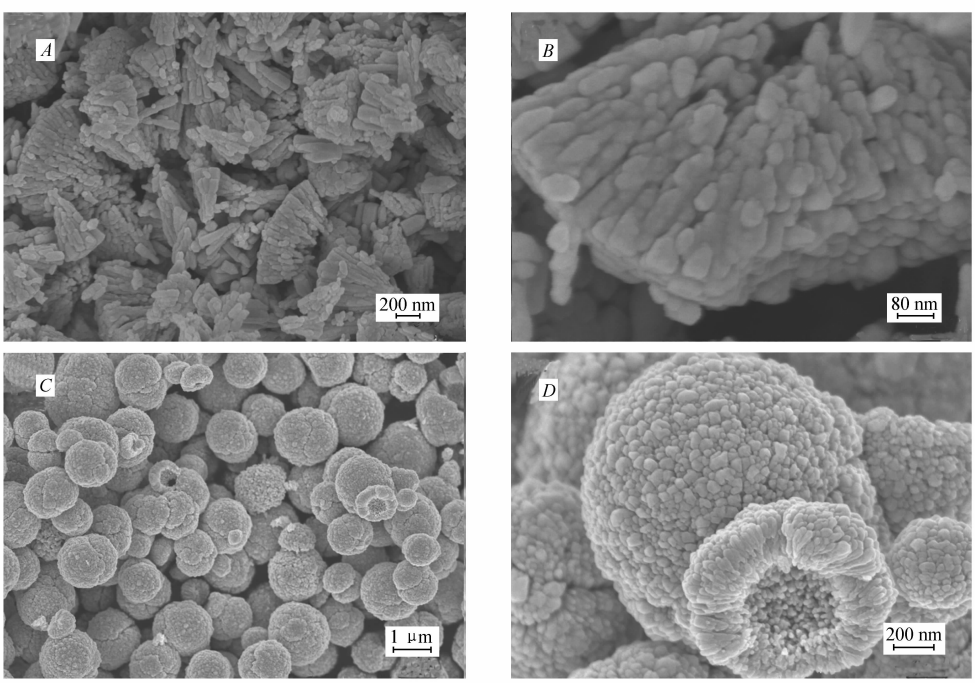


图4 反应时间对ZnO形貌的影响

Fig. 4 Influence of the reaction time on the morphology of ZnO

A,*B*. 4 h; *C*,*D*. 12 h

2.3.3 *反应温度的影响* 图5为将反应温度分别设定为160和180 ℃,其它反应条件同典型条件所得产物的扫描电子显微镜照片。从图5*A*可看出,反应温度为160 ℃时所得产物,不完全是球状结构,很多都破碎了;而当反应温度为180 ℃时,所得产物中的氧化锌空心球数量明显增多,破碎的球体数量减少(图5*B*)。

2.3.4 *聚乙二醇-10000用量的影响* 图6为一组使用不同量的聚乙二醇-10000,其它反应条件与典型反应相同时所得到的产物的SEM照片。当聚乙二醇-10000用量减少到0.25 g或增加到1.0 g时,所得的空心微球均由氧化锌纳米棒构成。基于以上实验事实,认为聚乙二醇-10000用量不仅对ZnO纳米棒的形成有影响[17],而且在ZnO空心微球的形成过程中也可能起到了重要作用。当ZnO纳米棒表面吸附

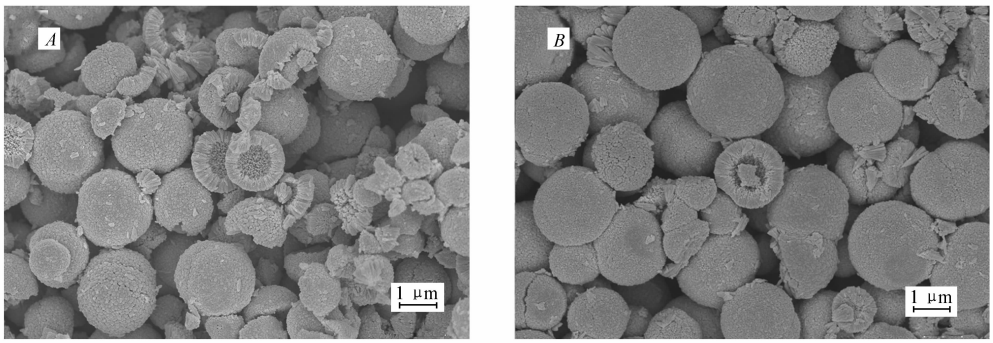


图 5　反应温度对 ZnO 形貌的影响

Fig. 5　Influence of the reaction temperature on the morphology of ZnO

A. 160 ℃; *B*. 180 ℃

的聚乙二醇-10000 达到一定量时,吸附在 ZnO 纳米棒表面的聚乙二醇分子之间的相互作用会导致 ZnO 纳米棒慢慢自组装形成空心微球。

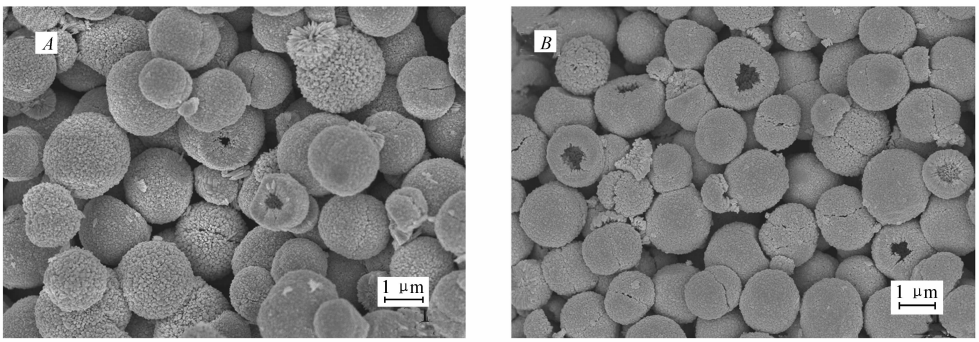


图 6　聚乙二醇-10000 用量对 ZnO 形貌的影响

Fig. 6　Influence of the PEG-10000 amount on the morphology of ZnO

A. *m*(PEG-10000) = 0.25 g; *B*. *m*(PEG-10000) = 1.0 g

2.4　催化热分解高氯酸铵的性能

高氯酸铵(AP)是复合固体推进剂的关键成分,一些纳米级金属氧化物对高氯酸铵热分解的催化作用已有文献报道[18],但据我们所知,ZnO 空心微球催化热分解高氯酸铵的性能还未见文献报道。

通过热重-差式扫描量热法(TG-DSC)考察了 ZnO 空心微球在热分解高氯酸铵过程中起到的作用。

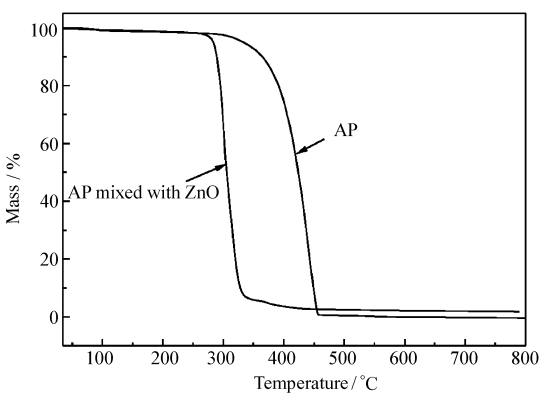


图 7　纯高氯酸铵和典型合成的 ZnO 空心微球与纯高氯酸铵混合物的 TG 曲线

Fig. 7　TG curves of AP and AP mixed with typically synthesized ZnO hollow microspheres(2%)

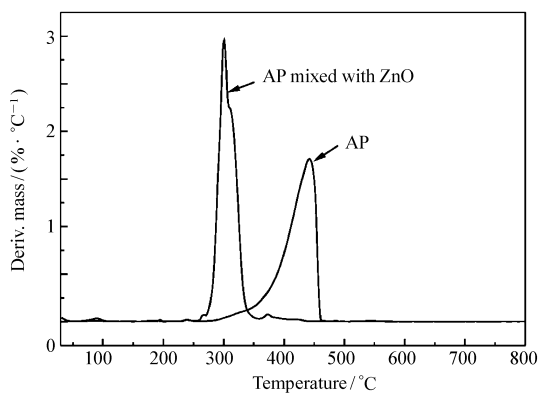


图 8　纯高氯酸铵和典型合成的 ZnO 空心微球与高氯酸铵混合物的 DSC 曲线

Fig. 8　DSC curves of AP and AP mixed with typically synthesized ZnO hollow microspheres(2%)

从热重(TG)曲线(图 7)可以看到,从室温至 700 ℃的温度范围内,纯净的高氯酸铵和 ZnO 空心微球与高氯酸铵的混合物均只有一个质量损失。ZnO 空心微球的加入显著降低了高氯酸铵的分解温度,与 DSC 测量结果相符。图 8 为纯净的高氯酸铵和加入了 2%(质量分数)的 ZnO 空心微球的高氯酸铵的 DSC 曲线。从图 8 可知,纯高氯酸铵的高温分解温度在 442 ℃附近(442 ℃处出现一个明显的放热峰),而 ZnO 空心微球与高氯酸铵的混合物的分解温度降低至 280 ℃左右,这一温度比文献报道的锥型 ZnO 纳米粒子和高氯酸铵的混合物的分解温度(300 ℃左右)还要低[19]。因此,ZnO 空心微球的存在加快了高氯酸铵的分解。其原因可能与 ZnO 空心微球的特殊纳米结构和表面缺陷多有关,详细原因还有待于进一步研究。

3 结 论

采用溶剂热法制备了 ZnO 空心微球。考察了硝酸锌用量、聚乙二醇-10000 用量、反应时间和反应温度等对氧化锌粒子形貌和大小的影响。结果表明,与典型反应比较,硝酸锌用量减少、反应时间增加、反应温度较高均有利于 ZnO 空心微球的形成。ZnO 空心微球对催化热分解高氯酸铵的性能实验表明,由于 ZnO 空心微球的加入,高氯酸铵的分解温度由 442 ℃降低至 280 ℃左右。

参 考 文 献

[1] Carus F. Nanoengineering of Particle Surfaces[J]. *Adv Mater*,2001,**13**(1):11-22.

[2] Kim S W, Kim M, Lee W Y, *et al*. Fabrication of Hollow Palladium Spheres and Their Successful Application to the Recyclable Heterogeneous Catalyst for Suzuki Coupling Reactions[J]. *J Am Chem Soc*,2002,**124**(26):7642-7643.

[3] Li X L, Lou T J, Sun X M, *et al*. Highly Sensitive WO_3 Hollow-Sphere Gas Sensors[J]. *J Inorg Chem*,2004,**43**(17):5442-5449.

[4] Liu Q, Liu H, Han M, *et al*. Nanometer-Sized Nickel Hollow Spheres[J]. *Adv Mater*,2005,**17**(16):1995-1999.

[5] Huang J X, Xie Y, Li B, *et al*. *In-situ* Source-template-interface Reaction Route to Semiconductor CdS Submicrometer Hollowspheres[J]. *Adv Mater*,2000,**12**(11):808-811.

[6] Yin J L, Qian X F, Yin J, *et al*. Preparation of Polystyrene/zirconia Core-shell Microspheres and Zirconia Hollow Shells [J]. *Inorg Chem Commun*,2003,**6**(7):942-945.

[7] Zhong Z, Yin Y, Gates B, *et al*. Preparation of Mesoscale Hollow Spheres of TiO_2 and SnO_2 by Templating Against Crystalline Arrays of Polystyrene Beads[J]. *Adv Mater*,2000,**12**(3):206-209.

[8] YANG Qi, LIU Lei, SHEN Bin, *et al*. Preparation of Zinc Oxide Nano-hollow Spheres in Mercury Medium[J]. *J Inorg Mater*,2008,**23**(1):39-42(in Chinese).
杨琪,刘磊,沈斌,等. 以汞为反应介质制备氧化锌纳米空心球[J]. 无机材料学报,2008,**23**(1):39-42.

[9] JIANG Xihua, CAO Jieming, ZHENG Mingbo, *et al*. Preparation of $CaCO_3$ Hollow Spheres in an Aqueous Ternary-Additive System[J]. *Acta Phys Chim Sin*,2007,**23**(8):1281-1284(in Chinese).
蒋锡华,曹洁明,郑明波,等. 三元添加剂水溶液体系制备 $CaCO_3$ 空心球[J]. 物理化学学报,2007,**23**(8):1281-1284.

[10] Pan Z W, Dai Z R, Wang Z L. Nanobelts of Semiconducting Oxides[J]. *Science*,2001,**291**(5):1947-1949.

[11] DENG Chonghai, HU Hanmei, HUANG Xianhuai. Synthesis of Multigonal Star-Shaped ZnO *via* Sonochemical Technique [J]. *Chinese J Inorg Chem*,2009,**25**(3):469-473(in Chinese).
邓崇海,胡寒梅,黄显怀. 超声化学合成多角星形氧化锌[J]. 无机化学学报,2009,**25**(3):469-473.

[12] DONG Yajie, LI Yadong. Syntheses, Assemblies and Devices of One-dimensional Nanometer Materials[J]. *Chinese Sci Bull*,2002,**47**(9):641-649 (in Chinese).
董亚杰,李亚栋. 一维纳米材料的合成、组装与器件[J]. 科学通报,2002,**47**(9):641-649.

[13] Li Z Q, Xie Y, Xiong Y J, *et al*. A Novel Non-template Solution Approach to Fabricate ZnO Hollow Spheres with a Coordination Polymer as a Reactant[J]. *New J Chem*,2003,**27**(10):1518-1521.

[14] Liu B, Zeng H C. Fabrication of ZnO "Dandelions" *via* a Modified Kirkendall Process[J]. *J Am Chem Soc*,2004,**126**(51):16744-16746.

[15] Mo M, Yu J C, Zhang L Z, *et al*. Self-assembly of ZnO Nanorods and Nanosheets into Hollow Microhemispheres and Microspheres[J]. *Adv Mater*,2005,**17**(6):756-760.

[16] Yang Y, Chu Y, Zhang Y P, *et al*. Polystyrene-ZnO Core-shell Microspheres and Hollow ZnO Structures Synthesized with the Sulfonated Polystyrene Templates[J]. *J Solid State Chem*,2006,**179**(2):470-475.

[17] LAI Lifang, YANG Qian, JI Yunzhou, *et al*. Preparation and Photocatalytic Performance of Irregular ZnO Nanorods[J].

Chem Res Appl,2012,**24**(6):866-872(in Chinese).
赖梨芳,杨骞,纪云洲,等. 不规则形 ZnO 纳米棒的制备及其光催化性能研究[J]. 化学应用与研究,2012,**24**(6):866-872.
[18] LIU Jingfeng,TIAN Deyu,DENG Pengtu. Effect of Superfine Cu_2O Powder on the Thermal Decomposition Characteristics of Components of RDX/AP/HTPB Propellants[J]. *Chinese J Explos Prop*,1998,**21**(2):1-4(in Chinese).
刘静峰,田德余,邓鹏图. 超微细 Cu_2O 对 RDX/AP/HTPB 推进剂组分热分解特性影响的研究[J]. 火炸药学报,1998,**21**(2):1-4.
[19] Sun X F, Qiu X Q, Li L Q, *et al*. ZnO Twin-Cones: Synthesis, Photoluminescence, and Catalytic Decomposition of Ammonium Perchlorate[J]. *Inorg Chem*,2008,**47**(10):4146-4152.

Preparation and Catalytic Activity of Zinc Oxide Hollow Microspheres

LAI Lifang*, JI Yunzhou, YANG Qian, LI Zhanfeng, RONG Hongren, LIU Qi*
(*School of Petrochemical Engineering*, *Changzhou University*, *Changzhou* 213146, *China*)

Abstract ZnO hollow microspheres were synthesized by a facile solvothermal treatment of zinc nitrate and NaAc in the presence of polyethylene glycol 10000. The products were characterized by XRD, SEM, TG-DSC, BET techniques. The effects of the amount of zinc nitrate, the amount of PEG-10000, the reaction time and the reaction temperature on the morphology and size of products were investigated. The catalytic role of ZnO hollow microspheres in ammonium perchlorate decomposition was investigated. The result shows that ammonium perchlorate decomposition temperature decreases from 442 ℃ to 280 ℃ with the addition of ZnO hollow microspheres.

Keywords zinc oxide hollow microspheres, synthesis, catalysis, ammonium perchlorate

Reveived 2013-03-19; Revised 2013-05-09; Accepted 2013-06-03
Supported by the National Natural Science Foundation of China(No. 20971060)
Corresponding author: LAI Lifang, lecturer; Tel/Fax: 0519-86330253; E-mail: lailifang@cczu.edu.cn; Research interests: functional nanomaterials
Co-corresponding author: LIU Qi, professor; Tel: 0519-86330253; E-mail: liuqi@cczu.edu.cn; Research interests: functional nanomaterials