

ZnO/MCM-41 复合材料的制备及其光谱性质

王广健^{1,2} 郭亚杰¹ 杨振兴¹ 徐明霞² 陈士夫¹

(¹ 淮北煤炭师范学院化学与材料科学学院, 安徽 淮北 235000; ² 天津大学材料科学与工程学院, 天津 300072)

摘要 以硅酸钠($\text{NaSiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)为硅源, 三甲基十六烷基溴化铵(CTAB)为模板剂在碱性条件下水热合成介孔分子筛 MCM-41, 然后以其为主体, 采用锌盐浸渍-灼烧的方法, 在介孔分子筛 MCM-41 上负载了氧化锌(ZnO)纳米微粒, 并通过扫描电子显微镜, 红外光谱(IR), 紫外可见吸收光谱(UV-Vis), N_2 -吸附脱附和荧光光谱等手段对产品进行了系列表征。结果表明, 分子筛平均直径约为 $1.7 \mu\text{m}$, 对不同温度下灼烧后得到的 ZnO/MCM-41 组装体的光谱性质进行研究表明介孔分子筛 MCM-41 的尺寸所限, 制备出的 ZnO 粒子粒径小于 2 nm 。量子尺寸效应使得 ZnO/MCM-41 组装体中的 ZnO 纳米粒子的紫外可见吸收光谱及荧光光谱均发生蓝移。通过红外光谱分析得知 ZnO 负载到 MCM-41 上并没有改变介孔分子筛原有的骨架结构。

关键词 发光; MCM-41; 复合材料; 纳米氧化锌

中图分类号 O43 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS20092905.1315

Preparation and Spectroscopic Characterization of ZnO/MCM-41 Composite

Wang Guangjian^{1,2} Guo Yajie¹ Yang Zhenxing¹ Xu Mingxia² Chen Shifu¹

¹ Department of Chemistry and Material Science, Huaibei Coal Industry Normal College, Huaibei, Anhui 235000, China
² School of Materials Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China

Abstract In alkaline condition, the mesoporous molecular sieve MCM-41 was synthesized by the hydrothermal reconstruction method with sodium silicate as the silicon source and cetyltrimethylammoniumbromide (CTAB) as the surfactant template. The MCM-41 supported nano-ZnO composite was prepared with mesoporous material molecular sieve MCM-41 as carrier and heating the $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ -loaded MCM-41. The structures of ZnO/MCM-41 composite were characterized by scanning electron microscope, photoluminescence spectroscopy, infrared spectroscopy, N_2 absorption-desorption and UV-Vis absorption spectroscopy. The result showed that the diameter of mesoporous molecular sieve was $1.7 \mu\text{m}$. The spectroscopic characterization of the ZnO/MCM-41 synthesised at different temperatures was studied. It was shown that the size of MCM-41 was limited and the size of ZnO was smaller than 2 nm . Owing to the quantum-size effect, the UV-Vis absorption and fluorescence of the nano-ZnO particles were blue-shifted distinctly. By the infrared spectroscopy, the skeleton of mesoporous molecular sieve was not changed after loading ZnO on MCM-41.

Key words luminescence; MCM-41; composite; ZnO nanoparticle

1 引言

自 1992 年 Mobil 公司合成出介孔分子筛 MCM-41 以来^[1,2], 人们对其进行了更加深入的研究。由于介孔分子筛 MCM-41 具有比表面积大, 孔径分布均匀, 在纳米范围内孔径可调节等优点, 日益受到人们的关注, 但与传统分子筛相比, 这些介孔材

料也有很多不足之处。近几年人们一直在努力克服介孔材料的局限性, 包括对硅基质介孔材料的物理和化学性质进行改进, 如在介孔材料孔道中负载金属化合物等。这些手段大大改善了介孔材料的性质, 从而赋予介孔分子筛广泛的应用前景。

氧化锌(ZnO)是一种具有多种功能的材料, 主

收稿日期: 2008-09-28; 收到修改稿日期: 2008-10-15

基金项目: 国家自然科学基金(20572031)和安徽省教育厅科研基金(2006kj129b)资助课题。

作者简介: 王广健(1964—), 男, 博士, 教授, 主要从事材料物理与化学、介观材料的合成、表征与应用等方面的研究。

E-mail: wgj2260@hbcnc.edu.cn

要应用在反射涂层、气敏计、电子和光学仪器以及压敏电阻等方面^[3]。由于量子尺寸效应,纳米氧化锌产生了与块体氧化锌有别的一些特性^[4],例如,随着粒子尺寸的减少,它的紫外可见吸收光谱和荧光光谱的主峰位置都发生蓝移。利用纳米氧化锌的这些特性可以设计变速器、光敏电极、传感器等。制备纳米氧化锌方法除了传统的水解法,溶胶-凝胶法,喷射热解法^[5],还有介孔二氧化硅(SiO₂)作主体的主-客体复合方法。

本文采用水热法合成介孔分子筛 MCM-41,然后以 MCM-41 为主体,通过锌盐浸渍-灼烧的方法制得 ZnO/MCM-41 复合材料,并通过 B 系列高倍显微镜,荧光光谱,红外光谱(IR),紫外可见吸收光谱(UV-Vis)等手段对组装体进行了表征。

2 实验研究

2.1 试剂及仪器

实验所用试剂主要有三甲基十六烷基溴化胺(CTAB),正硅酸乙酯(TEOS),硅酸钠(Na₂SiO₃·9H₂O),硫酸(H₂SO₄),乙醇(C₂H₅OH),氢溴酸(HBr),醋酸锌[Zn(CH₃COO)₂·2H₂O,简称为 Zn(Ac)₂],所有试剂均系国产 AR 级。

所用仪器包括 85-2 型控温磁力搅拌器(江苏金怡医疗器械厂),扫描电子显微镜(日本,日立公司),NEXUS470 型傅里叶红外光谱分析仪(美国尼高力仪器公司),TU-1901 UV-Vis 型紫外可见光光谱仪(北京普析通用仪器有限公司),970CRT 型荧光光谱分析仪(上海分析仪器总厂),反应釜(自行设计定做),马弗炉(北京太光节能有限公司),SHZ-3 循环水循环泵(上海亚容生化仪器厂),KQ5200B 型超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司)。

2.2 主体 MCM-41 的合成

以硅酸钠作硅源在碱性条件下的合成方案^[1,2]:称 25.5 g 硅酸钠,加热溶解于 50 mL 蒸馏水中,同时把 5 mol/L H₂SO₄ 溶液的 pH 值调节在 8~9 之间,搅拌 10 min,使 H₂SO₄ 溶液变为粘稠的透明凝胶体。加入 6.4 g 三甲基十六烷基溴化胺(CTAB),使合成各物质的摩尔比为 $x(\text{SiO}_2):x(\text{CTAB}):x(\text{H}_2\text{O})=1:0.2:40$,室温下搅拌 0.5 h,形成白色凝胶状。将混合物放入反应釜中,100 °C 左右晶化 24 h,冷却至室温后,在布氏漏斗抽滤,用乙醇洗去大量表面活性剂泡沫,烘干。由此得到的分子筛原粉在马弗炉中 280 °C 焙烧 3.5 h,后在 550 °C 焙烧 3.5 h,以除去表面活性剂。

以正硅酸乙酯作硅源在酸性条件下的合成方案^[6]:在 24 mL 50 °C 恒温的水中加入 8 g CTAB 和氢溴酸溶液,使其 pH 为 2,在强力搅拌下再加入 40 g HBr 液,并缓慢滴入 15 mL 正硅酸乙酯,同时加入 40 mL 蒸馏水,使混合溶液中各物质的摩尔比为 $w(\text{TEOS}):x(\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{NBr}):x(\text{HBr}):x(\text{H}_2\text{O})=1:0.3:2.5:70$,在 50 °C 恒温下搅拌 30 h(晶化),再恒温(50 °C)静置 6 h(老化),随后逐渐冷却至室温,抽滤,洗涤,烘干,最后将分子筛原粉在 280 °C 焙烧 3 h,550 °C 焙烧 4 h。

2.3 ZnO/MCM-41 的制备

将除去模板剂的 MCM-41 与 1 mol/L 乙酸锌溶液在室温下搅拌浸渍 2 天使其进行充分的离子交换和吸附后,用大量去离子水洗涤,除去吸附在 MCM-41 外表面的锌盐。然后将浸渍过的 MCM-41 置于马弗炉中,分别在 400 °C,500 °C,600 °C 和 700 °C 灼烧并持续 8 h,自然冷却后得到一系列的 ZnO/MCM-41 的组装体样品^[7]。

2.4 样品的表征方法

B 系列高倍显微镜进行粒径测定;紫外光谱由 TU-1901 UV-Vis 双光束紫外可见分光光度计测定得到;红外光谱由 NEXUS470 型傅里叶红外光谱分析仪扫描范围为 400~4000 cm⁻¹,分辨率为 4 cm⁻¹测定得到;荧光光谱由 970CRT 型荧光光谱分析仪测定得到。

3 结果与讨论

3.1 扫描电子显微镜进行粒径测定分析

图 1、图 2 分别是 MCM-41, ZnO/MCM-41 在扫描电子显微镜下观察到的形貌和粒径尺寸,粒径大小约为 1.7 μm。从图 1 中可以看出样品有些微粒聚集在一起没有得到很好的分散开,图 2 中微粒的状态可看出样品基本得到了很好的分散。

MCM-41, Zn(Ac)₂/MCM-41 在不同温度下的粒

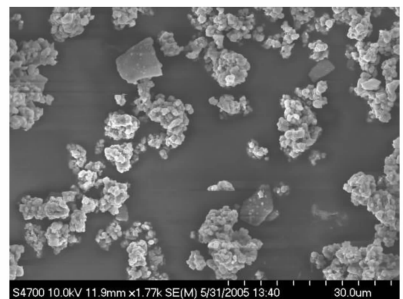


图 1 MCM-41 形貌和粒径

Fig. 1 Morphology and size of MCM-41

径大小如表 1 所示。从表 1 可看出, $\text{Zn}(\text{Ac})_2/\text{MCM-41}$ 在不同温度下煅烧得到的微粒的粒径与 MCM-41 微粒的粒径相比较基本一致。

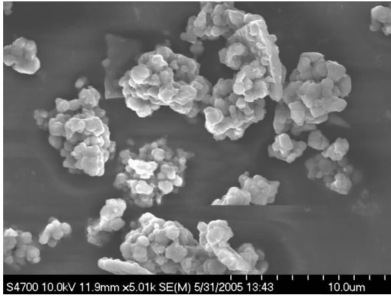


图 2 ZnO/MCM-41 形貌和粒径

Fig. 2 Morphology and size of ZnO/MCM-41

表 1 样品的平均粒径

Table 1 Mean diameter of samples

Samples	$L_1/\mu\text{m}$	$L_2/\mu\text{m}$	$L_3/\mu\text{m}$	$L_{\text{average}}/\mu\text{m}$
MCM-41	1.0	2.1	1.8	1.6
600 °C $\text{Zn}(\text{Ac})_2/\text{MCM-41}$	1.8	2.0	1.4	1.7
400 °C $\text{Zn}(\text{Ac})_2/\text{MCM-41}$	2.1	1.4	1.8	1.8
500 °C $\text{Zn}(\text{Ac})_2/\text{MCM-41}$	1.7	1.8	1.0	1.5

3.2 荧光光谱分析

图 3 是 MCM-41, $\text{Zn}(\text{Ac})_2/\text{MCM-41}$ 及 $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 样品经过 600 °C 煅烧后, 的发射光谱(激发波长为 355 nm)。从图中可以看到 MCM-41 的光强度介于 $\text{Zn}(\text{Ac})_2/\text{MCM-41}$ 和 $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 之间, 经过 600 °C 处理后, $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 分解为 ZnO, 所以荧光光谱图符合典型的 ZnO 发光谱, 其峰位分别为 356.7 nm 和 709.8 nm。356.7 nm 处的发射谱对应于 ZnO 的激

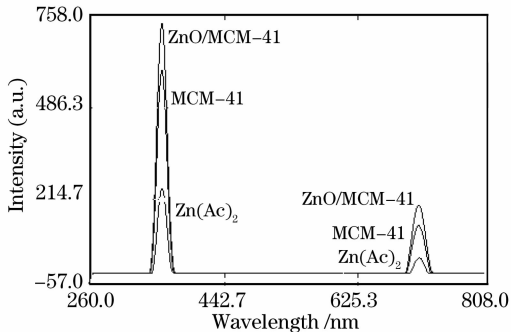


图 3 MCM-41, $\text{ZnO}/\text{MCM-41}$ 和 $\text{Zn}(\text{Ac})_2$, 600 °C 煅烧后的
荧光光谱

Fig. 3 Photoluminescence spectra of MCM-41, $\text{ZnO}/\text{MCM-41}$
and $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ calcined at 600 °C

子(电子-空穴)复合的本征发光, 709.8 nm 处的发光机制较为复杂, 一般认为是由于氧缺陷造成的非本征发光^[8]。这种非本征发光既存在于块体类 ZnO, 也存在于纳米 ZnO 化合物中^[9,10]。 $\text{Zn}(\text{Ac})_2/\text{MCM-41}$ 经过 600 °C 煅烧后得到的 $\text{ZnO}/\text{MCM-41}$ 组装体的两个荧光发射谱带分别位于 356.3 nm 和 708.8 nm, 这两个谱带都来自于在六方面体的介孔分子筛中生成的纳米 ZnO 粒子。一般 MCM-41 的六方面形的尺寸为 4 nm, 介孔直径约为 2 nm, 所以, 在此介孔中形成的 ZnO 粒子估计小于 2 nm。与块体 ZnO 相比, $\text{ZnO}/\text{MCM-41}$ 在近紫外区(356.3 nm)的发光发生了蓝移, 这是由量子尺寸效应引起的。组装体在 708.8 nm 左右较宽的发光谱带则对应于由氧缺陷引起的非本征发光。此处的发光谱峰较 $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 分解后得到的 ZnO 远红色区(709.8 nm)的发光谱峰有些蓝移。

图 4 是 $\text{Zn}(\text{Ac})_2/\text{MCM-41}$ 在不同温度下煅烧后得到的发射光谱(激发波长仍为 355 nm)。由图 4 可知, 样品经过 400 °C 煅烧后的两个发射谱峰的最小。这可能是因为 400 °C $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 还没有完全分解, 在介孔分子筛 MCM-41 中未形成大量的 ZnO 粒子。500 °C, 600 °C, 700 °C 下煅烧的 $\text{Zn}(\text{Ac})_2/\text{MCM-41}$ 组装体的荧光光谱中出现的两个峰的中心位置没有发生较大变化, 分别大约为 356.2 nm 和 708.8 nm, 但它们的强度发生了变化, 随着煅烧温度的增加强度逐渐增加, 其原因是随着温度的升高, 产生的 ZnO 纳米颗粒数量增多造成的。在 356.2 nm 处的对应于有 ZnO 粒子的产生, 而 708.8 nm 处的则对应于氧缺陷的产生。由于 MCM-41 的孔径尺寸较小, 从而引起了量子尺寸效应。在我们的研究中 ZnO 负载到 MCM-41 介孔中发生的蓝移不是非常的明显, 这主要归因于 ZnO 负

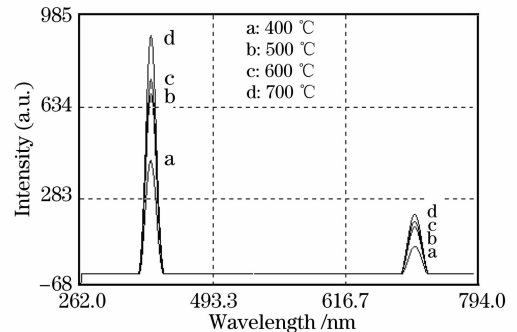


图 4 煅烧后 $\text{Zn}(\text{Ac})_2/\text{MCM-41}$ 组装体的荧光发射光谱
Fig. 4 Photoluminescence spectra for $\text{Zn}(\text{Ac})_2/\text{MCM-41}$
calcined at different temperature

载到 MCM-41 介孔中的量较小的缘故,在制备 MCM-41 的过程中模板剂也可能有一定的影响。

3.3 红外光谱分析

不同温度下 MCM-41 和 ZnO/MCM-41 的红外光谱见图 5 和图 6, MCM-41 的红外光谱在以前一些文献中已有报道。从图 5 可以看出,常温下 MCM-41 在 2920 cm^{-1} , 2850 cm^{-1} 处有明显的吸收峰,而在 $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 此吸收峰消失了,由此可得知常温下 MCM-41 上存在模板剂(即制备过程中未除尽)。当温度达到 $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时模板剂基本除完,即 2920 cm^{-1} , 2850 cm^{-1} 是属于模板剂的吸收峰位置。从图 6 中可以看出 ZnO/MCM-41 组装体在 795 cm^{-1} 和在 471 cm^{-1} 出现了较强的吸收,后者应该归因于块体 ZnO 在 447 cm^{-1} 强的吸收。从图 5, 图 6 可看出在 3480 cm^{-1} 和 1120 cm^{-1} 处的吸收峰基本没发生变化,从而可以得知,在纳米 ZnO 的制备过程中 MCM-41 介孔分子筛的骨架基本没有被改变。

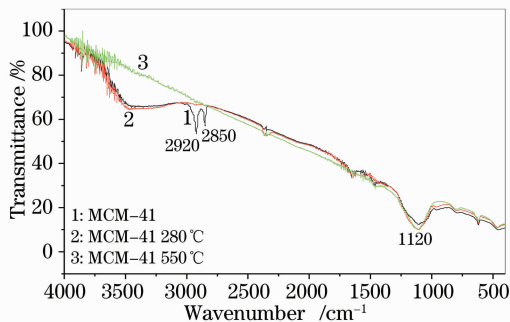


图 5 MCM-41 在不同温度下的红外光谱

Fig. 5 Infrared spectra of MCM-41 at different temperature

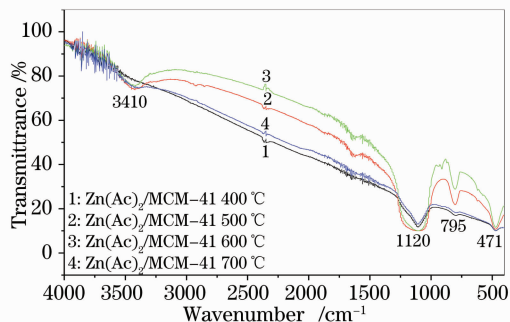


图 6 不同温度下 Zn(Ac)₂/MCM-41 的红外光谱

Fig. 6 Infrared spectra of Zn(Ac)₂/MCM-41 at different temperature

3.4 紫外可见吸收光谱分析

紫外可见吸收光谱常被用来估算粒子的尺寸大小。图 7 显示了一系列 Zn(Ac)₂/MCM-41 试样的紫外-可见吸收光谱。结果表明,紫外可见吸收光的

强度随着煅烧温度的增加而减少。600 $^{\circ}\text{C}$ 下的 MCM-41 以及 400 $^{\circ}\text{C}$, 600 $^{\circ}\text{C}$, 700 $^{\circ}\text{C}$ 下的 Zn(Ac)₂/MCM-41 的最大吸收波峰分别位于 295 nm, 293 nm, 293 nm, 291 nm, 按照粒子尺寸和最大吸收波长之间的联系, ZnO 粒子负载在 600 $^{\circ}\text{C}$ 和 700 $^{\circ}\text{C}$ 下 Zn(Ac)₂/MCM-41 的上尺寸被估计在 2.0 nm 左右^[11]。从图中可以看出 400 $^{\circ}\text{C}$, 600 $^{\circ}\text{C}$ 和 700 $^{\circ}\text{C}$ 下 Zn(Ac)₂/MCM-41 最大吸收波长较 MCM-41 的最大吸收波长发生了不同程度的蓝移。

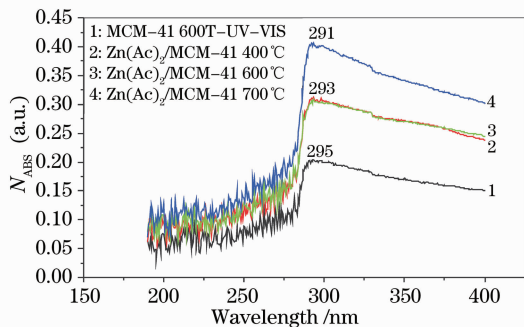


图 7 MCM-41 和 Zn(Ac)₂ 的紫外可见吸收光谱

Fig. 7 UV-Vis absorption spectra of MCM-41 and Zn(Ac)₂

3.5 低温 N₂ 吸附脱附法分析

不同温度下 Zn(Ac)₂/MCM-41 的 N₂ 吸附脱附等温线和孔径分布如图 8 所示。通过对图 8 的分析发现不同煅烧温度的分子筛吸附等温线类型都为

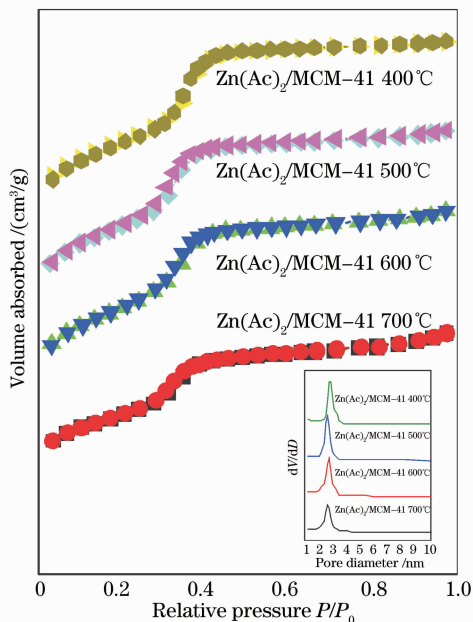


图 8 不同温度下 Zn(Ac)₂/MCM-41 的 N₂ 吸附-脱附等温线和孔径分布图

Fig. 8 N₂ absorption-desorption isotherms and resulting pore size distribution Zn(Ac)₂/MCM-41 at different temperature

Langmuir IV型。当煅烧温度较低时,其等温线的毛细凝聚发生的相对压力($P/P_0=0.42\sim 0.50$)较低,此时相应分子筛的孔径较小;随着煅烧温度的增加,毛细凝聚的相对压力增加($P/P_0=0.40\sim 0.60$),说明煅烧温度的增加使孔径略有增大。从分子筛结构参数来看,随着煅烧温度的增加,其比表面积略有降低,孔容稍有增加。增加煅烧温度,并不能改变介孔分子筛的结构特征,只是其结晶度有所提高,比表面积和孔径的变化不明显,比表面积保持在 $1000\text{ m}^2/\text{g}$ 左右,孔容为 $0.8\text{ cm}^3/\text{g}$,孔径为 $2.5\sim 2.8\text{ nm}$ 左右。

4 结 论

本文主要以硅酸钠为硅源,在碱性条件下水热合成 MCM-41,采用浸渍-灼烧的方法使 ZnO 负载到介孔分子筛 MCM-41 中。通过对粒子粒径,荧光光谱,红外光谱和紫外可见光光谱的综合分析,荧光光谱和紫外可见光光谱上的蓝移现象可归因于量子尺寸效应;由荧光光谱得知,经过不同温度灼烧产生 ZnO/MCM-41 的荧光性质会发生变化,因为经过高的温度灼烧后 $\text{Zn}(\text{Ac})_2/\text{MCM-41}$ 组装体结构发生了部分无序化,产生的缺陷较多,过多的缺陷导致发光效率的大幅度下降;从红外光谱上可得知 ZnO 负载到介孔分子筛 MCM-41 中并没有改变分子筛原来的骨架构型;紫外可见吸收光谱通过测出最大吸收峰从而来计算微粒的大小。通过这些手段我们对样品进行了一定的分析,结果表明,ZnO 纳米粒子已经形成且已分散到 MCM-41 介孔分子筛中,由此得知已成功制备 ZnO/MCM-41 组装体。

参 考 文 献

- 1 J. S. Beck, Vartulijc, J. Rothw *et al.*. A new family of mesoporous molecular sieve prepared with liquid crystal templates [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **11**(4): 10834~10845
- 2 C. T. Kresge, M. E. Lenow Icz, W. J. Roth *et al.*. Ordered mesoporous molecular sieve synthesized by liquid-crystal template mechanism[J]. *Nature*, 1992, **359**: 710~712
- 3 E. Olsson, G. Dunlop, R. Osterlund. Development of functional microstructure during sintering of a ZnO varistor material[J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1993, **76**(15): 65~71
- 4 T. N. Rao, L. Bahadur. Photoelectrochemical studies on dye-sensitized particulate ZnO thin-film photoelectrodes in nonaqueous media [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1997, **144**(20): 179~184
- 5 S. Monticone, R. Tufeu, A. V. Kanav. Complex nature of the UV and visible fluorescence of colloidal ZnO nanoparticles[J]. *J. Phys. Chem. B*, 1998, **102**: 2854
- 6 Jia Xueping, Yang Chun, He Longyue *et al.*. Synthesis of hexagonal mesoporous pure silica in acidic medium[J]. *Chin. J. Inorganic Chemistry*, 2001, **17**(2): 249~255
贾雪平,杨春,何龙跃等. 酸性条件下纯硅六方介孔分子筛合成[J]. *无机化学学报*, 2001, **17**(2): 249~255
- 7 Xi Chunyu, Li Guodong, Chen Jiasheng. Preparation and photoluminescence of a novel assembly-ZnO/SAPO-34[J]. *Chin. J. Inorganic Chemistry*, 2004, **10**(7): 1141~1144
奚春宇,李国栋,陈接胜. ZnO/SAPO-34 组装体的制备及其发光性质研究[J]. *无机化学学报*, 2004, **10**(7): 1141~1144
- 8 J. Zhong, A. H. Kitai, P. Mascher. The influence of processing conditions on point-defects and luminescence-centers in ZnO[J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1993, **140**(21): 36~44
- 9 Z. T. Yu, J. J. Xu, Y. S. Jiang *et al.*. Photoluminescent and photovoltaic properties observed in a zinc borate $\text{Zn-2}(\text{OH})\text{BO}_3$ [J]. *J. Mater. Chem.*, 2003, **13**(8): 22~27
- 10 H. M. Xiong, X. Zhao, J. S. Chen. New polymer-inorganic nanocomposites: PEO-ZnO and PEO-ZnO-LiClO₄ films[J]. *J. Phys. Chem. B*, 2001, **105**(10): 169~175
- 11 M. Haase, H. Weller, A. Henglein. Photochemistry and radiation chemistry of colloidal semiconductors. 23. Electron storage on zinc oxide particles and size quantization[J]. *J. Phys. Chem.*, 1988, **92**(12): 482~488