

文章编号:1674-2869(2012)07-0029-04

溶胶-凝胶模板法制备有序多孔二氧化铈薄膜

江学良, 杜 银, 任 军, 吴天骥, 王 维

(武汉工程大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430074)

摘 要:采用乳液共聚法制备了聚苯乙烯-丙烯酸羟乙酯[P(St-HEA)]微球,通过流延成膜法制备了P(St-HEA)薄膜,再利用溶胶-凝胶模板法煅烧得到有序多孔二氧化铈(CeO_2)薄膜.采用红外光谱、扫描电镜以及X射线衍射分析对P(St-HEA)微球单分散性及有序多孔 CeO_2 薄膜表面形貌和结构进行了表征.结果表明,当丙烯酸羟乙酯(HEA)用量占总单体的用量低于10%(质量分数)时,制备的P(St-HEA)微球单分散性和表面较好.通过P(St-HEA)的胶体晶体模板制备了有序多孔 CeO_2 薄膜,所得孔径约为190 nm,X-射线衍射分析显示有序多孔 CeO_2 薄膜是立方萤石结构.

关键词:P(St-HEA)微球;胶体晶体模板法;二氧化铈;有序多孔薄膜

中图分类号:O631

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2012.07.006

0 引言

稀土元素由于其具有特殊的电子结构,在信息、生物、新材料、新能源、空间和海洋等领域中有着极其广泛的应用前景.二氧化铈(CeO_2)作为重要一类稀土化合物,具有较强储存、释放氧的功能以及氧化还原能力,同时化学稳定性好且高温快速氧空位扩散,广泛应用于在燃料电池电解质材料、汽车尾气净化材料、机械抛光材料以及高温氧敏材料等方面^[1-5].

多孔薄膜材料作为功能材料主要用途有催化、分离、载体和光子晶体等^[6].多孔薄膜材料的制备方法主要有模板法和刻蚀法等,其中聚合物模板法是最为常见的方法,主要利用重力作用,紧密堆积成有序阵列,然后微球的空隙中填充目标物的前驱体溶胶,再通过溶解或燃烧方式,制备多孔无机薄膜材料.在聚合物模板法制备多孔无机薄膜材料时,聚合物微球表面电荷和无机体溶胶的表面之间相互作用,直接影响所制备多孔无机薄膜材料的表面状态与孔径分布^[7-9].

本文首先制备聚苯乙烯-丙烯酸羟乙酯[P(St-HEA)]微球,利用带正电的氧化铈前驱体溶液与负电P(St-HEA)微球的界面作用,通过流延成膜法制备了P(St-HEA)聚合物薄膜,煅烧除

去P(St-HEA)制得有序多孔 CeO_2 薄膜.

1 实验部分

1.1 实验原料

丙烯酸羟乙酯(HEA):CP,天津市福晨化学试剂厂;苯乙烯(St):CP,天津博迪化工有限公司;碳酸氢钠(NaHCO_3):CP,上海化学试剂有限公司;十二烷基苯磺酸钠(SDBS):CP,天津博迪化工有限公司;二甲基硅油:常州武进有机硅材料厂;过硫酸钾(KPS):AR,天津福晨化学试剂厂;硝酸铈:AR,开封东大化工有限公司;异丙醇:AR,上海实验试剂有限公司;盐酸(HCl):AR,上海实验试剂有限公司.

1.2 聚合物P(St-HEA)微球的制备

在反应的第一阶段将10 g的St在室温下加入装有含0.05 g乳化剂SDBS的100 mL去离子水的圆底烧瓶中,然后,在70℃持续搅拌的条件下加入0.24 g引发剂KPS,恒温反应2 h,反应的第二阶段再加入St与HEA、0.18 g KPS和0.2 g缓冲剂 NaHCO_3 ,然后升温至85℃,在85℃下搅拌2 h后将产物进行离心,得到的P(St-HEA)微球,用去离子水洗涤3次后干燥备用.

1.3 聚合物薄膜模板的制备

取一定浓度的P(St-HEA)微球倒入20 mL比

收稿日期:2012-03-16

基金项目:湖北省自然科学基金(2011CBD220);湖北省教育厅中青年优秀人才项目(Q20101505);武汉工程大学研究生教育创新基金项目(20110034);2012年武汉工程大学大学生校长基金项目

作者简介:江学良(1972-),男,安徽肥东人,副教授,博士.研究方向:有机-无机杂化材料与功能高分子.

色皿中,超声分散处理 5 min,然后倒入表面干净的载玻片,自然流延放置于温度为 60 ℃、湿度为 70% 的恒温恒湿箱中,干燥成膜 5 h,取出即得聚合物薄膜模板。

1.4 有序多孔 CeO_2 薄膜的制备

先配制 0.5 mol/L 的硝酸铈溶液,使用 1 mol/L 氨水溶液,调节体系 pH 值,直至形成透明溶胶体系。将前面所制得的聚合物晶体薄膜浸于一定量的透明溶胶中,使得溶胶渗入薄膜中,并暴露空气中使其能进一步水解,5 d 后过滤,80 ℃ 真空干燥 12 h,最后 500 ℃ 下煅烧去模板 5 h,可以制得有序多孔氧化铈薄膜。

1.5 实验表征

聚合物 P(St-HEA) 微球及多孔 CeO_2 薄膜的表面形貌用扫描电镜 (JSM-5510LV 型, JEOL 公司) 表征。随机取 100 个微球粒子,按公式(1) 计算其平均粒径 d_n :

$$d_n = (\sum d_i) / N \quad (1)$$

式(1)中所测单个微球粒径 d_i , nm; 微球数目为 N ; 微球的单分散性可用粒径分布 $C_v(\%)$ 值表征,按式(2) 计算:

$$C_v(\%) = [\sum (d_i - d_n)^2 / N]^{1/2} / d_n \quad (2)$$

采用傅立叶红外分析仪 (Nicolet Magna-IR750 型) 测试聚合物微球的红外光谱,先将聚合物微球乳液真空干燥 12 h,再与 KBr 粉末研磨压制测试。

采用 X 射线衍射仪 (D/MAX - III 型) 测定试样的晶体结构,在管电压 40 kV 的 $\text{CuK}\alpha$ 下,管电流 40 mA,对 $2\theta = 10^\circ \sim 65^\circ$ 扫描,扫描速度为 $4^\circ/\text{min}$ 。

2 结果与讨论

2.1 傅立叶红外分析

图 1 是聚合物 P(St-HEA) 微球的红外光谱图,从图中可知,谱线在 2 850, 2 920 cm^{-1} 处的吸收峰是饱和 CH 或 CH_2 的伸缩振动,谱线在 3 430 cm^{-1} 处的吸收峰是 OH 的伸缩振动峰,而 3 030, 3 060 和 3 080 cm^{-1} 处的吸收峰属于苯环上 CH 的伸缩振动,698 和 758 cm^{-1} 处的两个强峰是单取代苯环上氢的面外弯曲振动,表明聚合物微球含有苯乙烯; 1 730 cm^{-1} 处为 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动,1 180 cm^{-1} 处的谱带为 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的伸缩振动,证实了丙烯酸羟乙酯的存在。

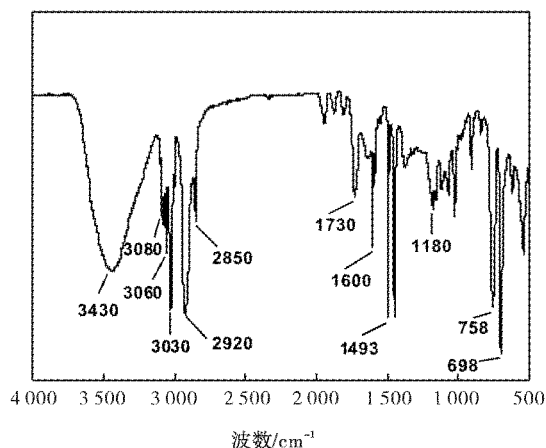


图 1 P(St-HEA) 微球傅立叶红外光谱

Fig. 1 FT-IR spectra of P(St-HEA) microspheres

2.2 扫描电镜分析

加入第一阶段 St 单体的量不变,改变第二阶段混合单体中 HEA 与 St 的用量,得到的聚合物 P(St-HEA) 微球表面形貌如图 2 所示。

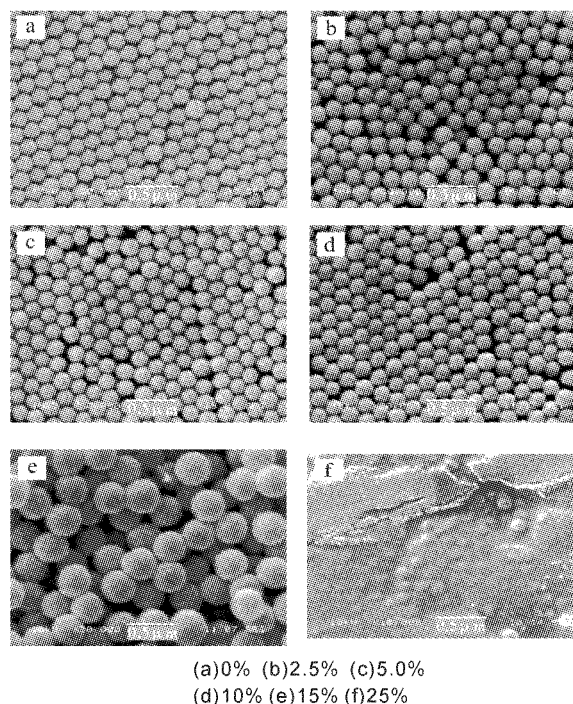


图 2 含不同用量的 HEA (占总单体质量百分比) 聚苯乙烯聚合物微球扫描电镜图

Fig. 2 SEM of different concentration of HEA (the percentage of HEA at all monomer weight) in the polystyrene microspheres

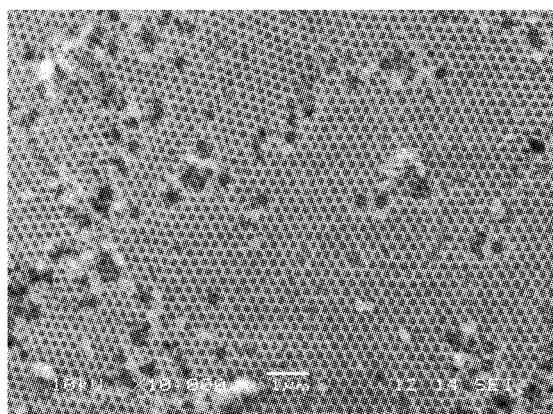
由图 2 可知,HEA 质量分数低于 10 % 时,聚合物 P(St-HEA) 微球粒径约为 260 ~ 280 nm 分散性较好。在后阶段滴加中,当 HEA 用量的增大,微球粒径有所增加,但粒径分布 C_v 增大导致分散性降低;HEA 质量分数为 15 % 时,明显增大微球粒径,达 475 nm, C_v 值为 7.1%; HEA 质量分数 25 % 时,微球彼此粘连,得到连续的膜。

表1 HEA用量对聚苯乙烯聚合物微球粒径和 C_V 影响Table 1 Effect of the concentration of HEA on the diameter and C_V of polystyrene microspheres

	HEA 用量 w/%	粒径 ^a /nm	粒径 ^b /nm	C_V /%
a	0	256	264	3.8
b	2.5	264	277	4.6
c	5.0	266	280	5.5
d	10	273	282	6.8
e	15	475	\	7.1
f	25	\	\	\

注:^aSEM 照片所得聚合物微球平均球粒径;^bBragg Equation 计算所得聚合物微球平均粒径。

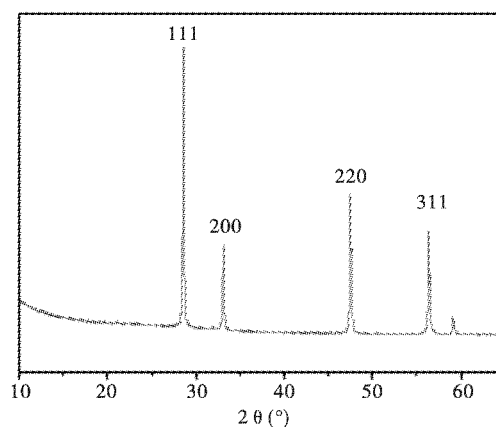
用流延成膜法制备了聚合物 P(St-HEA) 薄膜,选用 HEA 质量分数为 5.0%,所得到的聚合物薄膜为模板制备有序多孔 CeO_2 薄膜。图 3 是在 500 °C 煅烧 5 h 使得 P(St-HEA) 微球完全分解后制得多孔 CeO_2 薄膜的扫描电镜照片,由图可知,多孔 CeO_2 薄膜的孔径分布均匀有序,孔径大小约为 190 nm,但局部存在缺陷。实验结果表明,当前驱体溶液带有一定正电荷,能与弱的负电性 P(St-HEA) 发生作用,这种作用能够使得前驱体进一步渗透,增大与 P(St-HEA) 模板结合力,使得煅烧后 CeO_2 薄膜的孔径分布较为致密、均匀有序。但聚合物薄膜模板浸于 CeO_2 前驱体中使得前驱体浓度从里到外存在一定浓度梯度,即表层的前驱体浓度大于模板内部浓度,在煅烧去除微球时,多孔 CeO_2 倾向于内收缩以致局部塌陷,导致多孔结构缺陷较为明显,丁进月等人也报道类似结果^[10]。

图3 多孔 CeO_2 薄膜扫描电镜图Fig. 3 SEM of the porous CeO_2 thin film

2.3 有序多孔 CeO_2 薄膜晶体结构表征

图 4 是在 500 °C 烧结 5 h 所制得多孔 CeO_2 薄膜的 X-射线衍射谱图。从图可以看出,多孔 CeO_2 薄膜的主要衍射峰分别位于 $2\theta = 28.8^\circ, 33.1^\circ, 48.1^\circ$ 和 56.8° ,对照 CeO_2 的标准卡(JCPDS card,

No 34-0394),可以认为 CeO_2 薄膜的主要衍射峰分别与晶面(111),(200),(220)和(311)相对应,这说明薄膜中 CeO_2 是立方萤石晶体结构。

图4 多孔 CeO_2 薄膜 X 射线衍射图Fig. 4 X-Ray diffraction patterns of the porous CeO_2 thin film

3 结 语

a. FT-IR 分析证实采用乳液共聚法所制备的聚合物微球是 P(St-HEA) 微球。SEM 分析表明,当 HEA 质量分数低于 10 % 时,制备的 P(St-HEA) 微球粒径约为 260 ~ 280 nm,分散性较好。增加 HEA 的用量,微球粒径对应增加,但降低分散性。

b. 当 HEA 质量分数 5.0 %,通过聚合物模板法制备了有序多孔 CeO_2 薄膜,其孔径约为 190 nm。

c. X-射线衍射分析显示有序多孔 CeO_2 薄膜是立方萤石晶体结构。

参考文献:

- [1] Lou X W, Archer L A, Yang Z C. Hollow micro/nanostructures: synthesis and application [J]. Adv Mater, 2008, 20: 1-33.
- [2] Ao Y H, Xu J J, Zhang S H, et al. A one-pot method to prepare N-doped titania hollow spheres with high photocatalytic activity under visible light [J]. Appl Sur Sci, 2010, 256: 2754-2758.
- [3] Chen C H, Abbas F S, Morey, et al. Controlled synthesis of self-assembled metal oxide hollow spheres via tuning redox potentials: versatile nanostructured cobalt oxides [J]. Adv Mater, 2008, 20: 1205-1209.
- [4] Wu C Z, Xie Y, Leil Y, et al. Synthesis of new-phased VOOH hollow "dandelions" and their application in lithium-ion batteries [J]. Adv Mater, 2006, 18: 1727-1732.
- [5] Ma Y R, Qin L M, Ma J M, et al. Facile synthesis of

- hollow ZnS nanospheres in block copolymer solutions [J]. *Langmuir*, 2003, 19:4040–4042.
- [6] Liu Y, Sun D. Development of $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{CeO}_2 - \text{TiO}_2/\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ as catalyst for catalytic wet air oxidation of methyl orange azo dye under room condition [J]. *Appl Catal B*, 2007, 72: 205–211.
- [7] 李海青, 闫卫东. 聚合物孔材料的合成与应用[J]. *高分子通报*, 2005(1):25–30.
- [8] Guo Z Y, Jian F F, Du F L. A simple method to controlled synthesis of CeO_2 hollow microspheres [J]. *Scr Mater*, 2009, 61: 48–51.
- [9] 秦振平, 郭红霞. 模板法合成有序多孔材料研究进展[J]. *化工进展*, 2002, 21(5):323–327.
- [10] 丁进月, 钟良, 赵巧玲. 以两亲性共聚物为模板溶胶-凝胶法制备 WO_3 多孔薄膜及其氢致变色特性的研究[J]. *化学学报*, 2009, 67(2):179–184.

Preparation of porous cerium oxide thin film with colloidal crystals as template

JIANG Xue-liang, DU Ying, REN Jun, WU Tian-ji, WANG Wei

(School of Material Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: P(St-HEA) latex particles were prepared by emulsion copolymerization. The thin films were obtained by the cast film forming method and a ordered porous cerium oxide (CeO_2) thin film was obtained by colloidal crystal templates. The monodispersity of the particles and the structure of ordered porous CeO_2 thin film were characterized by infrared spectroscopy, scanning electron microscope and X ray diffraction analysis. The results show that the monodispersity of latex particles and surface quality of colloidal crystal particles are finer at the content of HEA lower than 10%. Ordered porous CeO_2 thin films are prepared by the colloidal crystal template, and the average diameter of the porous is about 190 nm. X ray diffraction analysis indicates the porous CeO_2 thin film is the face-centered crystal structure.

Key words: P(St-HEA) latex particles; colloidal crystal template; CeO_2 ; ordered porous thin film

本文编辑: 龚晓宁



(上接第 23 页)

Fatigue analysis of orthotropic steel bridge deck and improvement of ideas of structural details

JIANG Yong, CHEN Wei-zhen, QIAN Ji

(Department of Bridge Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: Fatigue cracking in orthotropic steel bridge has become a common phenomenon. Fatigue details of orthotropic steel panel were analyzed, and several typical fatigue cracks and its failure mode were discussed. According to field measurement axle load spectrum, the fatigue life of a typical real bridge fatigue details was calculated based on finite element analysis and simulation. The result show that, the fatigue life of fatigue checking point of the bridge meets the requirements according to foreign standards, however, when calculating the life using field measurement axle load spectrum, fatigue life of both longitudinal ribs butt welds and longitudinal ribs and roof weld are not able to meet the requirements. In order to improve the fatigue performance of orthotropic steel bridge deck, we need to reduce the weld or improve weld resistance. Two new ideas of improvement for the structural details are proposed.

Key words: orthotropic steel bridge deck; fatigue; structural details; fatigue life assessment

本文编辑: 龚晓宁