

纳米 CeO_2 /聚苯乙烯杂化材料的制备及表征*

董相廷 张丽** 张伟

(长春光学精密机械学院材料化工系, 长春 130022)

王丽萍 洪广言

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春 130022)

摘要 用反相胶束微乳液法制备了纳米 CeO_2 /聚苯乙烯杂化材料. XRD 分析表明, 纳米 CeO_2 /聚苯乙烯杂化材料中, CeO_2 是无定形粒子. XPS 分析表明, 杂化材料并非简单的物理混合, CeO_2 纳米粒子与有机物之间存在着一定强度的化学键. FTIR 分析表明, CeO_2 粒子的吸收存在蓝移现象.

关键词: Ce, CeO_2 , 纳米粒子, 苯乙烯, 杂化材料

CeO_2 纳米粒子的制备及性质的研究已有较多的报导^[1-6]. 无机-有机纳米杂化材料将会形成重要的多功能材料, 具有良好的机械、光、电、磁等功能特性, 在许多领域具有广泛的应用前景. 人们已经利用各种方法制备出无机-有机纳米杂化材料, 例如松弛自动分散法、纳米微粒直接分散法、原位生成法、前驱体法、层间嵌插法、LB 膜技术等. 这几种方法各具特色, 各有不同的适用范围^[7,8]. 本文用反相胶束微乳液法制备了纳米 CeO_2 /聚苯乙烯杂化材料, 并对其进行了表征.

1 实验部分

1.1 样品的制备

取一定量的 Triton X-100、 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 和 80 mL 环己烷用磁力搅拌器搅拌, 滴入 2 ~ 10 mL 的正丁醇, 直至混合液透明清亮. 此即为制成的含有 Ce^{3+} 的微乳液. 含浓 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的微乳液制法同上. 在充分搅拌下, 将含有 Ce^{3+} 的微乳液滴入含有浓 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的微乳液中, 搅拌至混合液呈浅黄色胶体. 蒸馏除去环己烷、水、正丁醇. 将包覆有表面活性剂 Triton X-100 的 CeO_2 在真空、 140°C 保温 2 h, 量取一定的样品加入到含有苯乙烯的试管中, 再加入偶氮二异丁腈后充分振荡, 在 140°C

$^\circ\text{C}$ 减压聚合 3 h, 制得黄棕色半透明的纳米 CeO_2 /聚苯乙烯杂化材料.

1.2 测试方法

用日本理学 D/MAX-IIIB 型 X 射线衍射仪进行 XRD 分析, 工作电压为 40 kV, 工作电流为 20 mA, 采用 Cu 靶 K_α 辐射. 用英国 VG Scientific Limited 公司 ESCALAB-MK II 型光电子能谱仪进行能谱分析, 工作真空度为 $1.07 \times 10^{-5} \text{ Pa}$, 表面电荷效应对结合能的影响用污染碳峰 ($\text{C } 1s = 284.6 \text{ eV}$) 校正, 采用 $\text{Al } K_\alpha$ (1486.6 eV) X 射线源, 工作电压为 12 kV, 工作电流为 20 mA, 数据处理采用仪器携带的 ESCAVGS 100 固定程序. 采用日本岛津 DT-30 型热分析仪进行热分析, 升温速率 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 空气气氛. 采用 BIO-RAD-7 型红外光谱仪进行红外分析.

2 结果与讨论

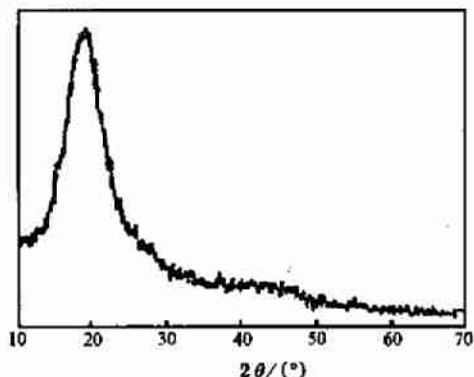
2.1 TEM 分析

为了研究所合成的纳米 CeO_2 的粒径与形貌, 将包覆有表面活性剂 Triton X-100 的 CeO_2 粒子进行了透射电镜分析, 如图 1 所示. 可见 CeO_2 粒子为球形, 大小均匀, 粒径约为 5 nm.

2.2 XRD 分析

2001-02-12 收到初稿, 2001-04-24 收到修改稿 联系人: 董相廷 (E-mail: xiangting_dong_ciom@263.net)
助项目 (20000128) **内蒙古海拉尔市第二中学

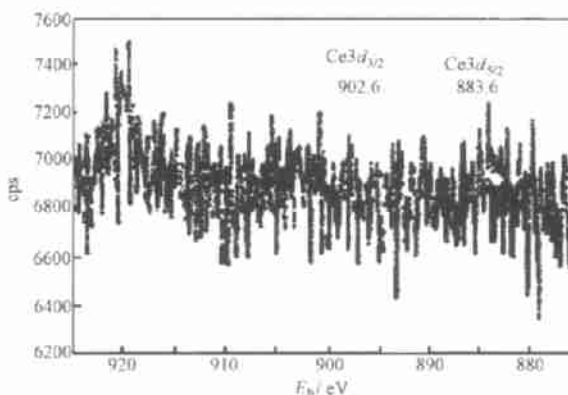
*吉林省科技发展计划资

图1 CeO₂ 纳米粒子的电镜照片Fig. 1 TEM photograph of CeO₂ particulates图2 纳米 CeO₂/聚苯乙烯杂化材料的 XRD 图Fig. 2 XRD pattern of nanometer-sized CeO₂/polystyrene hybrid material

CeO₂/聚苯乙烯纳米杂化材料的 XRD 如图 2 所示。从图 2 可见, XRD 曲线并没有明显的衍射峰, 只在 20.12° 附近有一个较大的曲线突起。这是典型非晶有机物的特征, 表明纳米杂化材料中不存在晶化的 CeO₂ 纳米粒子, 即在真空、140 °C 下并没有使 CeO₂ 粒子晶化^[2]。

2.3 光电子能谱分析

为了研究 CeO₂ 纳米粒子在杂化前后表面状态的变化, 并分析粒子与表面活性剂包覆后可能的结合形式, 测定了纳米 CeO₂/聚苯乙烯杂化材料的 XPS 谱, 如图 3 所示。从图 3 可见, CeO₂ 纳米粒子确实存在于聚苯乙烯中, 其中 CeO₂ 的含量为 1.82% (质量分数)。杂化前, CeO₂ 的 Ce 3d_{5/2} 结合能为 881.6 eV, Ce 3d_{3/2} 的结合能为 899.9 eV, 两者

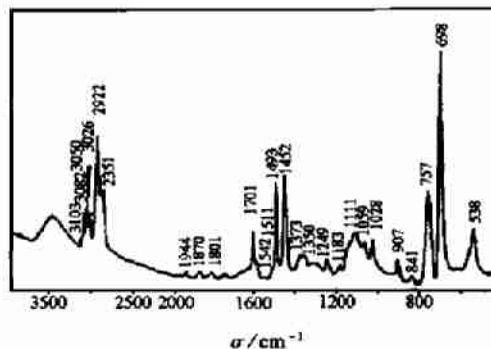
图3 纳米 CeO₂/聚苯乙烯杂化材料的 XPS 图Fig. 3 XPS spectrum of nanometer-sized CeO₂/polystyrene hybrid material

之差为 18.3 eV。杂化后, CeO₂ 的 Ce 3d_{5/2} 和 Ce 3d_{3/2} 的结合能分别为 883.6 及 902.6 eV, 结合能差为 19 eV。杂化后 CeO₂ 的 Ce 3d_{5/2} 的结合能比杂化前高了 2 eV, Ce 3d_{3/2} 的结合能向高能迁移了 2.7 eV。这说明, CeO₂ 中 Ce 原子的原子核与内层电子之间的结合力已经发生变化, 杂化材料并非简单的物理混合, CeO₂ 纳米粒子与有机物之间存在着一定强度的化学键, 有机物中若干表面原子已经占据了 CeO₂ 表面的不饱和部位^[9]。

2.4 FTIR 分析

图 4 是纳米 CeO₂/聚苯乙烯杂化材料的红外光谱图。

3450 ~ 3420 cm⁻¹ 的谱带对应于纳米 CeO₂/聚苯乙烯杂化材料中存在的吸附水的 -OH 振动; 3103 ~ 2851 cm⁻¹ 的谱带对应于 -CH₂ 的伸缩和扭曲振动; 1183 ~ 1000 cm⁻¹ 的谱带对应于表面活性剂中的醚键振动; 1493、1452、1061、757 和 698 cm⁻¹

图4 纳米 CeO₂/聚苯乙烯杂化材料的红外光谱图Fig. 4 FTIR spectrum of nanometer-sized CeO₂/polystyrene hybrid material

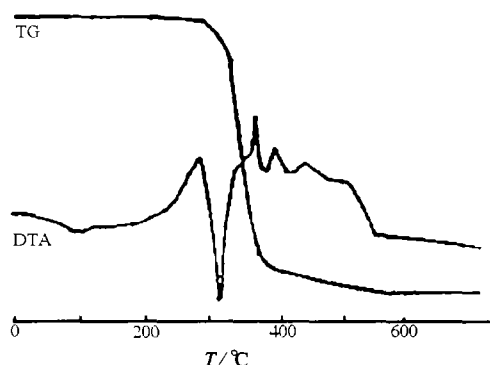


图5 纳米 CeO₂/聚苯乙烯杂化材料的热分析图

Fig. 5 TG-DTA curves of nanometer-sized CeO₂/polystyrene hybrid material

的谱带对应于苯环的振动. 吸收峰的数目和聚苯乙烯的谱带相同^[10], 但 698 cm⁻¹ 的振动大大加强, 可能是表面活性剂和聚苯乙烯中的苯环共同作用的结果. 538 cm⁻¹ 的谱带主要是 Ce-O 键振动. 这主要是由于在微乳液中 CeO₂ 粒子和表面活性剂络合作用产生了稀土配位物, 从而生成出较小的粒子, 量子尺寸效应导致粒子表面张力增大, 颗粒内部产生了畸变, 使键长变短, 键振动频率升高, 导致出现蓝移.

2.5 TG-DTA 分析

为了研究纳米 CeO₂/聚苯乙烯杂化材料的热氧化行为, 进行了 TG-DTA 分析, 结果如图 5 所示. 从图 5 可见, 在 50~192 °C 温度区间内, 样品没有失重. 此间的吸热峰可认为是纳米 CeO₂/聚苯乙烯杂化材料的熔融峰. 在 288 °C 样品有急剧失重, 此放热峰可认为是没有和苯乙烯聚合的表面活性剂分解放热所致. 在 330~370 °C 温度范围内, 样品失重最大, 是聚苯乙烯的分解所致. 聚苯乙烯的分解分为两步, 330 °C 开始分解, 主要是聚苯乙烯的解聚反应; 随温度的升高, 聚苯乙烯的分解逐渐转化为无规断链反应, 在 370 °C 时聚苯乙烯的无规断链反应速率达到最大值. 从 400 到 510 °C 的温度区间内, 样

品有缓慢的失重现象, 主要是含碳有机物的分解挥发所致. 随温度的继续升高, 样品不再失重, 此时是 CeO₂ 的比表面积增大的过程.

3 结 论

本文用反相胶束微乳液法制备了性能良好的纳米 CeO₂/聚苯乙烯杂化材料. XRD 分析表明, 在纳米 CeO₂/聚苯乙烯杂化材料中, CeO₂ 粒子是无定形的. FTIR 分析表明, CeO₂ 粒子中 Ce-O 键的吸收存在蓝移现象. XPS 分析表明, 纳米 CeO₂/聚苯乙烯并非简单的物理混合, 而是在 CeO₂ 纳米粒子与有机物之间存在着一定强度的化学键.

References

- 1 Masui T, Machida K, Mori H, et al. *J. of Alloys and Compounds*, **1997**, **256**, 97
- 2 Dong X T, Qu X G, Hong G Y, et al. *Chin. Sci. Bull.*, **1996**, **41** (16): 1396
- 3 Watkins J J, Mc Carthy T. *J. Polymer Mater. Sci. Eng.*, **1995**, **73**: 158
- 4 Dong X T, Hong G Y, Yu D C, et al. *J. Mater. Sci. Technol.*, **1997**, **13**(2): 113
- 5 Lan T, Pinnavaia T. *J. Chem. Mater.*, **1994**, **6**: 2216
- 6 Dong X T, Hu Y, Zhang W, et al. *J. Changchun Institute of Optics and Fine Mechanics*, **1999**, **22**(4): 1 [董相廷, 胡 耀, 张伟等. 长春光学精密机械学院学报 (*Changchun Guangxue Jingmu Jixie Xueyuan Xuebao*), **1999**, **22**(4): 1]
- 7 Mou J M, Zhang L D. *Physics*, **1996**, **25**(1): 31 [牟季美, 张立德. 物理 (*Wuli*), **1996**, **25**(1): 31]
- 8 Wang L P, Hong G Y. *J. of Functional Material*, **1998**, **29**(1): 343 [王丽萍, 洪广言. 功能材料 (*Gongneng Cailiao*), **1998**, **29**(1): 343]
- 9 Shi S, Lu R H, Wang H Q. *Chemistry Bulletin*, **1998**, (12): 51 [石 硕, 鲁润华, 汪华卿. 化学通报 (*Huaxue Tongbao*), **1998**, (12): 51]
- 10 He M J, Dong X X. *Macromolecular Physics*. Shanghai: Fudan University Press, 1990, 10 [何曼君, 董西侠. 高分子物理. 上海: 复旦大学出版社, 1990, 10]

Preparation and Characterization of Nanometer-sized CeO₂ /Polystyrene Hybrid Material*

Dong Xiang-Ting Zhang Li Zhang Wei

(*Department of Materials and Chemical Engineering, Changchun Institute of Optics and Fine Mechanics, Changchun 130022*)

Wang Li-Ping Hong Guang-Yan

(*Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022*)

Abstract Nanometer-sized CeO₂/polystyrene hybrid material was prepared using reversed micelles microemulsion method. XRD analysis revealed that the CeO₂ nanoparticles in polystyrene were amorphous. XPS patterns indicated that the hybrid material was not a simply physical mixture, but a certain strength of chemical bond between CeO₂ nanoparticles and polystyrene existed. FTIR patterns revealed that the absorption of Ce-O bond in hybrid material was blue-shifted.

Keywords: Ce, CeO₂, Nanoparticles, Styrene, Hybrid material

Received: February 12, 2001, Revised: April 24, 2001 Correspondent: Dong Xiang-Ting (E-mail: xiangting_dong_ciom@263.net).

* The

Project Supported by the Foundation for the Technological Development Program of Jinlin Province