

(MCM-41)-La₂O₃ 纳米复合材料的制备、表征及光学性质

赵紫军¹ 翟庆洲^{*,1} 邹明强²

(¹ 长春理工大学纳米技术研究中心, 长春 130022)

(² 中国检验检疫科学研究院, 北京 100123)

摘要: 借助水热法,以正硅酸乙酯为硅源,十六烷基三甲基溴化铵为模板剂,在碱性条件下制备了纳米 MCM-41 分子筛。通过固相热扩散法将 La₂O₃ 组装到 MCM-41 介孔孔道中,制备出含 La₂O₃ 不同浓度的(MCM-41)-La₂O₃ 主-客体纳米复合材料。采用化学分析、粉末 XRD、FTIR、77 K 低温 N₂ 吸附-解吸附、固体扩散漫反射吸收光谱、拉曼光谱、扫描电镜和发光光谱对主-客体复合材料进行表征。粉末 XRD 结果表明,La₂O₃ 组装到 MCM-41 分子筛的孔道后并未破坏分子筛骨架,在所制备的(MCM-41)-La₂O₃ 主-客体纳米复合材料中 MCM-41 骨架结构仍然具有较高的有序性,并且,随着植入客体材料浓度的增加复合材料的有序度有所降低。红外光谱表明所制备的纳米复合材料主体分子筛骨架完好;低温氮气吸附-解吸附技术表明 La₂O₃ 已经部分地占据了 MCM-41 分子筛孔道,导致分子筛的比表面积和孔体积都有所降低;固体扩散漫反射吸收光谱表明吸收光谱的吸收峰发生了蓝移现象,并表现出量子限域效应,说明 La₂O₃ 已经组装到了 MCM-41 分子筛的孔道中;拉曼光谱表明所制备的复合材料没有出现新的特征峰,表明 La₂O₃ 已经组装到了 MCM-41 分子筛的孔道中;扫描电镜表明(MCM-41)-La₂O₃ 样品的外观非常规整,主要呈现的是球状结构,La₂O₃ 含量为 10%时,(MCM-41)-La₂O₃ 的平均粒径为(114±10) nm。发光光谱研究结果表明,所制备的复合材料(MCM-41)-La₂O₃ 样品在 396 nm 处具有较好的发光性质,因而具有作为发光材料潜在应用前景。

关键词: 纳米复合材料; 纳米 MCM-41 分子筛; La₂O₃; 固相热扩散法; 发光

中图分类号: O611.4

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2010)10-1776-08

Preparation, Characterization and Optical Properties of (MCM-41)-La₂O₃ Nanocomposite Material

ZHAO Zi-Jun¹ ZHAI Qing-Zhou^{*,1} ZOU Ming-Qiang²

(¹Research Center for Nanotechnology, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022)

(²Chinese Academy of Inspection and Quarantine, Beijing 100023)

Abstract: Nanoscale MCM-41 molecular sieve was prepared in alkaline medium by hydrothermal method using cetyltrimethylammonium bromide as template, tetraethoxysilane as silica resource. La₂O₃ was incorporated into the mesoporous channels of the MCM-41 molecular sieve by solid phase thermal diffusion method. The (MCM-41)-La₂O₃ nanocomposite materials with different concentrations were prepared. By means of chemical analysis, powder X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), low temperature nitrogen adsorption-desorption technique at 77 K, solid state diffuse reflection absorption spectroscopy, Raman spectroscopy, scanning electronic microscopy (SEM) and luminescence spectra, the host-guest nanocomposites materials were characterized. Powder XRD results showed that after La₂O₃ was encapsulated into the channels of the molecular sieve, the frameworks of the prepared materials were not destroyed. The framework structures of the MCM-41 still had high ordered property in the prepared (MCM-41)-La₂O₃ host-guest nanocomposite materials. As the increase in the concentration of the embedded guest material, the degree of order of the composite materials

收稿日期: 2010-06-07。收修改稿日期: 2010-07-08。

中美国际合作项目(No.2008DFA40270, 270330, KYC-MX-XM-2009-001)资助。

*通讯联系人。E-mail: Zhaiqingzhou@163.com, zhaiqingzhou@hotmail.com

第一作者: 赵紫军, 男, 29 岁, 硕士; 研究方向: 纳米材料。

decreased. Infrared spectra showed that the host molecular sieve frameworks of the prepared nanocomposite materials were intact. The low-temperature nitrogen adsorption-desorption technique indicated that the La_2O_3 has been partially occupied the pores of the MCM-41 molecular sieve, which resulted in the decrease in surface area and pore volume of the molecular sieve. The solid state diffuse reflection absorption spectra showed that for the absorption peaks of absorption spectra blue shift phenomena took place and the quantum confinement effect exhibited. It indicated that La_2O_3 has been encapsulated in the pores of the MCM-41 molecular sieve. Raman spectra showed that for the prepared composite materials no new characteristic peak appeared, showing La_2O_3 has been encapsulated into the channels of the MCM-41 molecular sieve. SEM showed that the appearance of the (MCM-41)- La_2O_3 sample was very orderly and the mainly presented form was globular structure. When the content of La_2O_3 was 10%, the average particle diameter of the (MCM-41)- La_2O_3 was (114 ± 10) nm. The research results of luminous spectra showed that the (MCM-41)- La_2O_3 sample prepared has good luminous properties at 396 nm. Thus, the (MCM-41)- La_2O_3 have the potential foreground as luminous material.

Key words: nanocomposite material; nanoscale MCM-41 molecular sieve; lanthanum oxide; solid phase thermal diffusion method; luminescence

0 引言

介孔材料由于具有比表面积大、孔道有序、孔径可调及孔道表面可修饰等特点使其具有很高的活性和极大的吸附容量,以及作为无机材料所具有的机械和热稳定性,使其自合成之初就得到了快速发展和广泛应用^[1-6]。特别是近几年以介孔材料为基体进行功能材料的组装已成为人们研究的热点^[7-12]。采用介孔材料作为主体,把不同的功能客体分子组装到主体介孔材料的孔道中,可以制备出不同种类的超分子复合功能材料。这将有利于实现从分子水平生产光学、电学、磁学元件,如高亮度全彩色发光二极管、高密度记录数字视盘、平面彩色显示器件、短波长激光以及显示材料、光电子学器件等,对于纳米材料的研究具有重要的意义^[13-14]。2001年由Cai等首次合成了纳米MCM-41分子筛^[15]。自从MCM-41分子筛发现以来,由于它具有比表面积大、孔道均匀、六方有序、孔径在1.5~10 nm范围内连续可调以及具有较好的热稳定性和水热稳定性,从而使它在催化、吸附、光、电、磁等许多领域有着广泛的潜在应用价值^[16-18]。MCM-41分子筛具有允许分子进入的更大的内表面和孔道,所以它可以处理较大的分子或基团,因此该类材料的使用为重油、渣油的催化裂化开辟了新天地。在有序排列的孔道中生长金属、半导体等化学个体,可以制备稳定的纳米颗粒或纳米线。由于量子尺寸效应及界面耦合效应的影响,获得的有序介孔异质复合材料,将具有奇异的

物理、化学性能。利用MCM-41组装后所得到的纳米复合材料有着比组装前更优良的性能。MCM-41中均匀有序的孔道和空笼使得被组装的物质得到很好的分散,粒径得到有效的控制,因而使这些物质组装后的性能都有很大的提高,所得到的材料被广泛地应用在光电子、生物制药、精细化工、催化等许多领域。因此,分子筛纳米孔作为纳米模板和在其孔道中组装某些客体材料方面的研究引起了人们极大的关注^[19-20]。

La_2O_3 作为一种轻稀土材料,在光学玻璃、电子陶瓷、荧光粉、高折射光学纤维板、光学仪器等领域有着广泛的应用前景^[21],对其在分子筛孔道内的组装研究,具有极大兴趣。但在纳米MCM-41分子筛中组装 La_2O_3 的研究尚未见报道。本研究以纳米MCM-41分子筛作主体, La_2O_3 作为客体,采用固相热扩散法制备了(MCM-41)- La_2O_3 纳米复合材料,以化学分析、粉末XRD、FTIR、77 K N_2 吸附-解吸附、拉曼光谱、扫描电镜和发光研究对制备的材料进行了表征,考察材料的发光现象。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

实验所用原料为:正硅酸乙酯(TEOS,中国医药集团上海化学试剂厂);十六烷基三甲基溴化铵(CTMAB,中国医药集团上海化学试剂厂);氢氧化钠(北京化工厂);氧化镧(国药集团化学试剂有限公司);所用试剂均为分析纯试剂;水为去离子水;HJ-

6A 型数显多头磁力恒温搅拌器(江苏省金坛市荣华仪器制造有限公司)。

1.2 (MCM-41)-La₂O₃ 纳米复合材料制备

首先取 480 mL 蒸馏水,80 ℃时强烈搅拌下加入 1.0 g CTMAB,待溶液成均相后,加入 2.0 mol·L⁻¹ 的 NaOH 溶液 3.5 mL,搅拌均匀后,缓慢滴加 5 mL 的 TEOS,保持 80 ℃反应 2 h,然后过滤,蒸馏水洗涤所得产品,室温干燥,得样品原粉;将样品原粉放入马弗炉中在 500 ℃温度下灼烧 4 h,得纳米 MCM-41 样品。室温下称取 0.1425 g 已煅烧的 MCM-41 分子筛和 0.0075 g La₂O₃ 粉末混合,再取 0.135 g 已煅烧 MCM-41 分子筛和 0.015 g La₂O₃ 粉末混合,分别放入研钵并研磨均匀,然后再将混合物放入马弗炉中,于 520 ℃下焙烧 24 h,炉中冷却到室温。即制得 La₂O₃ 质量分数为 5% 和 10% 的 2 种 (MCM-41)-La₂O₃ 纳米复合材料,分别记为 (MCM-41)-La₂O₃-(I) 和 (MCM-41)-La₂O₃-(II)。

1.3 样品的表征

对 (MCM-41)-La₂O₃ 纳米复合材料进行化学分析时,对硅含量采用重量法,对镧含量采用 DBC-偶氮胂分光光度法于 722S 型分光光度计(上海棱光技术有限公司)上进行测定^[22]。粉末 XRD 测试在 D5005 衍射仪(德国 Siemens 公司)上进行。测定条件:Cu 靶 K α 射线,X-射线波长 0.154 18 nm,管电压 30 kV,管电流 20 mA,2 θ 值从 0.4°到 10°,步长为 0.02°。傅里叶变换红外光谱(FTIR):样品红外光谱采用 KBr 压片法,测试时,KBr 用量为 99%,样品为 1%,在美国 Mike 公司 Nicolet 5DX-FTIR 光谱仪上测定。N₂ 吸附-解吸附:样品的比表面积和孔体积在 Micromeritics ASAP2010M 型(美国 Mike 公司)吸附仪上于 77 K 测定,样品先在 573 K 下抽真空活化 12 h,数据按 BdB (Broekhoff and de Boer)模型计^[23]。BET(Brunner-Emmett-Teller)法^[24]测得样品的比表面积,BJH(Barrett-Joyner-Halenda)法^[25]分析其孔结构。紫外-可见光固体扩散漫反射吸收光谱:样品在 U-4100 紫外分光光度计(日本日立电器公司)上进行测试。在测定过程中,数据的搜集和分析都是利用 PC 机来自动完成的,并且测定结果经过专用的操作系统自动进行修正。拉曼光谱:样品是在便携式拉曼检测仪(美国 Optotrace Technologies, Inc.)上进行。扫描电镜:样品是在 JEOL JSM-56001 型(日本)扫描仪上进行测试。发光研究:荧光光谱在 SPEX-FL-2T-2 型(美国 SPEX 公司)双光栅荧光光谱仪上于室温

(20 ℃)测定。

2 结果与讨论

2.1 化学分析

硅含量采用重量分析法。经分析,(MCM-41)-La₂O₃(I)、(II) 2 个样品中 Si 的重量百分含量分别为 44.33% 和 42.03%。镧含量采用分光光度法测定。经分析,(MCM-41)-La₂O₃ 2 个样品中 La 的重量百分含量分别为 2.13% 和 4.26%。由此得出两个样品的 Si/La 物质的量比分别为 103.27 和 48.96。

2.2 粉末 XRD 分析

图 1 为样品在 0°~10°的 XRD 图。从图上可看出,3 个样品的 XRD 衍射峰对应于介孔材料的结构特征,且都具有 MCM-41 型材料六方相的结构特征,即在对应低角度有较强的 Bragg 衍射峰。各特征峰值分别对应晶面(100)、(110)、(210)和(220),最强峰对应六方相(100)晶面。由公式 $a_0 = \frac{2}{\sqrt{3}} d_{100}$ 可推算

出具有空旷骨架结构的 MCM-41 的晶胞参数, θ 与 d 之间的关系可根据布拉格公式 $2d\sin\theta = n\lambda$ 换算。特征峰的 d_{100} 值和 a_0 值均列于表 1 中。

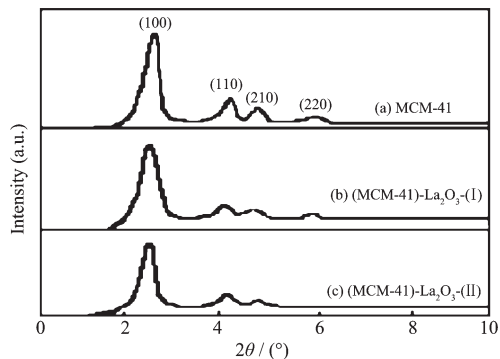


图 1 样品的小角 XRD 图

Fig.1 Small angle XRD patterns of samples

图中曲线 a 和曲线 b、c 为未组装的分子筛和组装后的复合材料的 XRD 图。从图中可以看出,在组装 La₂O₃ 的过程中,分子筛保持了晶格有序度,但是曲线 b、c 和曲线 a 相比(100)、(110)、(210)和(220)的特征衍射峰的强度都有所降低并且曲线 c 的(220)的特征衍射峰消失,这可归结为复合材料中主体 MCM-41 骨架有序度降低。曲线 c 的特征峰相比曲线 b 的特征峰也有所降低,这是由于植入 La₂O₃ 客体的浓度增加而导致的。并且从表 1 可见,组装后的产物较未组装分子筛的 d_{100} 值有所增加,并且介孔材料衍射的特征峰都存在,说明 La₂O₃ 的引入

表 1 制备材料的物理化学性质

Table 1 Physicochemical properties of the prepared materials

Sample	Crystal face spacing, d_{100} / nm	Unit cell parameter, a_0^a / nm	BET specific surface area / ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Pore volume ^b / ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Pore size ^c / nm	Wall thickness ^d / nm	n_s/n_{1s}
MCM-41	3.34	3.85	960.9	0.566	2.29	1.56	∞
(MCM-41)-La ₂ O ₃ -(I)	3.57	4.12	943.1	0.511	2.00	2.12	103.27
(MCM-41)-La ₂ O ₃ -(II)	3.69	4.26	900.1	0.499	1.87	2.39	48.96

^a Unit cell parameter, $a_0 = \frac{2}{\sqrt{3}} d_{100}$; ^b BJH adsorption cumulative volume of pores; ^c Pore size calculated from the adsorption branch;

^d Wall thickness calculated by (a_0 ; pore size).

并未破坏介孔结构,仍然保持 MCM-41 六方规则排列的孔道结构。

图 2 为 La₂O₃、MCM-41 分子筛、(MCM-41)-La₂O₃-(I)和(MCM-41)-La₂O₃-(II)在广角的粉末 XRD 曲线,MCM-41 分子筛在这个区间没有特征峰出现。(MCM-41)-La₂O₃-(II)分别在 15.8°、27.5°和 39.1°出现了 3 个特征峰,这 3 个特征峰峰分别对应 La₂O₃ 在 15.8°的[100]晶面,27.5°的[101]晶面和 39.7°的[110]晶面,这说明 La₂O₃ 已进入到 MCM-41 中。

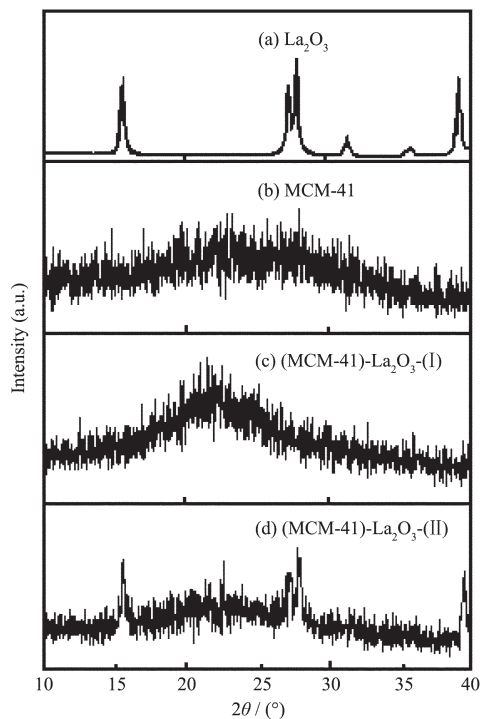


图 2 样品的广角 XRD 图

Fig.2 Wide angle XRD patterns of samples

2.3 傅里叶变换红外光谱

图 3 是对制得产物的红外光谱表征结果。图中的曲线 a,b,c,d 分别是 La₂O₃、MCM-41、(MCM-41)-La₂O₃-(I)和(MCM-41)-La₂O₃-(II)的红外光谱图。MCM-

41 中的 Si-O-Si 键能引起骨架的对称伸缩振动、不对称伸缩振动和弯曲振动。另外,端基 Si-OH 的对称伸缩振动也有所体现。图 3 中 b、c、d 各曲线分别在 1040、1036、1032 cm^{-1} 处的特征峰,由 Si-O-Si 键的反对称伸缩振动引起;在 796、798、794 cm^{-1} 处的特征峰,由 Si-O-Si 的对称伸缩振动引起;在 460、458、461 cm^{-1} 则对应于 Si-O-Si 键的弯曲振动;在 966、970、968 cm^{-1} 处的特征峰,是端基 Si-OH 的对称伸缩振动引起的。将曲线 c、d 与曲线 a 和曲线 b 对比可以看出,组装了 La₂O₃ 的介孔分子筛 MCM-41 红外吸收光谱与 La₂O₃ 和介孔分子筛 MCM-41 的光谱相比:(1) 复合材料红外光谱强度降低,说明 MCM-41 结晶度降低;(2) 未出现 La₂O₃ 新特征峰,说明 La₂O₃ 可能均匀地分散在分子筛孔道内,以量子点或量子线形式存在,而未出现其特征峰;(3) 所制备的主-客体复合材料骨架完好。

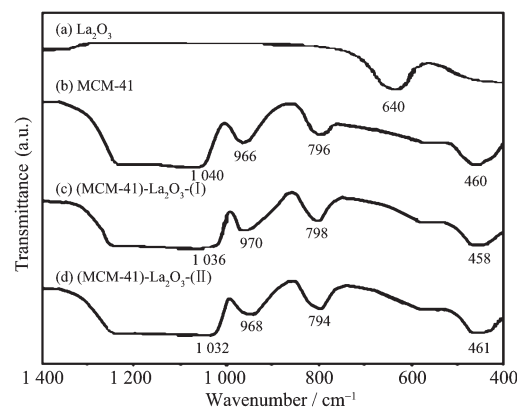


图 3 样品的红外光谱图

Fig.3 Infrared spectra of samples

2.4 N₂ 吸附-解吸附研究

图 4 分别是样品的 N₂ 吸附-脱附曲线以及由脱附曲线得出的孔径分布图。从图 4A 可以看出,样品的 N₂ 吸附-脱附等温线属于 Langmuir IV 型等温

线,这种类型的曲线表明材料具有典型的介孔结构特征。MCM-41 和(MCM-41)- La_2O_3 主-客体复合材料在相对压力 $p/p_0 < 0.25$ 时, N_2 吸附量随着相对分压的升高而缓慢的增加,这是由于 N_2 在孔表面发生单分子层吸附所致。当相对压力 p/p_0 在 0.25~0.30 之间时 MCM-41 和 (MCM-41)- La_2O_3 主-客体复合材料对 N_2 吸附量激增,并且, MCM-41 比(MCM-41)- La_2O_3 主-客体复合材料对 N_2 吸附量激增的还要快。这是由于吸附质的毛细管凝聚作用所致,是因为在一个毛细孔中,若能因吸附作用形成一个凹形的液面,与该液面成平衡的蒸汽压力 p 必小于同一温度下平液面的饱和蒸汽压力 p_0 ,当毛细孔直径越小时,凹液面的曲率半径越小,与其相平衡的蒸汽压力越低。换句话说,当毛细孔直径越小时,可在较低的 p/p_0 压力下,在孔中形成凝聚液,但随着孔尺寸增加,只有在更高

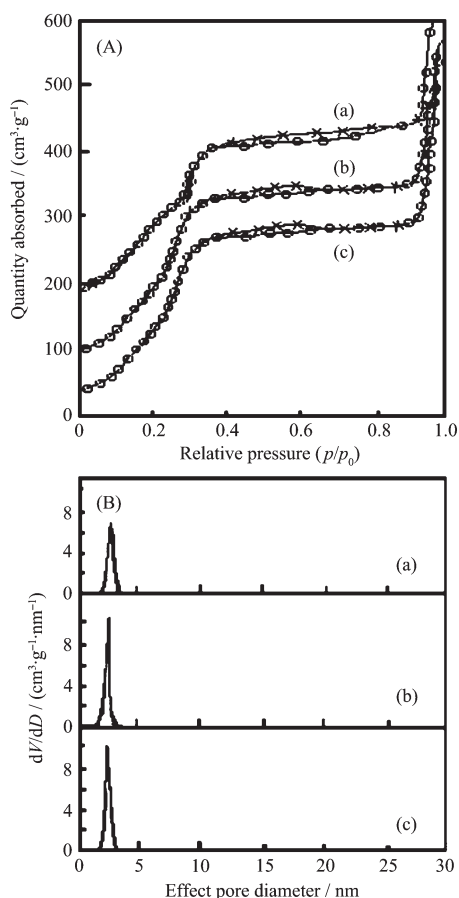
的 p/p_0 压力下形成凝聚液。但是,(MCM-41)- La_2O_3 的曲线突跃明显小于纳米 MCM-41 分子筛的曲线突越程度。也就是说,b、c 曲线比 a 曲线略加平缓,这是吸附质分子在孔道内产生毛细管凝聚现象所致。但 b、c 曲线激增的坡度仍然很大,这是因为 La_2O_3 在孔道内均匀分布,且孔径分布较窄。当相对压力 p/p_0 在 0.30~0.90 之间时,a 曲线出现较长的吸附平台,由于 La_2O_3 在孔道内均匀分布,且孔径分布较窄,b、c 曲线比 a 曲线较先出现吸附平台,这是因为 N_2 在 (MCM-41)- La_2O_3 纳米复合材料孔道表面较先达到吸附平衡。当相对压力 p/p_0 在 0.90~1.00 之间时,a、b、c 曲线均又出现明显的突跃现象,这是由于 N_2 在大颗粒之间的毛细管凝聚所致。另外,组装进 La_2O_3 的分子筛材料的比表面积仍然很高, (MCM-41)- La_2O_3 和 MCM-41 主-客体复合材料的 N_2 吸附-解吸附曲线形状非常相近,表明引入的 La_2O_3 没有破坏 MCM-41 介孔孔道的结构。

从图 4B 可知,所制备的样品孔径分布图像都接近高斯分布,说明已制备出具有规整的一维孔道结构的 MCM-41 分子筛和成功地制备出了两种 La_2O_3 浓度的(MCM-41)- La_2O_3 复合材料。MCM-41 组装 La_2O_3 之后,其比表面积、孔径大小和孔容积等参数都同时有所下降,并且,随着 La_2O_3 浓度的增大这些参数下降的越快。晶面间距、晶胞参数和孔壁厚在 La_2O_3 组装进 MCM-41 之后都有所增加,随着 La_2O_3 浓度的增大这些参数增加的越快。这可能是随着植入主体的 La_2O_3 浓度的增大,吸附在 MCM-41 孔壁就越多导致的,具体参数见表 1。这表明介孔材料 MCM-41 孔道已部分被 La_2O_3 所占据,即 La_2O_3 已被成功地组装在介孔材料 MCM-41 的纳米孔道中。

为了定量计算 La_2O_3 对 MCM-41 分子筛孔道的阻碍作用,本研究计算了材料的归一化表面积(Normalized Surface Area, NSA)。复合材料中客体材料的存在状态可以根据材料的 NSA 值进行判断:

(1) 当复合材料的 NSA>1 时:客体材料将形成非常小的纳米晶体,分散在分子筛的内外表面上(图 5),由于这些纳米晶体的粒径非常小,所以大大地增加了复合材料的比表面积,所以其 NSA 值远大于 1。

(2) 当复合材料的 NSA $\approx$ 1 时:客体材料将形成一个非晶层,紧密地覆盖在分子筛的内表面上(图 6)。由于这些颗粒附着在分子筛孔道内表面上后,形成一个新的表面,只是将原来表面覆盖,所以这类



(a) MCM-41; (b) (MCM-41)- La_2O_3 (I); (c) (MCM-41)- La_2O_3 (II)

图 4 样品低温 N_2 吸附-解吸附曲线(A)和孔径分布曲线(B)图

Fig.4 Low temperature nitrogen adsorption-desorption isotherms (A) and pore size distribution patterns of samples (B)

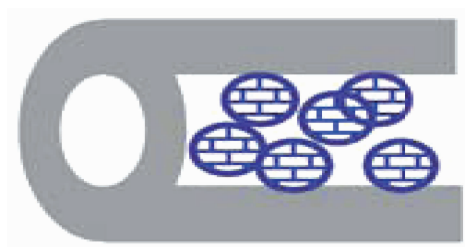


图 5 MCM-41 孔道中客体相组装类型- I

Fig.5 Assembly type- I of object-phase in MCM-41 pores

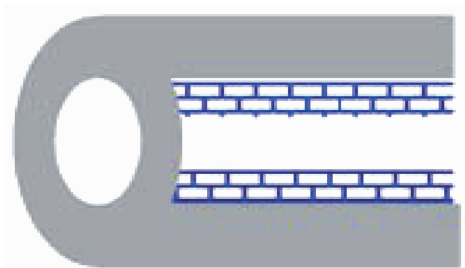


图 6 MCM-41 孔道中客体相组装类型- II

Fig.6 Assembly type- II of object-phase in MCM-41 pores

材料的 NSA 值接近于 1。

(3) 当复合材料的 $NSA \ll 1$ 时: 客体材料将形成相对较大的颗粒, 这些颗粒进入分子筛之后就会阻塞孔道, 从而使得分子筛材料的孔体积、比表面积和孔径急剧变小(图 7)。

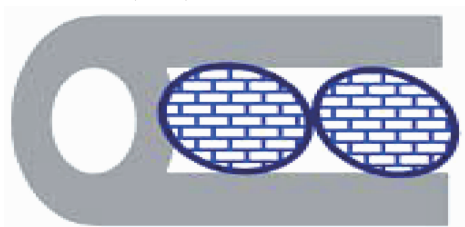


图 7 MCM-41 孔道中客体相组装类型- III

Fig.7 Assembly type-III of object-phase in MCM-41 pores

归一化表面积(NSA)的公式如下^[26]:

$$NSA = \frac{SA_1}{1-y} \times \frac{1}{SA_2}$$

这里 SA_1 和 SA_2 分别是(MCM-41)-La₂O₃ 复合材料和 MCM-41 分子筛的表面积, y 是复合材料样品中 La₂O₃ 的质量分数。

在本研究中, (MCM-41)-La₂O₃-(I)样品的 NSA 值是 1.033, (MCM-41)-La₂O₃-(II)样品的 NSA 值是 1.041, 从样品的 NSA 值可以看到, (MCM-41)-La₂O₃ 样品的 $NSA \approx 1$, 因此, 在(MCM-41)-La₂O₃ 样品中, La₂O₃ 将形成一个非晶层。从 2 个样品的 NSA 值我们可以得知, 客体浓度越大覆盖在分子筛的内表面上就越多

(图 6), 从而使 d_{100} , a_0 和孔壁厚度随着植入 La₂O₃ 浓度的增大而增加。在复合材料中, 主体 MCM-41 与客体 La₂O₃ 推测是以-Si-O-La-键结合在一起的。

2.5 紫外-可见固体扩散漫反射吸收光谱

图 8 为样品的固体扩散漫反射吸收光谱图, 图中的吸收曲线 a, b, c, d 分别是 La₂O₃、MCM-41、(MCM-41)-La₂O₃-(I)和(MCM-41)-La₂O₃-(II)的吸收光谱图。由图可知, La₂O₃ 在 268 nm 有一个明显的吸收峰, 这个峰值可以归属为氧原子和金属原子之间在较低的能量转移过程所形成的吸收带。MCM-41 对紫外可见光没有吸收, 当装入 La₂O₃ 以后主-客体复合物便对紫外-可见光产生了吸收, 样品 I 和样品 II 的吸收峰分别位于 230 和 238 nm 处, 相对于 La₂O₃ 的吸收峰分别产生了 38 和 30 nm 的蓝移, 并且 La₂O₃ 的含量越低蓝移程度越大。这是由于纳米尺度的 La₂O₃ 被束缚在 MCM-41 分子筛的狭窄的孔道中, 产生了量子限域效应引起的。按照量子力学的理论: 颗粒的粒径尺寸越小, 材料的禁带能量的变化就越大^[27]。La₂O₃ 的晶粒尺寸越小, La₂O₃ 的激活电子和空穴的能量就越高。这也合理地解释了随着 La₂O₃ 浓度的降低蓝移程度越大, 实验和理论相符合^[28]。固体扩散漫反射的结果进一步说明了 La₂O₃ 分子被很好地组装进入了 MCM-41 孔道中。

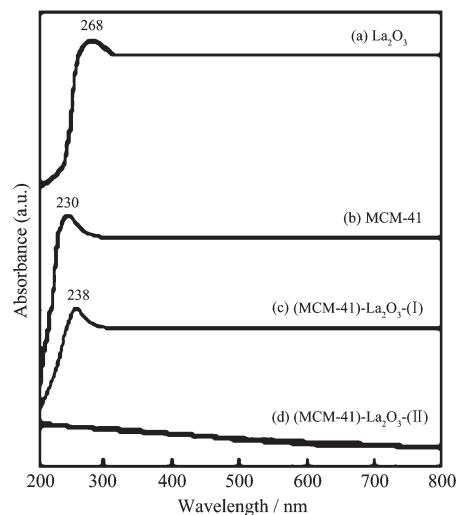


图 8 样品固体扩散漫反射吸收光谱

Fig.8 Solid state diffuse reflection absorption spectra of samples

2.6 拉曼光谱

图 9 是对制得产物的拉曼光谱的表征结果。图中的曲线 a, b, c, d 分别是 La₂O₃、MCM-41、(MCM-41)-La₂O₃-(I)和(MCM-41)-La₂O₃-(II)的拉曼光谱图。图中

a 曲线位于 $280, 338, 443, 532 \text{ cm}^{-1}$ 处的特征峰都是 La_2O_3 的拉曼谱峰^[29]。b 曲线在位于 $495, 607, 810, 980 \text{ cm}^{-1}$ 处的几处谱峰都是介孔材料所特有的拉曼谱峰。其中位于 495 cm^{-1} 左右的宽峰是介孔分子筛中四员、五员、六员环的振动谱峰的叠加。而 607 cm^{-1} 的谱峰则可能是介孔分子筛中 Si-O 桥键的谱峰, 810 cm^{-1} 的谱峰应该归属为分子筛中 Si-O-Si 的对称伸缩振动, 而 980 cm^{-1} 的谱峰则可能是由表面的 Si-OH 基团引起的^[30]。从图中可以看出, (MCM-41)- La_2O_3 -(I) 和 (MCM-41)- La_2O_3 -(II) 样品的拉曼谱图与 MCM-41 相似, 均未出现 La_2O_3 的特征峰。c 曲线和 d 曲线较 MCM-41 特征峰的相对强度都有所降低。随着 La_2O_3 浓度的增加, d 曲线较 c 曲线特征峰的相对强度也有所降低。因此, 可以认为合成出来的复合材料样品中 La_2O_3 是以高度分散的状态存在于 MCM-41 中。

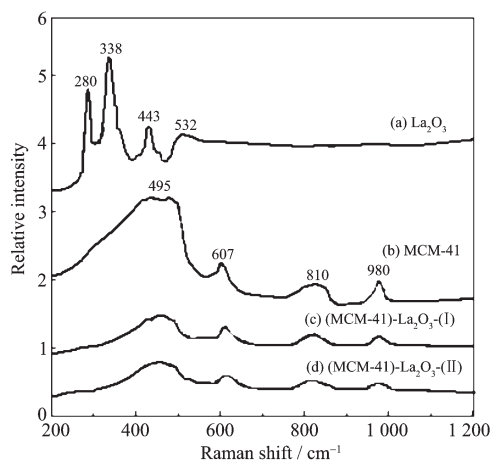


图 9 样品的拉曼光谱图

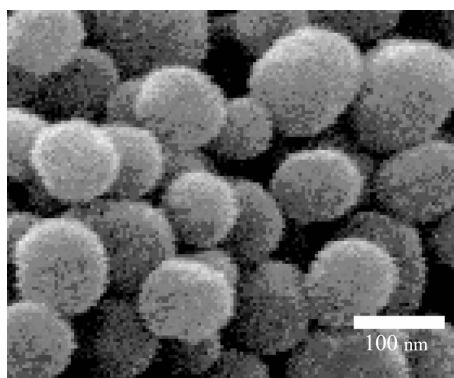
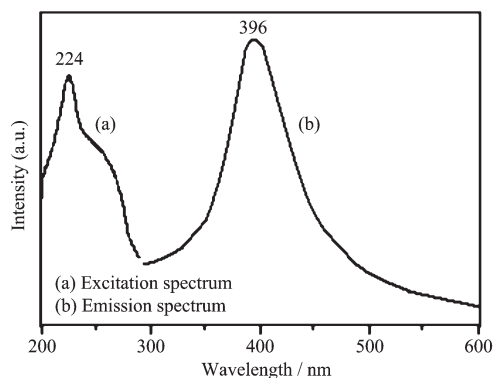
Fig.9 Raman spectra of samples

2.7 扫描电镜图像

在图 10 中给出 (MCM-41)- La_2O_3 -(II) 纳米复合材料的扫描电子显微镜照片。从样品扫描电镜照片可以看到, 样品的外观非常规整, 主要呈现的是球状结构。通过计算可以得出样品的平均粒径为 $(114 \pm 10) \text{ nm}$ 。

2.8 发光光谱

图 11 给出样品室温下 (MCM-41)- La_2O_3 的激发和发射光谱。用紫外 224 nm 激发样品, 可以得到如图所示的发射光谱。发射光谱从 300 到 600 nm 有 1 个 396 nm 宽带发射, 处于可见光范围。波长不同的电磁波, 引起人眼的颜色感觉不同, 在 $390 \sim 455 \text{ nm}$ 范围内, 视觉为紫色, 因而可用来制作各类紫光电

图 10 (MCM-41)- La_2O_3 样品的扫描电镜图Fig.10 SEM image of (MCM-41)- La_2O_3 sample图 11 (MCM-41)- La_2O_3 样品发光光谱Fig.11 Luminescent spectra of (MCM-41)- La_2O_3 sample

子器件, 如高亮度紫色发光二极管等。在紫外探测器相关材料方面也有潜在的应用前景, 如军事上的导弹预警、制导、紫外通讯、生化分析等方面都有紫外探测的需求。民用上的明火探测、生物医药分析、臭氧监测、海上油监、太阳照度监测、公安侦察等。另外它还可以应用在短波长激光、显示材料、光电子学器件、辐射场的探测以及辐射剂量的记录等领域。 224 nm 的光激发可使 (MCM-41)- La_2O_3 纳米复合材料在 396 nm 处出现发光峰, 发光机理归属为缺陷发光^[28], (MCM-41)- La_2O_3 有望作为发光材料。

3 结 论

本文借助水热法, 制备了纳米 MCM-41 分子筛。通过固相热扩散法将 La_2O_3 组装到 MCM-41 介孔孔道中, 制备出 (MCM-41)- La_2O_3 主-客体纳米复合材料。采用化学分析、粉末 XRD、FTIR、 77 K 低温 N_2 吸附-解吸附、固体扩散漫反射吸收光谱、拉曼光谱、扫描电镜和发光光谱对主-客体复合材料进行表征说明, La_2O_3 已经被成功地组装到主体分子筛孔道内。主体分子筛骨架完好, 仍然具有较高的有

序性。(MCM-41)-La₂O₃ 纳米复合材料在 La₂O₃ 含量为 10% 时平均粒径为(114±10) nm。所制备的复合材料样品在 396 nm 具有较好的发光性质, 具有作为发光材料的潜在应用前景。

参考文献:

- [1] Pang J B, Qiu K Y. *J. Inorg. Mater.*, **2002**,**17**(3):407-412
- [2] Zhao D Y, Feng J, Huo Q, et al. *Science*, **1998**,**279**:548-552
- [3] Zhao D Y, Feng J, Huo Q, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, **120**:6024-6036
- [4] Orlov A, Zhai Q Z, Klinowski J. *J. Mater. Sci.*, **2006**,**41**:2187-2193
- [5] Yu H, Zhai Q Z. *Asian J. Chem.*, **2009**,**21**(4):2745-2754
- [6] Yu H, Zhai Q Z. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2009**,**123**(1/2/3):298-305
- [7] YU Hui(于 辉), ZHAI Qing-Zhou(翟庆洲). *Chin. Ceram. Bull.(Guisuanyan Tongbao)*, **2006**,**25**(6):123-128
- [8] Sun H, Zou Z C, Wei Q. *Bull. Chin. Ceram. Soc.*, **2009**,**28**(2):289-197
- [9] Wang Q Q, Shantz D F. *J. Solid State Chem.*, **2008**,**181**(7):1659-1669
- [10] Sohrabnezhad S, Pourahmd A, Zanjanchi M A. *J. Iran. Chem. Soc.*, **2009**,**6**(3):612-619
- [11] Qin Q D, Ma J, Liu K. *J. Hazard. Mater.*, **2009**,**162**(1):133-139
- [12] Lu Q S, Wang Z Y, Li J G, et al. *Nanoscale. Res. Lett.*, **2009**,**4**(7):646-654
- [13] FU Hong-Gang(付宏刚), LIU Ke-Song(刘克松), WANG Jiang(王 江), et al. *J. Harbin Instit. Technol. (Harbin Gongye Daxue Xuebao)*, **2005**,**37**(7):978-982
- [14] Maria A S, Zhao X S. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2004**,**72**:33-42
- [15] Cai Q, Luo Z S, Pang W Q, et al. *Chem. Mater.*, **2001**,**13**:258-263
- [16] Kresge C T, Leonowicz M E, Roth W J, et al. *Nature*, **1992**, **359**:710-712
- [17] Beck J S, Vartuli J C, Roth W J, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**,**114**:10834-10835
- [18] WANG Xu-Hua(王旭华), QIAN Jia-Sheng(钱家盛). *Chinese J. Process Engineer.(Guocheng Gongcheng Xuebao)*, **2004**,**4**(1):84-89
- [19] YANG Hua-Ming(杨华明), SHI Rong-Rong(史蓉蓉), ZHANG Ke(张 科), et al. *China Powder Sci. Technol. (Zhongguo Fenti Jishu)*, **2004**,**10**(11):32-37
- [20] Isabel D, Belen G, Beatriz A, et al. *Chem. Mater.*, **2003**,**15**(15):1073-1079
- [21] LIN He-Cheng(林河成). *Shanghai Nonferrous Metals (Shanghai Youse Jinshu)*, **2007**,**28**(4):196-200
- [22] YU Hui(于 辉), ZHAI Qing-Zhou(翟庆洲), ZHANG Xiao-Xia(张晓霞), et al. *Chinese Rare Earths(Xitu)*, **2008**,**29**(1):41-43
- [23] Broekhoff J C P, Deboer J H. *J. Catal.*, **1968**,**10**(4):307-419
- [24] Brumauer S, Emmett P H, Teller E. *J. Am. Chem. Soc.*, **1938**,**60**(2):309-319
- [25] Barett E P, Joyner L G, Halenda P P. *J. Am. Chem. Soc.*, **1951**,**73**(1):373-380
- [26] Vradman L, Landau M V, Kantorovich D, et al. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2005**,**79**(1/2/3):307-318
- [27] Brus L E. *J. Chem. Phys.*, **1984**,**80**:4403-4409
- [28] ZHAI Qing-Zhou(翟庆洲). *Nanotechnology. 2nd Ed. (纳米技术.2 版)*. Beijing: Weapon Industry Press, **2006**.
- [29] ZHANG Mei(张 梅), YANG Xu-Jie(杨绪杰), LU Lu-De(陆路德), et al. *Aerospace Materials & Technology (Yuhang Cailiao Gongyi)*, **1999**,**5**(9):38-40
- [30] CHEN Yang-Ying(陈杨英), HAN Xiu-Wen(韩秀文), BAO Xin-He(包信和), et al. *Chin. J. Catal. (Cuihua Xuebao)*, **2005**,**26**(5):412-416