

溶胶-凝胶法制备 Polymer/MS/SiO₂ (M = Pb, Cd) 复合纳米材料

朱春玲^{ab}, 江万权^b, 胡源^a, 杨林^a, 陈祖耀^{bc*}

(中国科学技术大学 a. 国家火灾重点实验室, b. 化学系, c. 结构研究开放实验室, 合肥 230026)

摘要: 采用溶胶-凝胶结合水热结晶技术, 可成功把高聚物引入 MS-SiO₂ 网络结构, 合成一种新型的有机-无机硫化物即 Polymer/MS/SiO₂ (M = Pb, Cd) 复合纳米材料, 其中聚甲基丙烯酸甲酯或聚丙烯酰胺等高聚物的引入将有效地防止无机粒子团聚, 控制粒子尺寸, 前者还能形成核-壳结构复合粒子。作者还详细讨论了该复合纳米材料的热分析, 结果表明, 聚合物的存在提高了原有 MS-SiO₂ (M = Pb, Cd) 材料的热稳定性。

关键词: 溶胶-凝胶技术; 复合纳米材料; 热稳定性

中图分类号: TQ325.7, TN304 **文献标识码:** A

1 前言

近年来, 将半导体粒子分散在硅胶网络中获得的复合纳米材料, 由于其在催化和光电方面的应用引起了人们的强烈关注^[1-8]。另一方面, 玻璃-聚合物复合材料也被广泛地应用于电子学、光学、机械等领域^[9-14], 这是由于聚合物被引入玻璃的网络结构后, 既能有效地防止硅胶网络结构的塌陷, 高聚物的 π 电子又可增强光的非线性性质, 后者的这种性质实际上使玻璃-聚合物材料在光学上已有了较大的应用^[14-16]。

本文从材料制备角度设想, 如能将半导体粒子分散在添加有聚合物的硅胶网络中, 必将获得一种新型的三相复合纳米材料。结果表明, 用溶胶-凝胶结合水热结晶技术, 可成功把高聚物引入 MS-SiO₂ 网络结构, 合成了一类能把半导体粒子分散在复合介质相中的新型有机-无机硫化物即 Polymer/MS/SiO₂ (M = Pb, Cd) 复合纳米材料, 当高聚物为聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)时, 还可获得一种类似核-壳结构的复合粒子, 此外, 还详细对比讨论了该复合纳米材料的热分析表征。

2 实验部分

材料合成所用的化学试剂, 如甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酰胺(AM)、正硅酸乙酯(TEOS)、四氢呋喃(THF)、无水乙醇(ETOH)、硫脲(NH₂CSNH₂)、Pb(NO₃)₂、CdCl₂、K₂S₂O₈ 等均为分析纯。

首先采用典型的溶胶-凝胶过程即体积比为 TEOS:ETOH:H₂O = 1:5:8 形成 SiO₂ 溶胶^[17], 然后加入相应的金属离子和硫源, 电磁搅拌, 再加入有机单体和引发剂, 高温加热。以

* 通讯联系人, Email: czy@ustc.edu.cn

收稿日期: 2000-09-05; 修回日期: 2001-03-15。

PAM - CdS - SiO₂ 体系为例,在已制成的 SiO₂ 溶胶中加入 0.01 mol/L 的 CdCl₂ 和 0.01 mol/L 的硫脲,0.34 g 的 AM 和 0.003 g 的 K₂S₂O₈,经电磁搅拌 1 h 后,将所得混合溶液转移到内衬有聚四氟乙烯的自制高压釜中,加热到 170℃,保持 24 h,待自然冷却后,所得产物用去离子水和无水乙醇依次洗涤三遍,再经真空干燥,最后获得 PAM/CdS/SiO₂ 复相产物,产物可方便地研磨成粉。对于 PMMA/PbS/SiO₂ 产物的制备,将 Cd²⁺ 换成 Pb²⁺,将 AM 换成 1 g 的 MMA,同时溶液内加入 10 mLTHF,以保证溶液不分相。

样品的物相分析采用日本理工 D/MAX - γA 型 X 射线衍射仪, Cu 靶 Kα 辐射,波长为 0.154178 nm。形貌观察采用日立 H - 800 型透射电子显微镜。热重和差热分析采用 NETZSCH, STA 409 型热分析仪来研究复合材料在空气中的热稳定性。

3 结果与讨论

溶胶—凝胶过程一般包括硅烷的水解、缩合等步骤。在本文中,我们采用酸催化硅烷的水解, pH 值保持为 4。当 pH < 1 时,硅烷的水解速度增快,容易生成 SiO₂ 小颗粒,产生沉淀; pH > 7 时,碱催化硅烷更易生成 SiO₂ 小球沉淀,因此,我们选择 pH = 4。随着温度的升高, SiO₂ 凝胶形成,同时,聚合物单体由引发剂过硫酸钾引发自由基聚合,形成聚合物网络。而在 Si - O 网络和聚合物网络生成的同时, PbS 或 CdS 纳米粒子由硫脲的水解结合水热结晶形成:

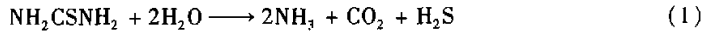


图 1 是这种复合材料的 XRD 图。图 1(a) 是 PMMA/PbS/SiO₂ 三相复合粒子的衍射花样。在 $2\theta = 23.5^\circ$ 的宽峰对应于聚甲基丙烯酸甲酯相。从 XRD 图上我们可以得到 PbS 的 200、111、220 衍射峰,从而证明有立方 PbS 晶体存在。图 1(b) 是 PAM/CdS/SiO₂ 三相复合粒子的衍射花样。聚丙烯酰胺相对应于 $2\theta = 23^\circ$ 的宽峰,六方相 CdS 的纳米粒子可由 111、110、112 衍射峰证明。由谢乐公式^[18]可推算出 PbS、CdS 纳米粒子尺寸大约为 10 nm。

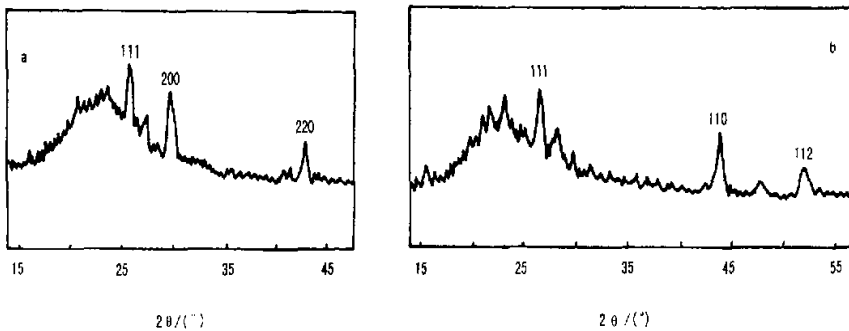


图 1 三相复合粒子的衍射图
a. PMMA/PbS/SiO₂; b. PAM/CdS/SiO₂

Fig. 1 The XRD patterns of PMMA/PbS/SiO₂ and PAM/CdS/SiO₂

图2是复合材料的电镜照片。图2a是 PMMA/PbS/SiO_2 的透视电镜照片,从照片中我们可以看到,聚甲基丙烯酸甲酯相分布在球状物的外围, SiO_2 和 PbS 纳米粒子被包裹在其中,有倾向于生成核-壳结构的趋势。球的尺寸约为 270 nm ,壳层厚度为 3 nm 。这可能是因为聚甲基丙烯酸甲酯的亲水性较小,在形成聚合物网络时,由于它与硅凝胶水溶液的不相溶性而易成球。同时,分布在硅胶与聚合物网络空隙的大量 Pb^{2+} 遇到硫脲水解放出的 H_2S 而生成 PbS 纳米粒子。图2b是 PAM/CdS/SiO_2 的电镜照片,结果显示,采用溶胶-凝胶技术和水热结晶制备的 CdS 纳米粒子均匀分散在聚丙烯酰胺与硅胶网络形成的复合相介质中。这是因为聚丙烯酰胺有较强的水溶性,因此能与玻璃相有效地复合,形成均匀的介质控制半导体粒子的生长和分布。聚甲基丙烯酸甲酯与聚丙烯酰胺含有 $-\text{COO}^-$ 和 $-\text{NH}_2$ 官能团,这两种官能团都易与 Si 配位,因此,聚甲基丙烯酸甲酯或聚丙烯酰胺在 Si 周围形成的聚合物网络结构,可大大提高 $\text{Si}-\text{O}$ 网络的密度,从而起到有效地控制半导体粒子团聚的作用。

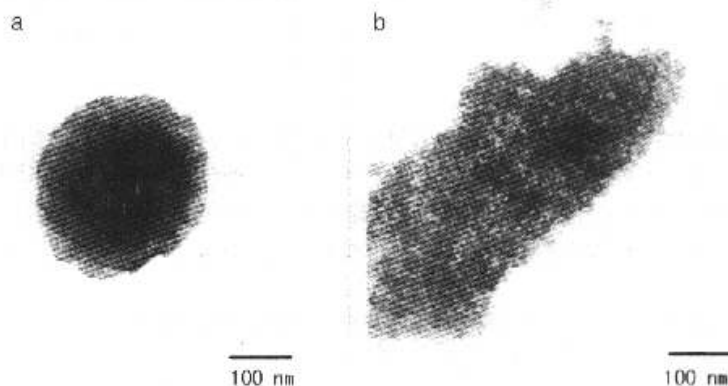


图2 复合纳米材料的TEM分析
a. PMMA/PbS/SiO_2 ; b. PAM/CdS/SiO_2

Fig. 2 The TEM images of PMMA/PbS/SiO_2 and PAM/CdS/SiO_2

图3是 $\text{PMMA}-\text{PbS}-\text{SiO}_2$ 复合材料的 $\text{TC}-\text{DTA}$ 图。复合材料在 129°C 附近有一吸收峰,对应于此温度的 TC 曲线的失重只有 2% 左右,故此峰是对应于残留有机溶剂挥发的吸热峰。继续升温,在 260°C 的弱吸收峰为硅胶网络结构的调整及骨架间水的失去而造成的吸热峰。当温度达到 457°C 时,有一对应于聚合物—聚甲基丙烯酸甲酯炭化的吸收峰,此温度比纯聚合物的炭化温度高。DTA 曲线上 686°C 的放热峰应归因于 SiO_2 由无定型态向晶态转变的晶化峰或者是相变的放热峰。图4为 PMMA/PbS/SiO_2 与 PbS/SiO_2 两种复合材料的 TC 曲线图。从图中可看出, PMMA/PbS/SiO_2 材料在 200°C 以内基本没有失重,而 PbS/SiO_2 材料从一开始就失重,在 134°C 以内失重达到 18.55% 。从两者的比较结果我们得出结论:聚合物—聚甲基丙烯酸甲酯被引入硅胶网络中,的确起到增强材料的热稳定性作用。

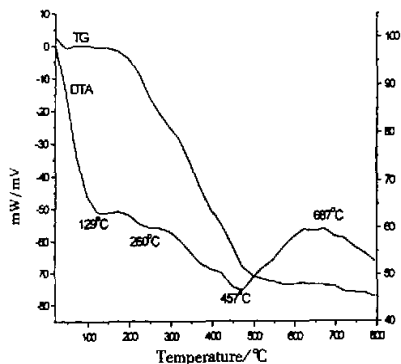


图3 PMMA/PbS/SiO₂ 复合材料的 TG 和 DTA 图
Fig. 3 TG and DTA figures of the PMMA/PbS/SiO₂ composites

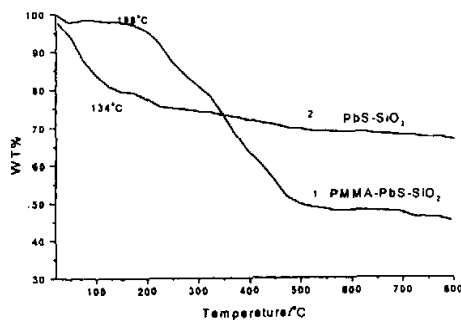


图4 PMMA/PbS/SiO₂ 与 PbS/SiO₂ 的 TG 图
Fig. 4 TG figures of the PMMA/PbS/SiO₂ and PbS/SiO₂ composites

4 结论

1. 采用溶胶—凝胶技术结合水热结晶合成了聚合物/半导体/硅胶三相复合的新材料,即 PMMA/PbS/SiO₂ 和 PAM/CdS/SiO₂ 体系。

2. 半导体纳米粒子在水溶性聚合物(聚丙烯酰胺)与硅胶形成的网络中分散均匀;但在极性较小的聚合物(聚甲基丙烯酸甲酯)与硅胶形成的复合相中,是形成了一种核-壳结构的复合粒子。

3. 聚合物的存在一方面可与 Si-O 网络一起控制半导体纳米粒子的团聚,另一方面又可增加硅胶的韧性,提高材料的热稳定性。

参 考 文 献

- [1] Zhu K, Shi J, Zhang L. *Solid State Commun.*, 1998, **107**: 79
- [2] Ekimov A I, Onushehenko A A. *Sov. Phys - Semicond*, 1982, **16**: 775
- [3] Ekimov A I, Efras AI L, Onushehenko A A. *Solid State Commun.*, 1985, **56**: 921
- [4] Brus L E. *IEEE J. Quantum Electron*, 1986, **22**: 1909
- [5] Lippen P E, Lannoo M. *Phys. Rev.*, 1990, **B41**: 6097
- [6] Kang K I, McGinnis B P., Sundaphon, Hu Y Z, Koch S W, Penghambarin N. *Phys. Rev.*, 1992, **B45**: 465
- [7] Ramanish L M, Nair S V. *Phys. Rev.*, 1993, **B47**: 7132
- [8] (a) Jain R K, Lind R C. *J. Opt. Soc. Am.*, 1983, **73**: 647
(b) Chen Zuyao (陈祖耀), Hao Lingyun (郝凌云), Zou Yong (周勇), Zhu Yurui (朱玉瑞). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2000, **13**: 95
- [9] Capiglia C, Mustarelli P, Quartarone E, Tomasi C, Magistris A. *Solid State Ionics*, 1999, **118**: 73
- [10] Yoshinaga K, Nakashima F, Nishi T. *Colloid Polym. Sci.*, 1999, **277**: 136
- [11] Honma I, Takeda Y, Bae J M. *Solid State Ionics*, 1999, **120**: 255
- [12] Yoshinaga K, Kobayashi T. *Colloid Polym. Sci.*, 1997, **275**: 1115
- [13] Ahmad Z, Sarwar M I, Mark J E. *J. Mater. Chem.*, 1997, **7**: 259
- [14] Xie T X, Zhou C G, Feng S Y, Wang X Q. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2000, **75**: 379

- [15] Graham R, Atkins R, Maryla K, Anna S. *J. Non - Cryst. Solids.*, 2000, **265**: 210
- [16] Han W T. *J. Non - Cryst. Solids.*, 1999, **259**: 107
- [17] Li Qingwen (李清文), Wang Yiming (王义明), Luo Guoan (罗国安). *Huaxue Tongbao (化学通报)*, 2000, **5**: 11
- [18] Klug H P, Leny E A. *X Ray Diffraction Procedure*, Wiley, New York, 1974: 656

Preparation of Hybrid Nanomaterial Polymer/MS/SiO₂ (M = Pb, Cd) Using Combining Sol - gel and Hydrothermal Crystallization

Zhu Chunling^{a,b}, Jiang Wanquan^b, Hu Yuan^a, Yang Lin^b, Chen Zuyao^{b,c*}

(a. State Key laboratory of Fire Science, b. Department of Chemistry, c. Structure
Research laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

Abstract A new kind of organic - inorganic hybrid nanomaterial Polymer/MS/SiO₂ (M = Pb, Cd) have been prepared by incorporating sol - gel process and hydrothermal crystallization technique. The as - prepared polymer matrix and Si - O network can successfully control the morphology of semiconductor nanoparticles and prevent aggregation. The existence of polymer can reinforce the thermal stability of composites. X - ray powder diffraction was used to characterize the nanoparticles, and transmission electron microscopy was used confirm that semiconductor nanoparticles were dispersed homogeneously in the silica and polymer matrix.

Key words Hybrid nanomaterials, Sol - gel, Thermal stability

* To whom correspondence should be addressed, Email: czy@ustc.edu.cn