• 研究论文 •

ZrO₂ 中空微球的模板法制备及吸附性能研究

高立爽^a 窦玲玲^a 杨晓辉^{b,c} 宋秀芹^{*,a}

(^a 河北师范大学化学与材料科学学院 石家庄 050016)

(^b 中国科学院山西煤炭化学研究所 太原 030001)

(^c 石家庄学院化学系 石家庄 050801)

摘要 以油菜花粉为生物模板, 通过温和易控的水浴-陈化法制备了纳/微米结构 ZrO₂ 中空微球. 利用扫描电子显微镜 (SEM)、红外光谱 (FTIR)、X 射线能谱 (EDS)、X 射线衍射 (XRD)、比表面孔隙度分析、热分析等对所制备的产物和前驱体进行了表征, 并对产物的吸附性能进行了初步的研究. 结果表明, ZrO₂ 中空微球的球壳由纳米粒子构筑并形成介孔结构. 花粉模板前处理方式不同, 其模板作用不同, 可以获得两种不同球壳厚度、表面形貌和比表面积的中空微球. 其中“镂空”结构的 ZrO₂ 微球对铬黑 T 有良好的吸附性能. 对 ZrO₂ 中空结构形成的机理进行了分析和讨论.

关键词 ZrO₂ 微球; 中空结构; 花粉; 模板; 吸附

Template Synthesis and Adsorption of Hollow ZrO₂ Microspheres

Gao, Lishuang^a Dou, Lingling^a Yang, Xiaohui^{b,c} Song, Xiuqin^{*,a}

(^a College of Chemistry and Materials Science, Hebei Normal University, Shijiazhuang 050016)

(^b Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001)

(^c Department of Chemistry, Shijiazhuang University, Shijiazhuang 050801)

Abstract ZrO₂ hollow microspheres, with thick shell and “network-wall”, were successfully synthesized by a facile and mild water-bath method using the rape pollen as a bio-template. The scanning electron microscope (SEM), X-ray diffraction (XRD), FT-IR, N₂ adsorption-desorption analyses and thermal analysis were used for the structural characterizations of the products and the precursors. The adsorption performance of products was researched preliminarily. The results show that the shell of ZrO₂ hollow microspheres consists of the nanoparticles to cause the formation of the mesoporous structure. Two kinds of ZrO₂ hollow microspheres with different shell thickness and surface morphology can be achieved when the ways for treatment pollen is different. The “network-wall” ZrO₂ hollow microspheres have a unique morphological, higher surface area and stronger adsorption capability for eriochrome black T. We also discussed the formation mechanism of the ZrO₂ hollow microspheres by inducing of pollen.

Keywords ZrO₂ microspheres; hollow structure; pollen; template; adsorption

具有空腔的纳/微米结构材料是化学和材料科学前沿日益重要的研究领域之一. 中空材料具有许多独特的性质, 如低密度、高比表面积、单分散性、高稳定性、可控性等等, 使其在催化和光催化、吸附和分离、能

量存储、药物传输、光子晶体等领域都具有潜在的应用价值. 因此设计和可控合成中空结构材料不仅具有重要理论意义, 更有广阔的应用前景^[1].

制备中空材料的方法很多, 包括模板法、基于

* E-mail: xiuqinsong@gmail.com

Received September 9, 2011; revised December 12, 2011; accepted January 5, 2012.

Project supported by the Hebei Natural Science Foundation (E2008000189).

河北省自然科学基金(No. E2008000189)资助项目.

Kirkendall 效应和 Ostwald 熟化机制的制备方法、自组装法等。其中硬模板(PS 球、胶态碳球、 SiO_2 微球等)法由于效率高、适应性强得到了广泛的研究和应用^[2~8]。与传统的模板相比,生物模板具有精密和特殊的骨架结构、规则的尺寸、对环境友好等优势,而且其中存在的多种活性官能团可以参与无机物的成核和生长,不需要对其进行表面活化或修饰。因此,许多生物模板被用来合成中空材料和其他新颖形貌的材料^[9~13]。花粉颗粒作为生物模板除了具有上述特点外,其耐热性、抗氧化性、坚硬的外壳和多重壁结构^[14]更有利于实现产物对模板高保真的复制。李平等^[15]以油菜花粉为模板,利用水热法制备了锐钛矿型 TiO_2 中空微球;Hall 等^[16,17]利用不同的花粉为模板制备出多孔二氧化钛、二氧化硅、磷酸钙、碳酸钙微球;管自生等^[18]利用山茶花粉和油菜花粉制备了分级结构 SiO_2 ;曹丰等^[19]利用油菜花粉为模板制备了具有特殊表面形貌的二氧化硅中空微球;杨晓辉等^[20]利用向日葵花粉为模板,通过水热法制备出了核-壳结构的 ZrO_2 。在这些研究中,基本上都是利用花粉的骨架结构作用为模板,无机物在花粉表面成核生长,除去花粉后得到中空结构,其壳层厚度主要由无机物的堆积程度决定。

本论文以油菜花粉为模板合成了纳/微米中空结构 ZrO_2 微球。 ZrO_2 是当前催化、吸附、分离等领域最受瞩目的优选材料之一。关于中空结构和纳/微米结构 ZrO_2 的合成和性能研究也越来越受到化学和材料工作者的关注^[21~23]。但将花粉模板用于中空结构 ZrO_2 的合成还未见文献报道。

与文献中报道的花粉模板作用不同,本工作通过对花粉进行不同的预处理,使模板作用的位置和机制不同,从而形成了两种可控厚度和形貌的中空结构 ZrO_2 微球。而且工艺简单易控,反应条件温和。研究表明,这两种 ZrO_2 中空微球的壳层均由纳米颗粒构成,壳层厚度可以通过改变实验条件调控。其中具有“镂空”结构的 ZrO_2 微球对铬黑 T 有良好的吸附性能。这种吸附性能可以为 ZrO_2 在吸附、富集、分离有机污染物、水处理、环境治理等领域的应用提供可靠的理论依据。

1 实验部分

1.1 试剂

$\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (中国医药上海化学试剂站,分析纯);乙酰丙酮(天津市永大化学试剂有限公司,分析纯);尿素(天津市永大化学试剂有限公司,分析纯);无水乙醇(天津市博迪化工有限公司,分析纯);盐酸(石家庄市试剂厂,分析纯);铬黑 T(天津市天新精细化工开发中心,

分析纯);油菜花粉(五岳园养蜂合作社)。

1.2 中空 ZrO_2 微球的制备

将 0.1 mol/L 的 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 水溶液与一定量的乙酰丙酮混合,再将相应比例的尿素加入其中, $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$:乙酰丙酮:尿素的物质的量比为 1:4:4,将混合溶液搅拌 30 min。按 0.6 g/10 mL 的比例将油菜花粉加入上述溶液中,继续搅拌至均匀放置在 80 °C 水浴锅中反应 5 h。在室温下陈化,抽滤、洗涤,100 °C 烘箱干燥,550 °C 煅烧 2 h,所得产物记为 S-1。另将油菜花粉在 12 mol/L 的盐酸中进行浸泡处理,用大量的蒸馏水洗净,重复上述过程,所得产物记为 S-2。无花粉时的空白实验产物记为 S-0。

1.3 中空 ZrO_2 微球的吸附性能研究

在可见光和(25±2) °C 条件下,称取一定量的 ZrO_2 样品 S-0、样品 S-1 和样品 S-2,分别加入到 40 mL 不同浓度的铬黑 T 溶液中(铬黑 T 的浓度分别为 100, 110, 120 和 130 mg/L),震荡一段时间后,离心分离,取上层清液,利用分光光度法测定铬黑 T 的去除率和吸附量。铬黑 T 在 ZrO_2 上的去除率 R_t 及吸附量 Q_e 分别由式(1)、(2)计算:

$$R_t = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$Q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{m} \quad (2)$$

式中, V 是铬黑 T 的体积(mL), m 是 ZrO_2 材料的用量(mg), C_0 是铬黑 T 溶液的初始质量浓度(mg/L), C_t 是在 t 时刻铬黑 T 溶液的质量浓度(mg/L), C_e 是吸附平衡时铬黑 T 溶液的质量浓度(mg/L)。

2 结果与讨论

2.1 ZrO_2 中空微球的形貌与结构

2.1.1 ZrO_2 中空微球的形貌

图 1(a)、(b)分别为油菜花粉的外观和表面的 SEM 照片。由图可以看出,油菜花粉呈椭球形,具有三沟结构,长轴约 30 μm ,短轴约 20 μm ,形状规整。花粉表面具有一定的网格状结构,网孔尺寸约为 0.2~3 μm 。

用上述花粉做模板,经水浴-陈化和 550 °C 煅烧后制备的 ZrO_2 中空微球 S-1 及其表面结构如图 1(c)、(d) 所示。可以看出, ZrO_2 微球基本上保持了原花粉的椭球形外观,但尺寸有一定的收缩(长轴约 15 μm ,短轴约 10 μm),且不如原花粉“圆润”,这可能与热处理过程中花粉的不均匀收缩和内容物脱除有关。产物微球分散性

图1 油菜花粉外观(a)、花粉表面(b)、S-1 的外观(c)和表面(d)的 SEM 照片
Figure 1 The SEM images of pollen (a) and surface (b), S-1 (c) and surface (d)

好, 没有团聚现象, 而且周围没有散落的 ZrO_2 颗粒. 这些结果表明: 在 ZrO_2 生成过程中, 花粉骨架充当了模板; ZrO_2 前驱体与花粉中的有机成分或官能团发生了界面作用, 从而发生这种“选择性区域成核”, 即 ZrO_2 只在花粉表面或骨架上一定的区域成核、生长、有序排列. 从破碎的微球(图 1 (c)插图所示)可以观察到, ZrO_2 球壳的厚度约为 $2\ \mu\text{m}$, 这与花粉的外壁壳层厚度相当. 由图 1(d)可以看出, ZrO_2 微球的表面由尺寸约为 $30\ \text{nm}$ 的颗粒构成, 纳米颗粒按照原有花粉表面的纹饰紧密排列, 形成了具有特殊表面形貌的纳/微米结构“厚壁”中空 ZrO_2 微球.

图 2 为用盐酸处理后的油菜花粉和以此花粉为模板制备的产物 S-2 的 SEM 照片. 由图 2(a)可以看出, 花粉用盐酸处理后, 不再具有原来的椭球形外观, 而是呈现出明显的“三瓣”状空腔结构. 这是由于在较强的酸性条件下, 花粉的内壁及内含物被充分的浸泡腐蚀, 通过沟/孔道流出, 只留下一层外壁骨架结构的花粉空腔. 图 2(b)为其表面结构的 SEM 照片, 经盐酸处理过的花粉, 表面网格状纹饰更加清晰, 呈现出“镂空”的立体结构. 图 2(c)给出的是以盐酸处理的油菜花粉为模板, 水浴-陈化并经煅烧后产物 S-2 的 SEM 照片. 这些 ZrO_2 微球已不同于 S-1, 其壳层厚度只有大约 $0.2\ \mu\text{m}$. 图 2(d)可以

清晰地显示出这种薄壁微球的“镂空”结构. “镂空”的表面是由粒径约为 $30\ \text{nm}$ 的 ZrO_2 颗粒构成, 这些纳米颗粒按照处理后的花粉表面(图 2(b))的结构排列, 说明了 ZrO_2 颗粒是在花粉表面有选择地成核、生长和聚集, 最终形成了这种特殊“镂空”的纳/微米结构 ZrO_2 微球. 这一结果进一步证明了在花粉的模板和诱导作用下, ZrO_2 的“选区”成核和受限生长.

2.1.2 花粉和前驱体的成分和稳定性分析

图 3 为原油菜花粉和经盐酸处理的油菜花粉的红外光谱图. 由此比较不同的处理方法对花粉成分的影响. 从图 3(a)曲线可以看出, 在 $3419.42\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰, 主要是羟基的伸缩振动吸收; 2922.0 和 $2852.5\ \text{cm}^{-1}$ 两组特征吸收峰为 CH_2 不对称伸缩振动; $1734\ \text{cm}^{-1}$ 附近吸收峰归属为脂类羰基振动吸收; 在 1650 和 $1550\ \text{cm}^{-1}$ 附近为蛋白质酰胺键的特征峰; $1450.95\ \text{cm}^{-1}$ 处为甲基的 C-H 弯曲振动所形成的吸收峰; $1031.8\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰可能是花粉中磷脂的 C-O-C 伸缩振动^[24]. 以上数据表明花粉中除了 C-H 链外, 还有丰富的活性官能团存在. 这些官能团可能诱导和参与 ZrO_2 构晶基元在花粉表面的成核、生长和其他的界面作用. 与(a)比较, 经过盐酸处理的油菜花粉(图 3(b))中部分油脂、蛋白质的特征峰明显消失, 说明盐酸对油菜花粉有明显的刻蚀作

图2 经盐酸浸洗的花粉外观(a)、表面(b)、S-2 外观(c)和表面(d)的 SEM 照片

Figure 2 The SEM images of acid treatment pollen (a) and surface (b), S-2 (c) and surface (d)

图3 花粉(a)和用盐酸处理后的油菜花粉(b)的红外光谱图

Figure 3 FT-IR spectra of the pollen (a) and pollen with acid treatment (b)

用。另外, 2922.0, 2852.5 和 1651.6 cm^{-1} 附近的特征吸收峰有所减弱或稍稍位移, 说明经盐酸处理后仍有部分骨架上的活性官能团存在, 处理后的花粉对于 ZrO_2 的制备仍然具有诱导和模板作用。

图4为产物 S-1 前驱体和 S-2 前驱体的 TG 和 DTG 曲线。由图 4(a)可以看出, 以原油菜花粉为模板制备的 $\text{ZrO}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (水合氢氧化锆) 在加热的过程中, 主要的失重过程发生在 $0 \sim 100^\circ\text{C}$ 、 $100 \sim 350^\circ\text{C}$ 和 $350 \sim 500^\circ\text{C}$ 三个温度段。第一个阶段主要是由于花粉及 $\text{ZrO}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 失水引起, 失重量为 4.93%; 第二个阶段主要是由于花粉内壁及内含物的氧化与分解所引起,

失重量为 35.81%; 第三个阶段主要是由于花粉外壁及其他骨架成分的氧化与分解及 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 向 ZrO_2 的转化所引起的, 失重量为 64.20%。与图 4(a)比较, 当以盐酸处理的油菜花粉为模板制备的 ZrO_2 前驱体受热时, 如图 4(b)所示, 失重过程主要发生在第一阶段和第三阶段, 累计失重分别为 2.33% 和 63.63%, 进一步说明了油菜花粉经盐酸处理后, 花粉的内壁及内含物被去除, 但较稳定的外壁骨架仍存在, 这与 SEM 的分析结果是一致的。另外, 图 4(a)和(b)都表明, 550°C 以后仍有少量的失重, 这可能是由花粉残余骨架分解所致。因此, 前驱体经过 550°C 煅烧, 大部分花粉被去除。能谱数据(如表 1 所示)可以进一步证明, 产物中仅有少量的 C 存在。从后面 2.2 节分析的模板作用原理可以推断, S-1 中微量的碳一部分浮在微球表面, 而 S-2 中微量的碳主要被氧化锆颗粒包裹在内部。

2.1.3 ZrO_2 中空微球的相结构和孔结构

ZrO_2 中空微球的 XRD 谱如图 5 所示。与标准衍射卡 JCPDS 79-1769 比较, 可以看出所制备的两种中空 ZrO_2 微球均为纯四方相结构, 无杂质峰存在。图 5(a)与 (b)比较可以发现, S-2 的衍射峰比较尖锐而且强度明显增加。引起这种峰形不同的原因可能是: 具有“镂空”结构的薄壁 ZrO_2 中空微球比厚壁中空微球晶化程度高, 这与产物 S-1 表面含有微量的碳及碳所在的位置、球壳中氧化锆颗粒数量多和堆积紧密等有关。

图4 样品 S-1 前驱体(a)和样品 S-2 前驱体(b)的热分析曲线

Figure 4 TG and DTG curves of the sample S-1 precursor (a) and sample S-2 precursor (b)

表1 ZrO_2 中空微球 S-1 和 S-2 的 EDS 数据
Table 1 EDS data of ZrO_2 microspheres S-1 and S-2

Sample	Zr/wt%	O/wt%	C/wt%
S-1	57.67	36.30	6.03
S-2	65.51	31.35	3.14

图5 ZrO_2 中空微球 S-1 (a)和 S-2 (b)的 XRD 图谱

Figure 5 XRD patterns of ZrO_2 hollow microspheres S-1 (a) and S-2 (b)

中空 ZrO_2 微球 S-1 和 S-2 的比表面积、孔体积及孔径数据如表 2 所示。

表2 ZrO_2 中空微球 S-1 和 S-2 的比表面积及孔径分布参数
Table 2 The parameters of surface and pore size of samples S-1 and S-2

Sample	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{pore}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$R_{\text{pore}}/\text{nm}$
S-1	83.85	0.07	16.40
S-2	115.83	0.16	16.45

由表 2 数据可以看出, 具有“镂空”结构的薄壁空心球 S-2 的比表面积和孔体积均比样品 S-1 要大, 说明样品 S-2 的结构更疏松, 孔更丰富。

图 6 为样品 S-2 的 N_2 -吸附-脱附等温线及孔径分布图, 可以看出, 所制备的“镂空”的 ZrO_2 微球的 N_2 -吸附-脱附等温线属于 III 型的等温线, 等温线出现了 H3 型的迟滞环,

说明样品中具有狭缝状的孔道, 根据 BJH 方法计算出产物的孔径, 说明该产物中孔的尺寸在介孔范围, 这种孔的构成主要来自于有机物的脱除和纳米 ZrO_2 粒子的堆积。

图6 S-2 的 N_2 -吸附-脱附等温线及孔径分布图

Figure 6 Nitrogen adsorption-desorption isotherm and the pore size distribution of S-2

2.2 ZrO_2 中空微球形成机理

本工作利用同一种花粉作为模板, 制备了两种表面形貌不同、壳层厚度不同的纳/微米结构 ZrO_2 中空微球, 实验中唯一改变的条件是花粉预处理的方式. 其形成机理可以用图 7 所示的过程说明:

(a) 油菜花粉的外壁是一种“壳层”结构, 厚度约 2 μm . 当反应开始时, $\text{ZrO}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 可以通过花粉外壁外层上的“沟道”进入到“壳层”中, 而花粉外壁的内层结构致密, 阻止 $\text{ZrO}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 继续进入花粉内部, ZrO_2 前驱体只能在花粉表面和外壁“壳层”内成核生长, 也就是说, 花粉外壁的壳层起到了“反应器”的作用. 因此, 在该实验中, 生成的 ZrO_2 中空微球的壁厚主要取决于花粉外壁“壳层”的厚度. 正是由于在这种受限的空

间中反应, 颗粒堆积比较紧, 样品在煅烧过程中, 花粉的内部物质及作为“反应器”的壳层被分解, 残余微量的碳一部分(外层内壁碳化)浮在 ZrO_2 中空微球的内表面。

(b) 当用 HCl 对油菜花粉进行预处理后, 花粉中化学稳定性较差的内含物、花粉内壁及少部分外壁中的物质被去除, 只留下纹络结构的外壁骨架作为模板。该骨架上的活性官能团对于 $\text{ZrO}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 的成核、生长、聚集有一定的诱导作用, 使 ZrO_2 前驱体能够按照骨架上的纹络进行有序的排列, 在煅烧过程中, 外壁骨架结构被去除, 残余的碳大部分被 ZrO_2 纳米颗粒包裹在球壳的内部, 最终得到“镂空”结构的 ZrO_2 微球。

图7 ZrO_2 中空微球形成过程示意图

Figure 7 Schematic illustration of ZrO_2 hollow microspheres formation

需要说明的是, 花粉中存在的大量有机物和活性官能团, 会诱导 ZrO_2 前驱体优先在“选定的区域”成核、生长, 因此, 得到的产物才会很规整, 没有散落的产物颗粒存在。另一方面, 无论是厚壁还是“镂空”的 ZrO_2 中空微球, 构筑单元都是纳米粒子, 这除了和反应体系中加入络合剂(乙酰丙酮)、尿素参与的络合和均匀沉淀过程以外, 还和有机官能团的参与有关, 纳米粒子的尺寸和有机成分或活性官能团含量呈负相关。更深入的机理研究仍在进行中。

2.3 ZrO_2 中空微球的吸附性能

2.3.1 吸附时间和 pH 值的确定

称取样品 S-0、样品 S-1 和样品 S-2 各 30 mg, 分别加入到不同浓度的铬黑 T 溶液中, 在 $\text{pH}=2\sim9$ 的条件下进行吸附实验。结果发现, 三种不同的 ZrO_2 颗粒均在 $\text{pH}=3$ 的条件下吸附最好, 2 h 达到吸附平衡, 其吸附性能对比如表 3 所示。

表3 不同 ZrO_2 颗粒对铬黑 T 的吸附性能

Table 3 The adsorption capability of different ZrO_2 particles on the eriochrome black T

Sample	S-0	S-1	S-2
R_i	31.96	43.90	96.46
Q_e	42.60	58.20	128.58

通过表 3 可以看出, 样品 S-0 和样品 S-1 的吸附能力远小于样品 S-2, 这主要与样品 S-2 具有特殊的表面形貌、氧化锆颗粒的排列、丰富的孔结构、较大的比表面积、碳的含量低及所处位置有关。

2.3.2 ZrO_2 中空微球用量与吸附性能的关系

图 8 为 S-2 的用量对 100 mg/L 的铬黑 T 溶液吸附效果的影响($\text{pH}=3$, 吸附时间均为 2 h)。随着中空微球 ZrO_2 用量的增加, 铬黑 T 的去除率不断增大, 平衡吸附量 Q_e 不断减小。当 ZrO_2 的用量为 30.0 mg 时, 铬黑 T 的去除率为 96.46%, 平衡吸附量为 128.58 mg/g 达到最大。当 ZrO_2 用量为 37.5 mg 时, 对铬黑 T 的吸附基本达到平衡状态, 此时铬黑 T 的去除率达到 98.52%, 平衡吸附量为 105.06 mg/g。可以说明样品 S-2 对铬黑 T 的去除率和平衡吸附量都很高。

图8 产物 S-2 用量对吸附效果的影响

Figure 8 The effects of S-2 dosage on R_i and Q_e

2.3.3 ZrO_2 吸附模型的探讨

描述固-液吸附等温线最常用的表达式是 Langmuir 方程和 Freundlich 方程:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{C_e}{Q_m} + \frac{1}{bQ_e} \quad (3)$$

$$\lg Q_e = \lg k + \frac{1}{n} \lg C_e \quad (4)$$

配制不同浓度的铬黑 T 溶液并调节各溶液的 $\text{pH}=3$, 在各溶液中加入 30 mg 样品 S-2, 吸附 2 h, 离心分离后测定上清液的吸光度, 得到相应的吸附浓度, 计算吸附量 Q_e 。用 C_e/Q_e 对 C_e 和 $\lg Q_e$ 对 $\lg C_e$ 分别作图, 如图 9 所示, 发现 C_e/Q_e 和 C_e 之间有着良好的线性关系, 其相关系数 $R=0.99986$ 。说明“镂空”结构的氧化锆微球(样品 S-2)对铬黑 T 的吸附行为符合 Langmuir 模型。

线性方程为: $y=0.00657x+0.00426$

根据直线的截距得最大吸附量为 152.207 mg/g, 根

据直线的斜率得吸附平衡常数 $b=1.542 \text{ L/mg}$.

图9 ZrO_2 中空微球 S-2 对铬黑 T 的 Langmuir 等温吸附曲线
Figure 9 The adsorption isothermal curves of ZrO_2 S-2 on eriochrome black T

3 结论

本工作利用简单的水浴-陈化工艺, 以油菜花粉为模板, 制备了具有纳/微米结构的 ZrO_2 中空微球。研究结果发现, 通过对花粉进行不同的处理, 花粉的模板作用位置和机制不同, 可以形成两种不同形貌、不同比表面积、但具有相同的四方相结构的 ZrO_2 中空微球。这两种 ZrO_2 微球的球壳均由纳米颗粒构成, 厚壁微球的壁厚受花粉外壁壳层的控制, 薄壁微球的壁厚可以通过改变实验条件调控。特别是薄壁微球具有“镂空”的特殊表面形貌, 比表面积可达到 $115.83 \text{ m}^2/\text{g}$, 对铬黑 T 有良好的吸附性能, 遵循 Langmuir 等温吸附方程。当铬黑 T 的去除率为 96.46% 时, 平衡吸附量能达到 128.58 mg/g 。

References

- Lou, X. W.; Archer, L. A.; Yang, Z. C. *Adv. Mater.* **2008**, 20, 1.
- Caruso, F.; Caruso, R. A.; Möhwald, H. *Science* **1998**, 282, 1111.
- Caruso, F.; Shi, X. Y.; Caruso, R. A.; Susha, A. *Adv. Mater.* **2001**, 13, 740.
- Arnal, P. M.; Weidenthaler, C.; Schüth, F. *Chem. Mater.* **2006**, 18, 2733.
- Song, X.-Q.; Yang, X.-H.; Chen, R.-F.; Wei, Y. *Acta Chim. Sinica* **2006**, 64, 198 (in Chinese).
(宋秀芹, 杨晓辉, 陈汝芬, 魏雨, 化学学报, **2006**, 64, 198.)
- Li, Z.-M.; Lai, X.-Y.; Wang, H.; Mao, D.; Xing, C.-J.; Wang, D. *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 2792.
- Tang, Y.-F.; Yang, L.; Chen, J.-Z.; Qiu, Z. *Langmuir* **2010**, 26, 10111.
- Zhao, L.-W.; He, P.; Du, X.; He, J.-H. *Acta Chim. Sinica* **2011**, 69, 1087 (in Chinese).
(赵立薇, 何溥, 杜鑫, 贺军辉, 化学学报, **2011**, 69, 1087.)
- Yu, Y.-H.; Guo, F.; Guo, H.-Y. *Acta Phys. Chim. Sin.* **2006**, 22, 1163 (in Chinese).
(于源华, 郭锋, 果洪宇, 物理化学学报, **2006**, 22, 1163.)
- Daniel, W.; Lind, A.; Kunz, W. *Cryst. Growth Des.* **2009**, 9, 2318.
- Zamaleeva, A. I.; Sharipova, I. R.; Porfireva, A. V.; Evtugyn, G. A.; Fakhruллин, R. F. *Langmuir* **2010**, 26, 2671.
- Li, J.-Q.; Li, Q.-L.; Zhao, J.-X.; Li, B.-R. *Acta Chim. Sinica* **2010**, 68, 1845 (in Chinese).
(李建强, 李巧玲, 赵静贤, 李冰茹, 化学学报, **2010**, 68, 1845.)
- Fan, X.-J.; Song, X.-Q.; Yang, X.-H.; Hou, L.-X. *Mater. Res. Bull.* **2011**, 46, 1315.
- Blackmore, S.; Wortley, A. H.; Skvarla, J. J.; Rowley, J. R. *New Phytol.* **2007**, 174, 483.
- Li, P.; Zeng, C.-F.; Zhang, L.-X.; Xu, N.-P. *J. Inorg. Mater.* **2008**, 23, 49 (in Chinese).
(李平, 曾昌凤, 张利雄, 徐南平, 无机材料学报, **2008**, 23, 49.)
- Hall, S. R.; Bolger, H.; Mann, S. *Chem. Commun.* **2003**, 2784.
- Hall, S. R.; Swinerd, V. M.; Newby, F. N.; Collins, A. M.; Mann, S. *Chem. Mater.* **2006**, 18, 598.
- Guan, Z.-S.; Zhang, Y.; Lu, C.-H.; Xu, Z.-Z. *Chin. J. Chem.* **2008**, 26, 467.
- Cao, F.; Li, D.-X.; Guan, Z.-S. *J. Inorg. Mater.* **2009**, 24, 501 (in Chinese).
(曹丰, 李东旭, 管自生, 无机材料学报, **2009**, 24, 501.)
- Yang, X.-H.; Song, X.-Q.; Wei, Y.; Wei, W.; Hou, L.-X.; Fan, X.-J. *Scr. Mater.* **2011**, 64, 1075.
- Chen, H.-R.; Gu, J.-L.; Shi, J.-L.; Liu, Z.-C.; Gao, J.-H.; Ruan, M.-L.; Yan, D.-S. *Adv. Mater.* **2005**, 17, 2010.
- Arnal, P. M.; Weidenthaler, C.; Schüth, F. *Chem. Mater.* **2006**, 18, 2733.
- Lin, F.-Q.; Dong, W.-S.; Liu, C.-L.; Liu, Z.-T. *J. Colloid Interface Sci.* **2008**, 323, 365.
- Zhou, J.-G.; Liu, G.; Shi, Y.-M. *Chin. Spectrosc. Lab.* **2008**, 25, 132 (in Chinese).
(周继国, 刘刚, 时有明, 光谱实验室, **2008**, 25, 132.)