

煅烧温度和模板剂含量对介孔氧化锆微球结构和性能的影响

郭婷¹, 王晨², 董利民², 吕金龙², 梁彤祥¹

(1. 清华大学 新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 北京 100084)

(2. 清华大学 精细陶瓷北京市重点实验室, 北京 100084)

摘要: 以 F127 和十二烷基硫酸钠 (SDS) 为模板剂, 采用溶胶凝胶法制备介孔氧化锆微球。研究了煅烧温度和模板剂含量对介孔微球结构和性能的影响。实验制得微球尺寸均一, 直径 900 μm 左右。研究发现样品的比表面积随煅烧温度的升高而减小, 而平均孔径则随煅烧温度的升高呈变大趋势。低温煅烧后样品为纯的四方相氧化锆, 600 °C 煅烧后的样品中开始出现单斜相。相同煅烧温度下, 模板剂添加量多的样品比表面积和孔体积要大。模板剂添加量对样品的物相结构没有影响。

关键词: 介孔氧化锆微球; 煅烧温度; 模板剂; 溶胶凝胶

中图分类号: TL62⁺7

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)09-2731-06

随着社会对能源的需要量越来越大, 核电运行规模日益加大, 随之而来的大量乏燃料的处置问题将摆在国人面前。对乏燃料的安全处理, 首先关注的是 Pu 和次锕系元素 (MA)。要充分嬗变 Pu 和 MA, 必须采用对 neutron 辐照呈惰性的材料做基体^[1-4]。ZrO₂、MgO、Al₂O₃、MgAl₂O₄、ZrN 等已被评定为惰性基体, 可与裂变原子形成固溶体或复合燃料^[5,6]。ZrO₂ 由于具有良好的机械性能及在辐照下仍可保持良好的结构稳定性, 成为惰性基体燃料 (IMF) 的主要候选材料。一般通过将 ZrO₂ 颗粒浸透到含有 MA 的硝酸溶液中来制备 IMF。但这种方法制得的 IMF 中 MA 的含量少且分布不均匀, 在辐照过程中容易引起基体肿胀^[7]。介孔材料由于具有规则的孔道结构, 比表面积高, 孔体积大及孔径分布窄等特性, 使其在催化、吸附、载体领域倍受瞩目。将介孔 ZrO₂ 应用于 MA 嬗变元件, 可以提高基体对 MA 的吸附能力和 MA 分布的均匀性^[8]。同时, 将基体材料制备成几百微米的介孔微球, 利于实现其在嬗变器件中的最密堆积。

介孔 ZrO₂ 的制备方法有多种, 但其主要的合成路径是在表面活性剂作用下的液晶模板机理^[9-14]。Mobile 公司把 M41S 系介孔硅基材料的合成归结为阳离子表面活性剂和阴离子无机物种之间的静电作用。近来用非离子表面活性剂合成新型介孔材料成为研究热点。

这是由于一方面有机与无机物种仅通过相对较弱的配合作用或氢键相互键合, 使得表面活性剂易于脱除甚至可以回收利用。另一方面, 特别是对聚氧乙烯型嵌段类表面活性剂, 可以通过调变其结构来得到不同孔尺度、不同形貌的新型材料^[15]。本实验以三嵌段共聚物 F127 和阴离子表面活性剂十二烷基硫酸钠 (SDS) 为模板剂, 采用溶胶凝胶法制备介孔氧化锆微球。研究了煅烧温度和模板剂含量对介孔微球结构和性能的影响。

1 实验

实验所用的原料包括: ZrOCl₂·8H₂O (分析纯, 国药集团化学试剂有限公司)、六次甲基四胺 (HMTA, 分析纯, 天津市永大化学试剂有限公司)、尿素 (分析纯, 西陇化工股份有限公司)、F127 (Sigma-Aldrich Co.)、十二烷基硫酸钠 (SDS, 化学纯, 西陇化工股份有限公司)、去离子水等。

分别将一定量的 ZrOCl₂·8H₂O 和 HMTA 溶于去离子水中制成 1.6 mol/L 的 ZrOCl₂ 溶液和 3 mol/L 的 HMTA 溶液。取一定量的尿素溶于 HMTA 溶液中得到 HMTA 和尿素的混合溶液 HMUR。用移液管分别量取适量 ZrOCl₂ 溶液和 HMUR 溶液, 使得 HMTA 和 ZrO²⁺ 摩尔比为 1.25。磁力搅拌作用下, 将 HMUR 溶液缓慢

收稿日期: 2016-09-18

基金项目: 国家自然科学基金资助 (91326203)

作者简介: 郭婷, 女, 1988 年生, 博士生, 清华大学核能与新能源技术研究院, 北京 100084, 电话: 010-89796111, E-mail: whu06guoting@126.com

滴加到 $ZrOCl_2$ 溶液中得到前驱体胶液,加入 2 mL HCl 调节胶液 pH 至 1.5。

将胶液滴加到 90 °C 硅油中,在表面张力作用下,液滴成球形。分散过程参考 UO_2 核芯的制备^[16]。图 1 为微球分散的设备示意图,其中 6 所示的管中装有硅油。90 °C 时 HMTA 快速分解,胶液在 10 s 内可快速凝胶。形成的凝胶球具有一定的强度,到达管端部时仍可保持球形。凝胶球在热硅油中陈化 1 h 后,分别用三氯乙烯、稀氨水和去离子水清洗来去除硅油和水溶性杂质等。接着将凝胶球放入含去离子水的反应釜中,120 °C 水热处理 3 h。洗好的凝胶球在室温下干燥 1 h 后,置于 60 °C 的烘箱中干燥 24 h。凝胶球在一定温度下煅烧后制得氧化锆微球。

通过在上述胶液中添加模板剂来制备介孔氧化锆微球。实验选用常用的中性表面活性剂 F127 和阴离子表面活性剂 SDS 共同作为模板剂,两者的质量比为 1:1。介孔微球的制备流程如图 2 所示。本实验模板剂的添加量为 0.2 和 0.4 g,分别记为样品 1 和样品 2,煅烧温度为 400, 500, 600 和 800 °C。

样品吸脱附曲线采用氮气 (77 K) 下的物理吸附法测试,所用仪器为比表面与孔隙度分析仪 (Autosorb-iQ2-MP)。样品的比表面积采用等温吸附曲线以 Brunauer-Emmet-Teller (BET) 法计算,平均

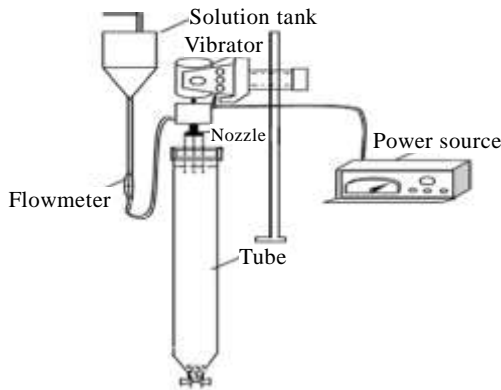


图 1 微球分散设备示意图

Fig.1 Schematic of device for microspheres dispersion

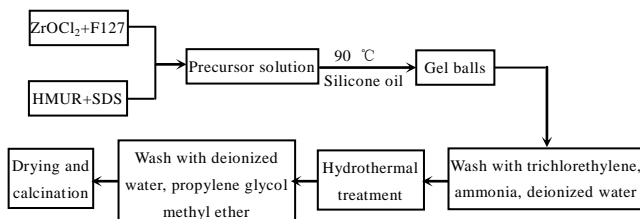


图 2 制备工艺流程图

Fig.2 Flow chart of preparation process

孔径、孔容及孔径分布采用等温脱附曲线以 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 法获得。测试前样品在 250 °C 下保温 6 h 以脱除吸附水及其他杂质。微球形貌在体视显微镜 (XHC-L, 华测科学) 下观察。用 X 射线衍射仪 (D/max 2500 V) 分析样品晶体结构, Cu-K α 射线, 管压 40 kV, 200 mA。广角 2θ 范围 20 °~80 °;扫描速度 6 °/min, 连续扫描。小角范围 0.8 °~6 °;步长 0.01 °;步进扫描。样品的微观形貌在透射电镜 (JEM2010) 下观察, 加速电压 200 kV。实验制得的微球样品可用较小的力通过手工研磨成粉体, 不影响其介孔结构。将研磨好的粉末样品分散到乙醇中, 超声 5~10 min, 滴加到有碳支撑膜的铜网上, 干燥后制得透射电镜样品。

2 结果和讨论

2.1 煅烧温度对介孔微球结构和性能的影响

2.1.1 比表面及孔结构

不同温度煅烧后样品 1 的比表面积、孔体积和平均孔径如表 1 所示。由表 1 可知, 样品的比表面积随温度的升高而减小。这是由于随着煅烧温度的升高, 样品的结晶度增大, 同时内部晶粒长大, 孔减少, 比表面积变小。此外, 由于介孔结构热稳定性差, 高温时孔道易坍塌, 也会造成比表面积减少。以上原因同样可以解释样品孔体积随煅烧温度升高而呈减少的趋势, 如表 1 所示。从表 1 中还可看出, 随着煅烧温度的升高, 平均孔径有变大的趋势。这是由于高温条件容易引起孔收缩、合并甚至导致部分孔坍塌, 留下了较大的孔。

不同温度煅烧后样品 1 的等温吸脱附曲线如图 3 所示。由图 3 可知, 样品的等温吸脱附曲线均属于 VI 型, 均有表征介孔结构的滞后环。从图 3 中可看出, 随着煅烧温度降低, 样品整个吸脱附曲线上移, 表明孔体积呈增大趋势。

图 4 为不同温度煅烧后样品 1 的孔径分布图。由图 4 可看出, 随着煅烧温度降低, 孔径分布曲线左移, 表明孔径变小。同时, 随着煅烧温度降低, 分布曲线

表 1 不同温度煅烧后样品 1 的比表面积、孔体积和平均孔径
Table 1 Specific surface area, pore volume and average pore size of sample 1 after calcined at different temperatures

| Temperature/°C | BET/m ² g ⁻¹ | Pore volume/cm ³ g ⁻¹ | Pore size/nm |
|----------------|------------------------------------|---|--------------|
| 400 | 184.0 | 0.2593 | 5.6 |
| 500 | 120.9 | 0.2830 | 9.4 |
| 600 | 91.9 | 0.1901 | 8.3 |

| | | | |
|-----|------|--------|------|
| 800 | 50.8 | 0.1867 | 14.7 |
|-----|------|--------|------|

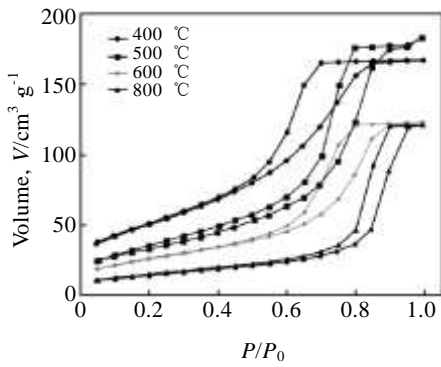


图 3 不同温度煅烧后样品 1 的等温吸附-脱附曲线

Fig.3 Isothermal adsorption-desorption curves of sample 1 after calcined at different temperatures

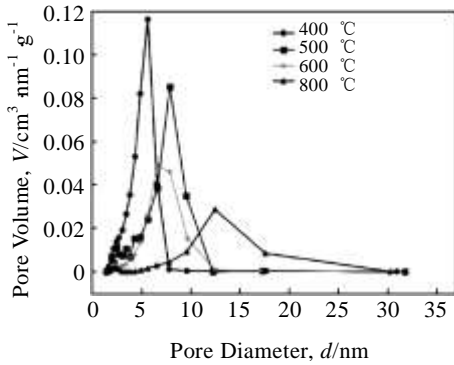


图 4 不同温度煅烧后样品 1 的孔径分布图

Fig.4 Pore size distributions of sample 1 after calcined at different temperatures

变窄，说明样品的孔径分布变得均匀，孔尺寸更为单一。

2.1.2 XRD 分析

不同温度煅烧后样品 1 的小角 XRD 图谱如图 5 所示。由图 5 可知，样品在低角度 $1 \sim 2^\circ$ 均出现了衍射峰，对应于 (100) 晶面，表明制得了有序介孔结构。从图 5 中还可看出，随着煅烧温度的升高，衍射角左移。由布拉格方程 $2d\sin\theta = n\lambda$ 可知，衍射角变小， d 值增大，也即孔径变大，与 BET 数据相符。值得注意的是，图 4 和图 5 中 600 °C 煅烧后样品的孔径小于 500 °C 煅烧后的样品，这主要是由于 600 °C 煅烧后的样品中开始出现单斜相氧化锆。四方相氧化锆向单斜相转变时，发生体积膨胀，导致大孔收缩，孔径变小。此外，样品的小角衍射峰较弱且缝宽较大，说明制得的样品可能是短程有序的。

图 6 为不同温度煅烧后样品 1 的广角 XRD 图谱。

由图 6 中 a 和 b 谱线可知，400 和 500 °C 煅烧后样品为纯的四方相氧化锆。600 °C 煅烧后的样品中开始出现

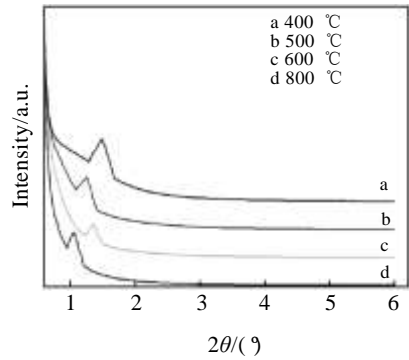


图 5 不同温度煅烧后样品 1 的小角 XRD 图谱

Fig.5 Small-angle XRD patterns of sample 1 after calcined at different temperatures

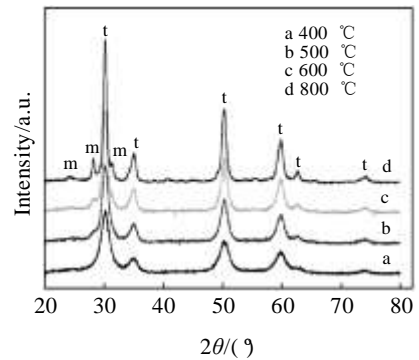


图 6 不同温度煅烧后样品 1 的广角 XRD 图谱

Fig.6 Wide-angle XRD patterns of sample 1 after calcined at different temperatures

少许单斜相氧化锆，如图 6 中 c 谱线所示。图 6 的 d 谱线中，800 °C 煅烧后的样品为单斜相和四方相氧化锆的混合。从图 6 还可看出，随着煅烧温度升高，衍射峰强度增加且峰宽变小，说明随着煅烧温度升高，样品结晶度增大。

2.1.3 微球形貌

400 和 800 °C 煅烧后微球的光学显微镜照片如图 7 所示。由图 7 可知，本实验制得的氧化锆微球球形度好，表面光洁没有裂纹，尺寸较均一。400 和 800 °C 煅烧后微球的平均直径分别为 995 和 905 μm 。煅烧温度越高，样品收缩率越大，制得的微球尺寸就越小。

2.1.4 微观形貌

400 °C 煅烧后样品 1 的透射电镜照片如图 8 所示。由图 8 可以看出，本实验制得的微球样品由纳米级颗

粒构成，粒径在 10 nm 左右。由于制得颗粒的粒径较小，颗粒内部形成的有序孔道间距小，约为 1.25 nm，如图 8a 所示。此外，样品中存在很多纳米颗粒间的孔，且在部分区域可以形成短程有序孔道，如图 8b 所示，

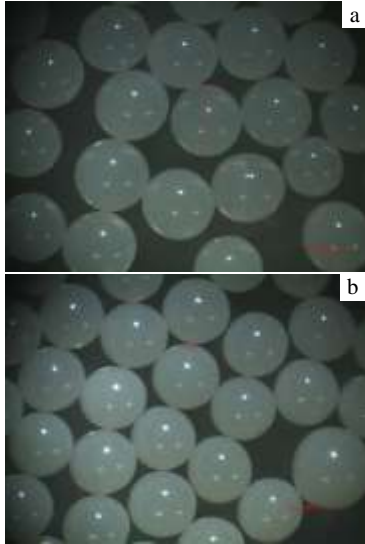


图 7 不同温度煅烧后样品 1 的体视显微镜图

Fig.7 Optical microscope photographs of sample 1 after calcined at different temperatures: (a) 400 °C and (b) 800 °C

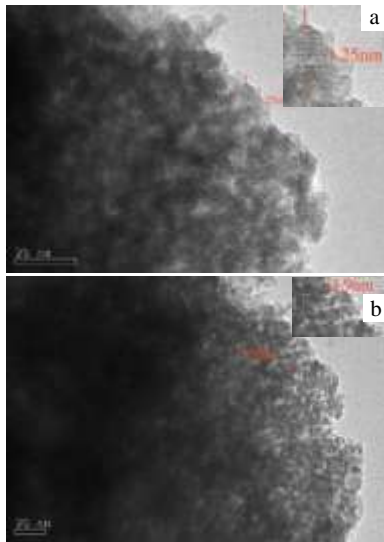


图 8 400 °C 煅烧后样品 1 的 TEM 像

Fig.8 TEM images of sample 1 after calcined at 400 °C

孔道间距约为 5.9 nm，与 BET 数据相符。由图 8 可知，本实验制得有序介孔结构，且样品多为短程有序。

2.2 模板剂添加量对介孔微球结构和性能的影响

2.2.1 比表面及孔结构

样品 1 和样品 2 在不同煅烧温度下的比表面积、孔体积和平均孔径如表 2 所示。由表 2 可知，相同煅烧温度下，样品 2 的比表面积和孔体积要大于样品 1。这主要是由于相较于样品 1，样品 2 中的模板剂含量多，煅烧后，样品中的模板剂被脱除，模板剂所在的地方成为孔。从表 2 还可得到，相较于比表面积的提高，样品 2 的孔体积要明显大于样品 1，尤其是当煅烧温度为 600 °C 时。孔体积变大，是由于样品中介孔数量增多(模板剂多，煅烧后孔多)，但样品比表面积变化不大，可能是因为小孔间的孔壁消失，小孔连通成大孔。这同时也是表 2 中样品 2 的平均孔径大于样品 1 的原因。

400 °C 煅烧后样品 1 和样品 2 的吸脱附曲线和孔径分布分别如图 9 和图 10 所示。由图 9 可知，样品 1 和样品 2 的等温吸附曲线均属于 VI 类，介孔毛细凝聚。

表 2 样品 1 和 2 的比表面积、孔体积和平均孔径

Table 2 Specific surface area, pore volume and average pore size of sample 1 and 2

| Temperature/ °C | BET/ m ² g ⁻¹ | | Pore volume/ cm ³ g ⁻¹ | | Pore size/ nm | |
|--------------------|--|-------|---|--------|------------------|------|
| | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 |
| 400 | 184.0 | 190.3 | 0.2593 | 0.2967 | 5.6 | 7.2 |
| 500 | 120.9 | 130.0 | 0.2830 | 0.3143 | 9.4 | 9.7 |
| 600 | 91.9 | 98.2 | 0.1901 | 0.2913 | 8.3 | 11.9 |

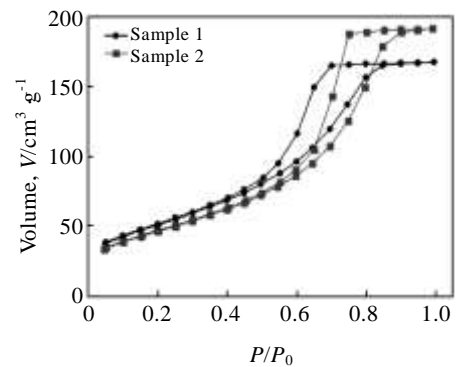


图 9 400 °C 煅烧后样品的等温吸附-脱附曲线

Fig.9 Isothermal adsorption-desorption curves of samples after calcined at 400 °C

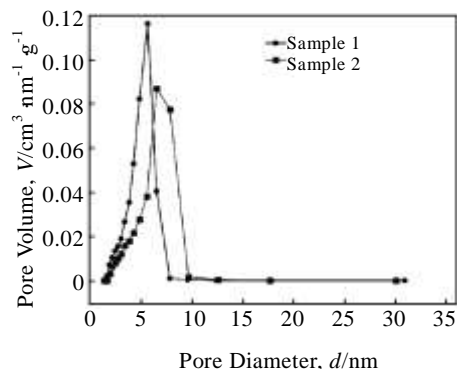


图 10 400 °C 煅烧后样品的孔径分布

Fig.10 Pore size distributions of samples after calcined at 400 °C 滞后环类型均为 H2 型，主要由均匀粒子堆积孔构成。图 10 中，对比两种样品的孔径分布可得，相较于样品 2，样品 1 的孔径分布更为集中。这可能是由于样品 2 中模板剂含量较多，表面活性剂在胶液中形成胶束时没有分布均匀，造成部分聚集。

2.2.2 XRD 分析

图 11 为 400 °C 煅烧后样品 1 和样品 2 的小角 XRD 图谱。由图 11 中 a 谱线可知，样品 1 在低角度 1°~2° 出现了衍射峰，对应于 (100) 晶面，表明形成了有序介孔结构。图 11 中 b 谱线中，样品 2 除了在 1°~2° 出现了小角衍射峰外，在 3°~4° 也出现了 1 个较弱的衍射峰，对应 (200) 晶面，说明制得了有序度较高的介孔氧化锆。400 和 600 °C 煅烧后 样品 1 和样品 2 的广角 XRD 如图 12 所示。由图 12 中 a 谱线和 b 谱线可知，400 °C 煅烧后，样品 1 和样品 2 均为纯的四方相氧化锆。600 °C 煅烧后，样品 1 和样品 2 中均出现少许单斜相结构，仍以四方相氧化锆为主，如图 12 中 c 谱线和 12 中 d 谱线所示。由图 12 可得，模板剂添加量对样品煅烧后的物相结构没有影响。

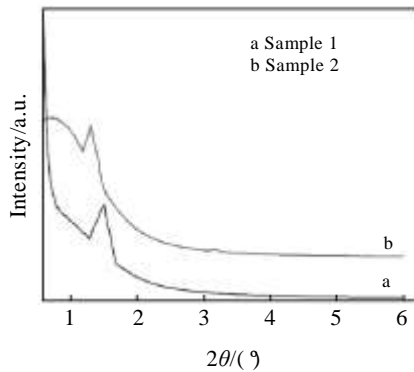


图 11 400 °C 煅烧后样品的小角 XRD 图谱

Fig.11 Small-angle XRD patterns of samples after calcined at 400 °C

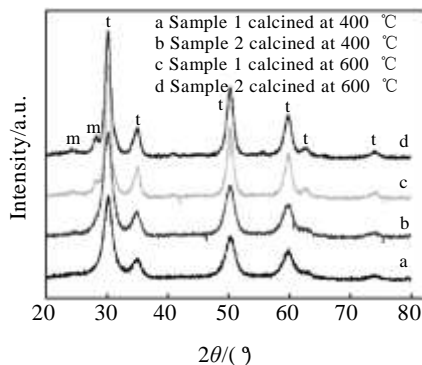


图 12 样品 1 和样品 2 的广角 XRD 图谱

Fig.12 Wide-angle XRD patterns of sample 1 and sample 2

3 结 论

1) 样品的比表面积随煅烧温度的升高而减小，孔体积随煅烧温度的升高呈减小趋势，而平均孔径则随煅烧温度的升高呈变大趋势。

2) 400 和 500 °C 煅烧后样品为纯的四方相氧化锆，600 °C 煅烧后的样品中开始出现少许单斜相，800 °C 煅烧后的样品为单斜相和四方相氧化锆的混合。

3) 相同煅烧温度下，模板剂添加量多的样品 2 的比表面积和孔体积要大于样品 1，且样品 2 的平均孔径也大于样品 1。但相较于样品 2，样品 1 的孔径分布更集中。

4) 模板剂添加量对样品煅烧后的物相结构没有影响。

参考文献 References

[1] Maschek W, Chen X, Delage F *et al.* *Progress in Nuclear Energy*[J], 2008, 50: 333
 [2] Wang Li, Liang Tongxiang. *Journal of Advanced Ceramics*[J], 2012, 1(3): 194
 [3] Liang Tongxiang(梁彤祥), Tang Chunhe(唐春和). *Nuclear Technique (核技术)*[J], 2003, 12(26): 935
 [4] Degueldre C, Paratte J M. *J Nucl Mater*[J], 1999, 274: 1
 [5] Chauvin N, Konings R J M, Matzke H. *J Nucl Mater*[J], 1999, 274: 105
 [6] Fernandez A, Konings R J M, Somers J. *J Nucl Mater*[J], 2003, 319: 44
 [7] Fernandez A, Haas D, Hiernaut J P *et al.* *Proceedings of the 9th International Information Exchange Meeting*[C]. Nimes, France: 2006
 [8] Leroy C M, Cardinal T, Jubera V *et al.* *Microporous and Mesoporous Materials*[J], 2013, 170: 123
 [9] Chen H R, Gu J L, Shi J L *et al.* *Adv Mater*[J], 2005, 17: 2010
 [10] Fan J, Boettcher S W, Stucky G D. *Chem Mater*[J], 2006, 18: 6391
 [11] Liu B, Baker R T. *J Mater Chem*[J], 2008, 18: 5200
 [12] Chang Yulei, Wang Chen, Liang Tongxiang *et al.* *RSC Advances*[J], 2015, 5: 104 629
 [13] Shibata H, Morita T, Ogura T *et al.* *J Mater Sci*[J], 2009, 44: 2541

- [14] Leib E W, Vainio U, Pasquarelli R M *et al.* *Journal of Colloid and Interface Science*[J], 2015, 448: 582
- [15] Das S K, Bhunia M K, Sinha A K *et al.* *J Phys Chem C*[J], 2009, 113: 8918
- [16] Fu Xiaoming, Liang Tongxiang, Tang Yaping *et al.* *Journal*

Effects of Calcination Temperature and Template Content on the Structure and Properties of Mesoporous Zirconia Microspheres

Guo Ting¹, Wang Chen², Dong Limin², Lv Jinlong², Liang Tongxiang¹

(1. State Key Laboratory of New Ceramics and Fine Processing, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

(2. Beijing Key Laboratory of Fine Ceramics, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Mesoporous zirconia microspheres were prepared by a sol-gel method using F127 and sodium dodecyl sulfate (SDS) as templates. The effects of calcination temperature and the content of templates on the structure and properties of mesoporous microspheres were studied. Results show that the size of microspheres is uniform, with diameter of about 900 μm . It is found that with the increase of the calcination temperature, the specific surface area of the sample decreases, while the average pore diameter increases. After calcined at low temperature, the samples are pure tetragonal zirconia, and monoclinic phase appears after calcination at 600 $^{\circ}\text{C}$. With the same calcination temperature, the specific surface area and pore volume of the sample with more templates are larger. The addition amount of templates has no influence on the phase structure of the samples.

Key words: mesoporous zirconia microspheres; calcination temperature; template; sol-gel

Corresponding author: Liang Tongxiang, Ph. D., Professor, Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, P. R. China, Tel: 0086-10-89796111, E-mail: txliang@tsinghua.edu.cn