

模板法制备氧化锆的研究进展

朱维雪, 葛圣松*

(山东科技大学化学与环境工程学院, 山东 青岛 266590)

摘要: 综述了近年来利用模板法制备氧化锆的研究进展, 包括微生物、植物、动物等生物模板, 表面活性剂、合成高分子、微乳液等有机模板, 以及氧化硅、碳球、碳纳米管等无机模板。

关键词: 模板法; 氧化锆; 空心

中图分类号: O61

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)01-0053-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2016.01.013

Research progress of preparation of ZrO_2 via template method

ZHU Wei-xue, GE Sheng-song*

(College of Chemistry and Environment Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266590, China)

Abstract: The research progress of preparation of ZrO_2 via template method is reviewed. The types of templates including biological templates, organic templates and inorganic templates are highlighted. The biological templates include microorganisms, plants, animals, etc. The organic templates are surfactants, synthetic polymers, microemulsion, and so on. The inorganic templates are mainly focused on silicon oxide, carbon spheres and carbon nanotube.

Key words: template method; zirconia; hollow

由于氧化锆具有很好的热稳定性、化学稳定性、高强度和特殊的光学性质等优点, 被广泛应用于特种陶瓷、气体传感器、光催化等多个领域^[1-2]。到目前为止, 已经有大量方法制备氧化锆, 包括水热法、溶胶凝胶法、阳极氧化法等, 但这些方法都不能有效地控制产物的形貌, 而模板法却能解决这一问题。模板法可以准确地复制模板的形貌和尺寸大小, 制备出结构完整、粒径单一, 并具有特定形貌的空心材料^[3]。本文中综述了近年来利用生物模板、有机模板、无机模板合成氧化锆的研究进展。

1 生物模板

与传统模板相比, 生物模板法经济环保, 反应条件温和, 并能有效地控制产物的结构、形貌、尺寸, 已被广泛应用于氧化锆纳米材料的制备, 主要包括微生物模板、植物模板、动物模板等。

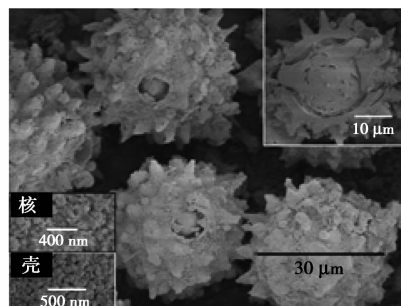
1.1 微生物模板

微生物的细胞壁上有大量活性官能团, 能够通过配位或静电作用结合金属离子, 合成不同结构和形貌的金属或金属氧化物等无机纳米材料。Fan等^[4]利用活酵母菌为模板制备出了形貌均匀的 ZrO_2 微球, 并表明活的酵母菌细胞是制备 ZrO_2 空

心结构的必要条件。Nomura等^[5]以丁醇锆为原料, 用革兰氏杆菌合成直径 $0.4 \mu\text{m}$ 、长 $1.0 \mu\text{m}$ 的棒状 ZrO_2 , 探讨了细胞内的水对丁醇锆水解的作用, 结果表明, 细胞内的水是丁醇锆水解的引发剂, 进一步证明了活细胞的必要性。

1.2 植物模板

植物模板主要利用植物体细胞壁的网络结构诱导无机物在其表面成核并有序生长。Yang等^[6]用向日葵花粉为模板, 制备了多刺状的 ZrO_2 核壳结构(图1), 并通过改变煅烧温度得到不同结晶度的产物, 这些核壳结构表现出优异的储氢能力, 尤其是晶体核壳材料, 在 298 K 、 5 MPa 的条件下质量分数达



左下角的插图分别表示了样品核和壳的表面

图1 样品的 SEM 照片和 EDS 图

到 1.521%, 并首次被用作储氢材料。Hwang 等^[7]用木棉纤维为模板合成了 ZrO_2 微米管, 木棉纤维表面大量的羟基、羧基等功能基团为吸附金属阳离子提供了重要的条件。

1.3 动物模板

动物模板种类繁多, 结构精细复杂, 这些细微结构也是一种优秀的模板。通过这些模板制备 ZrO_2 的工作也有很多报道。Wang 等^[8]通过将天然蚕丝纤维与无机溶液在高温下烧结, 制备出蚕丝形貌的 ZrO_2 纤维, 由于具有空心结构和吸收红外线的的能力, 这种 ZrO_2 纤维比普通的 ZrO_2 具有更好的隔热性能。Chen 等^[9]用蝴蝶翅膀骨架制备出了长约 2.4 nm、直径约 35 nm、厚度为 12 nm 的 ZrO_2 纳米管, 也是目前用这种方法合成的尺寸最小的纳米材料。为了解决在高温煅烧去模板过程中的收缩问题, 他们以硅作基片, 利用表面张力效应控制收缩的方向。Moafi 等^[10]在羊毛纤维表面包覆氧化锆纳米粒子, 并比较了它对甲基蓝和伊红的光降解能力, 结果表明, 这种材料对甲基蓝具有更好的降解能力。

2 有机模板

用有机模板制备的纳米材料具有结构完整、介孔排列有序、比表面积大等特点, 被广泛应用于氧化锆的制备, 主要包括表面活性剂模板、合成高分子模板、有机小分子模板、微乳液模板、聚苯乙烯模板等。

2.1 表面活性剂模板

表面活性剂是合成中空材料的重要模板, 它作为一种双亲分子, 能够更好地在表面吸附形成稳定的壳层, 并通过形成超分子结构和与无机物之间的相互作用, 制备出具有大比表面积的材料。Chen 等^[11]以吐温-20 为结构导向剂, 通过溶胶-凝胶法制备出介孔 ZrO_2 薄膜。用这种薄膜修饰的碳电极不仅对邻苯二酚和抗坏血酸表现出更好的电化学响

应, 而且具有更好的可逆性、稳定性、可重复性和高的选择性。Liu 等^[12]以十二烷基硫酸钠 (SDS) 作为超分子模板, 通过一种新颖的回流水热法制备出具有热稳定性的 ZrO_2 薄层状晶体。这种方法不仅能够控制氧化锆的成核和生长, 还能使制备出的氧化锆从晶体到薄片再到多层结构都具有很好的热稳定性。利用同样的方法, Ji 等^[13]以月桂酸为超分子模板, 合成了热稳定性的 ZrO_2 薄层晶体。与十二烷基硫酸钠相比, 月桂酸不含硫, 而且更廉价更环保。

2.2 合成高分子模板

合成高分子模板制备简单, 结构设计灵活, 形貌多样, 并能有效控制产物的孔径大小、孔径分布及其连通性。Li 等^[14]以聚丙烯 (PP) 中空纤维为模板制备了 ZrO_2 中空纤维, 这种中空纤维结合气相色谱质谱联用分析手段, 能够快速分析乳制品中的三聚氰胺。用同样的方法, Li 等^[15]又制备了具有三维孔结构 ZrO_2 中空纤维, 可用于快速分析环境中的 N, N -二甲基乙酰胺。Liu 等^[16]以聚甲基丙烯酸 (PMAA) 制备出了空心的无机-有机复合微球。PMAA 表面大量的羧基在 $NH_3 \cdot H_2O$ 存在下离子化生成 $-COO^-$, 同时 NH_4^+ 在静电作用下吸附到表面, 正丁醇锆在其表面水解形成包覆层, 高度溶胀的 PMAA 干燥后分解, 高分子链黏附到氧化硅壳层的内壁上, 形成了空心的 ZrO_2 -PMAA 复合微球, 煅烧后得到 ZrO_2 空心微球。Soo 等^[17]用三嵌段共聚物 Pluronic P123 合成了介孔 ZrO_2 薄膜, 最大比表面积可达 $93.39 \text{ m}^2/\text{g}$ 。Yao 等^[18]用聚苯乙烯-丙烯酸 (PSA) 与 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 在乙醇溶液中混合, 氨蒸气催化 ZrO_2 前驱体, 形成的 ZrO_2 纳米粒子通过静电引力吸附到 PSA 表面, 煅烧后制备出单分散的 ZrO_2 空心微球。这是首次用 PSA 作为模板制备形貌规则、粒径可控的 ZrO_2 空心微球, 这种方法可被广泛用于无机空心微球的制备。

(上接第 52 页)

- [27] Hajime Kobayashi, Hideo Kawaguchi, Keita Endo, *et al.* Analysis of methane production by microorganisms in digamous to a depleted oil reservoir for application in microbial enhanced oil recovery [J]. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 2012, 113 (1): 84 - 87.
- [28] Xia Wenjie, Yu Li, Wang Ping, *et al.* Characterization of a thermophilic and halotolerant *Geobacillus pallidus* H9 and its application in microbial enhanced oil recovery (MEOR) [J]. *Ann Microbiol*, 2012, 62: 1779 - 1789.

- [29] Arash Rabiei, Milad Sharifinik, Ali Niazi, *et al.* Core flooding tests to investigate the effects of IFT reduction and wettability alteration on oil recovery during MEOR process in an Iranian oil reservoir [J]. *Appl Microbiol Biotechnol*, 2013, 97: 5979 - 5991.
- [30] Khyati V Pathak, Hareshkumar Keharia. Application of extracellular lipopeptide biosurfactant produced by endophytic *Bacillus subtilis* K1 isolated from aerial roots of banyan (*Ficus benghalensis*) in microbially enhanced oil recovery (MEOR) [J]. *Biotech*, 2014, 4: 41 - 48. ■

2.3 有机小分子模板

有机小分子一般含有羧基、氨基等基团,能有效控制晶体成核生长过程,因此经常被用作模板合成不同形貌的纳米材料。Zheng 等^[19]以 L-赖氨酸为模板,在水热条件下制备出平均粒径为 8 nm 的纳米晶,对罗丹明 B 具有光催化作用。Ma 等^[20]以廉价的三乙醇胺为模板,制备出孔洞为虫洞结构的空心氧化锆,通过 CO₂ 超临界流体萃取去除模板,有效地解决了由热处理去模板导致的收缩现象,空心结构表现出更高的比表面积和较大的孔体积。

2.4 微乳液模板

微乳液是一种分散的液-液体系,以微乳液为模板,可以有效地控制合成纳米颗粒的尺寸和形貌,

并能防止粒子之间的团聚。微乳液法由于操作简单、制备的颗粒粒径分布窄、分散性好等优点,已得到广泛应用。Towata 等^[21]在 80℃ 下超声处理石蜡和水的溶液,冷却后制备出石蜡乳滴,并以它为模板,制备出孔大小在 20 nm ~ 2 μm 之间的多孔 ZrO₂ 材料,可以通过改变石蜡液滴的大小来改变孔的大小。Lin 等^[22]以乙醚油滴为模板, ZrOCl₂ 水解产物选择性地 在油滴和醇-水界面上沉积形成介孔壳层,通过蒸发去除内核,得到空心的 ZrO₂ 微球。修饰铂的 ZrO₂ 空心微球,对 CO 表现出优异的催化性能。Zhang 等^[23]在非离子表面活性剂 P123 存在下将正二十烷与甲酰胺混合形成 O/W 乳液,并以此作为模板合成具有相转变性能的和具有荧光性能的 ZrO₂ 的微囊(图 2)。

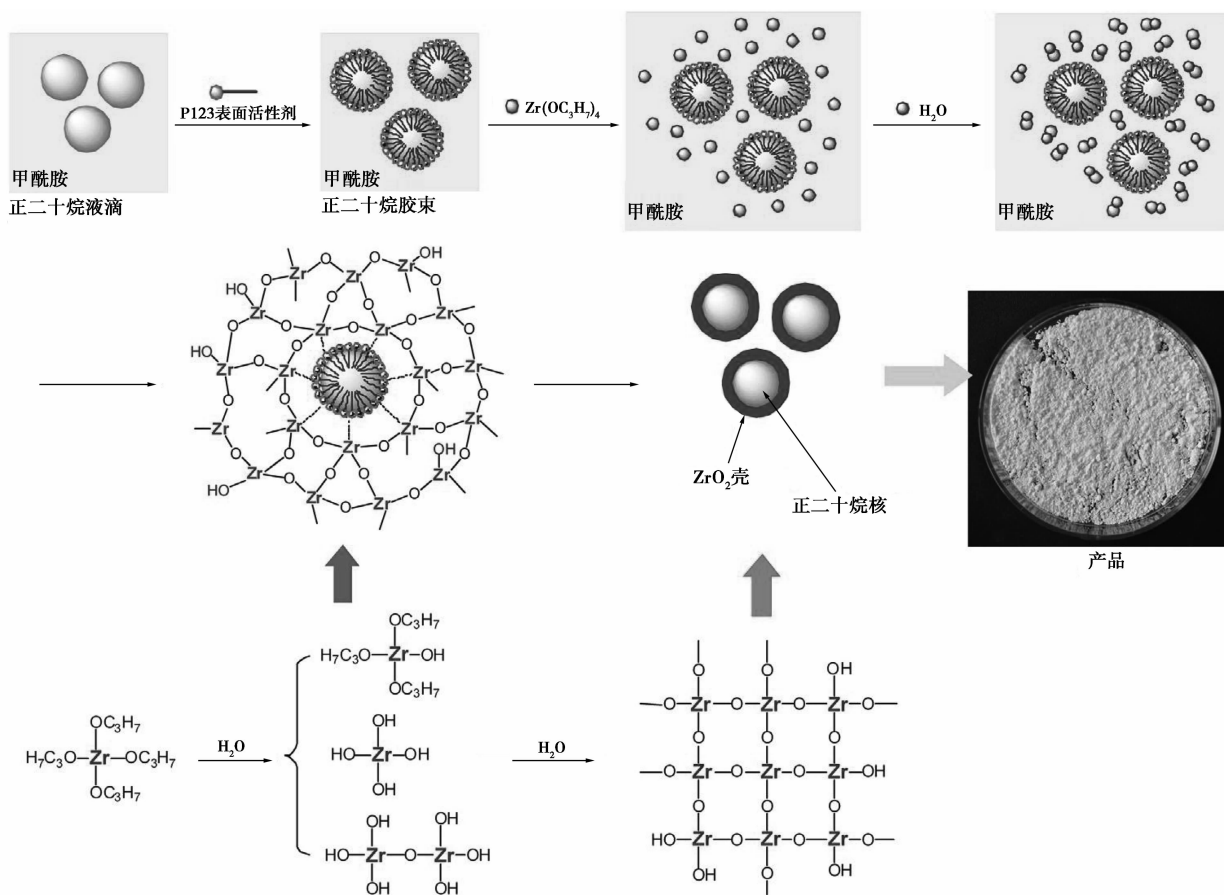


图 2 双功能正二十烷-ZrO₂ 核壳微球的合成机理图

2.5 聚苯乙烯模板

由于聚苯乙烯球分散性好、制备简单、比表面积大、表面反应能力强,已成为一种制备无机氧化物空心结构的常用模板。Yin 等^[24]以聚苯乙烯球(PS)为模板,通过溶剂热法和室温陈化过程,制备出了粒径均一的 ZrO₂ 空心微球。Chen 等^[25]同样以 PS 为

模板,利用乙醇-乙醚混合溶剂的方法制备了粒径在 18 ~ 50 nm 的 ZrO₂ 空心微球。Umegaki 等^[26]为了探究纳米材料的结构与其对 NH₃BH₃ 水解脱氢的催化活性之间的关系,以 PS 为模板制备了空心的 SiO₂-ZrO₂ 纳米复合材料。研究表明,空心球对氨硼烷的水解脱氢的催化活性随着壳层厚度的减小

而增加。

3 无机模板

与其他模板相比,无机模板具有更好的稳定性,能很好地复制模板的结构和形貌,但模板的去除较困难。通过无机模板制备氧化锆的方法也屡有报道,主要有氧化硅模板和碳球、碳纳米管模板。

多孔氧化硅材料具有很好的热稳定性、牢固的骨架结构、高比表面积等优点,在它表面形成的氧化锆层不仅分散性提高,而且比表面积也增大。Liu 等^[27]以介孔分子筛 SBA-15 为硬模板,利用复制法成功地合成了比表面积为 $220 \text{ m}^2/\text{g}$ 的介孔 ZrO_2 。但在反应的过程中,形成了 $\text{Zr}-\text{O}-\text{Si}$ 交联,无法彻底去除硅模板。Krishnan 等^[28]同样以 SBA-15 为模板,用一种新颖的氨/水蒸汽诱导内部水解法在 SBA-15 的孔壁上合成了氧化锆层,并没有孔隙堵塞现象。由于硅纳米管独特的内表面和外表面,使它成为了非常有吸引力的材料。Zhang 等^[29]制备了胰蛋白酶功能化的硅纳米管,并将其作为一种生物反应器,快速消化磷蛋白。在它的介孔和纳米管内部修饰环氧基和氧化锆层后,可快速检测消化后的磷酸肽。Di 等^[30]以 SiO_2 球为模板包覆晶体和无定型 ZrO_2 壳层,制备了 $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ 核壳材料,并研究了它在人骨肉瘤细胞系的细胞毒性和遗传毒性。这 2 种 $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ 核壳材料在细胞内都能形成囊泡,降低细胞的生存能力,对 DNA 产生损伤。Chenan 等^[31]以单分散的固体 SiO_2 纳米粒子制备了空心介孔 ZrO_2 纳米球,可用作腐蚀抑制剂的储存和释放。

碳球和碳纳米管作为一种大比表面积的无机模板,被广泛用于纳米材料的制备。Guo 等^[32]以胶体碳球为模板,在氨水的存在下, ZrCl_4 溶液在碳球表面沉积,制备出平均直径为 500 nm ,壳层厚度为 50 nm 的 ZrO_2 空心微球。Guo 等^[33]用 DBD(介质阻挡放电)等离子体去除碳模板的方法制备了 ZrO_2 ,这种技术在常压下就可以进行,模板去除率高,产物可作为 Pd/ZrO_2 催化剂的载体,这种催化剂对苯甲醇具有很高的选择性氧化活性。Zhang 等^[34]在碳纳米管上自组装形成聚电解质层, Zr^{4+} 通过静电吸附和共沉淀作用形成 ZrO_2 层,煅烧后得到 ZrO_2 纳米链(图 3)。这些纳米链由直径在 $10 \sim 20 \text{ nm}$ 的 ZrO_2 纳米粒子组成,常被用作 Pt 催化剂的载体。研究表明,用这种方法制备的 ZrO_2 纳米链即

使在恶劣的操作条件也具有非常好的耐久性。

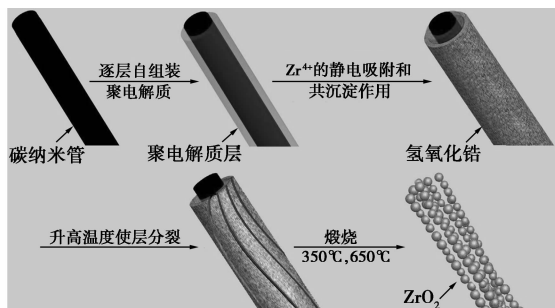


图 3 ZrO_2 纳米链的合成过程示意图

4 结语

由于氧化锆具有很好的热稳定性、化学稳定性、高强度和特殊的光学性质等优点,受到越来越多的关注,在制备氧化锆的众多方法中,模板法以其优越的特点获得了广泛认可。模板法可以准确地复制模板的形貌和尺寸大小,制备出结构完整、粒径单一,并具有特定形貌的空心材料。近年来,许多新模板和新理论的引入,丰富和发展了模板法的应用,使其成为一种重要的制备方法。但是模板的去除依然是一个难题,因此制备更多新型模板,并将其更好地应用于制备空心微纳米材料是今后研究的一个重要方向。

参考文献

- [1] Răileanu M, Todan L, Voicescu M, *et al.* Sol-gel zirconia-based nanopowders with potential applications for sensors[J]. *Ceramics International*, 2015, 41(3): 4381-4390.
- [2] Jiang W, He J, Zhong J, *et al.* Preparation and photocatalytic performance of ZrO_2 nanotubes fabricated with anodization process[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 307: 407-413.
- [3] Liu Y, Goebel J, Yin Y. Templated synthesis of nanostructured materials[J]. *Chemical Society Reviews*, 2013, 42(7): 2610-2653.
- [4] Fan X, Song X, Yang X, *et al.* Facile fabrication of ZrO_2 hollow porous microspheres with yeast as bio-templates[J]. *Materials Research Bulletin*, 2011, 46(8): 1315-1319.
- [5] Nomura T, Tani S, Ishikawa M, *et al.* Synthesis of hollow zirconia particles using wet bacterial templates[J]. *Advanced Powder Technology*, 2013, 24(6): 1013-1016.
- [6] Yang X, Song X, Wei Y, *et al.* Synthesis of spinous ZrO_2 core-shell microspheres with good hydrogen storage properties by the pollen bio-template route[J]. *Scripta Materialia*, 2011, 64(12): 1075-1078.
- [7] Hwang K J, Hwang C H, Lee I H, *et al.* Synthesis and characterization of hollow metal oxide micro-tubes using a biomaterial template

- [J]. *Biomass and Bioenergy*, 2014, 68: 62–66.
- [8] Wang T, Kong S, Chang L, *et al.* Preparation and heat-insulating property of the bio-inspired ZrO_2 fibers based on the silk template [J]. *Ceramics International*, 2012, 38(8): 6783–6788.
- [9] Chen Y, Gu J, Zhu S, *et al.* Synthesis of naturally cross-linked polycrystalline ZrO_2 hollow nanowires using butterfly as templates [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2012, 134(1): 16–20.
- [10] Moafi H F, Shojaie A F, Zanjanchi M A. The comparison of photocatalytic activity of synthesized TiO_2 and ZrO_2 nanosize onto wool fibers [J]. *Applied Surface Science*, 2010, 256(13): 4310–4316.
- [11] Chen Y, Lunsford S K, Song Y, *et al.* Synthesis, characterization and electrochemical properties of mesoporous zirconia nanomaterials prepared by self-assembling sol-gel method with tween 20 as a template [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 170(2/3): 518–524.
- [12] Liu C, Zhao S, Ji X, *et al.* A novel reflux-hydrothermal synthesis of thermally stable lamellar crystalline zirconia via sds template [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2012, 133(2/3): 579–583.
- [13] Ji X, Liu C, Liu C, *et al.* Lauric acid template synthesis of thermally stable lamellar crystalline zirconia via a reflux-hydrothermal route [J]. *Materials Letters*, 2014, 122: 309–311.
- [14] Li J, Qi H Y, Shi Y P. Determination of melamine residues in milk products by zirconia hollow fiber sorptive microextraction and gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography: A*, 2009, 1216(29): 5467–5471.
- [15] Li J, Qi H Y, Shi Y P. Applications of titania and zirconia hollow fibers in sorptive microextraction of *n, n*-dimethylacetamide from water sample [J]. *Analytica chimica acta*, 2009, 651(2): 182–187.
- [16] Liu B, Yan E, Zhang X, *et al.* A general method for the synthesis of monodisperse hollow inorganic-organic hybrid microspheres with interior functionalized poly(methacrylic acid) shells [J]. *Journal of colloid and interface science*, 2012, 369(1): 144–153.
- [17] Soo M T, Kawamura G, Muto H, *et al.* Fabrication of well-crystallized mesoporous ZrO_2 thin films via pluronic p123 templated sol-gel route [J]. *Ceramics International*, 2013, 39: S437–S440.
- [18] Yao H, Jia D, Zhang H. A new approach of fabricating monodisperse micrometer hollow zirconia spheres [J]. *Ceramics International*, 2015, 41(1): 1531–1534.
- [19] Zheng H, Liu K, Cao H, *et al.* *L*-lysine-assisted synthesis of ZrO_2 nanocrystals and their application in photocatalysis [J]. *The Journal of Physical Chemistry: C*, 2009, 113(42): 18259–18263.
- [20] Ma F, Zhao H. Supercritical fluid extraction of a novel template from mesoporous zirconia and the effect on porous structure [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2013, 21(6): 698–700.
- [21] Towata A, Sivakumar M, Yasui K, *et al.* Ultrasound induced formation of paraffin emulsion droplets as template for the preparation of porous zirconia [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2007, 14(6): 705–710.
- [22] Lin F Q, Dong W S, Liu C L, *et al.* In situ source-template-interface reaction route to hollow ZrO_2 microspheres with mesoporous shells [J]. *Journal of Colloid And Interface Science*, 2008, 323(2): 365–371.
- [23] Zhang Y, Wang X, Wu D. Design and fabrication of dual-functional microcapsules containing phase change material core and zirconium oxide shell with fluorescent characteristics [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2015, 133: 56–68.
- [24] Yin J, Qian X, Yin J, *et al.* Preparation of polystyrene/zirconia core-shell microspheres and zirconia hollow shells [J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2003, 6(7): 942–945.
- [25] Chen D, Liu J, Wang P, *et al.* Fabrication of monodisperse zirconia-coated core-shell and hollow spheres in mixed solvents [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2007, 302(1/2/3): 461–466.
- [26] Umegaki T, Hosoya T, Toyama N, *et al.* Fabrication of hollow silica-zirconia composite spheres and their activity for hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 608: 261–265.
- [27] Liu B, Baker R T. Factors affecting the preparation of ordered mesoporous ZrO_2 using the replica method [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2008, 18(43): 5200–5207.
- [28] Krishnan C K, Hayashi T, Ogura M. A new method for post-synthesis coating of zirconia on the mesopore walls of SBA-15 without pore blocking [J]. *Advanced Materials*, 2008, 20(11): 2131–2136.
- [29] Zhang X, Wang F, Xia Y. Trypsin functionalization and zirconia coating of mesoporous silica nanotubes for matrix-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry analysis of phosphoprotein [J]. *Journal of Chromatography: A*, 2013, 1306: 20–26.
- [30] Di Virgilio A L, Arnal P M, Maisuls I. Biocompatibility of core@shell particles: Cytotoxicity and genotoxicity in human osteosarcoma cells of colloidal silica spheres coated with crystalline or amorphous zirconia [J]. *Mutation Research Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, 2014, 770: 85–94.
- [31] Chenan A, Ramya S, George R P, *et al.* Hollow mesoporous zirconia nanocontainers for storing and controlled releasing of corrosion inhibitors [J]. *Ceramics International*, 2014, 40(7): 10457–10463.
- [32] Guo C, Hu P, Yu L, *et al.* Synthesis and characterization of ZrO_2 hollow spheres [J]. *Materials Letters*, 2009, 63(12): 1013–1015.
- [33] Guo Q, With P, Liu Y, *et al.* Carbon template removal by dielectric-barrier discharge plasma for the preparation of zirconia [J]. *Catalysis Today*, 2013, 211: 156–161.
- [34] Zhang L, Zhang J, Gong X, *et al.* Template synthesis of zirconia nanochains and their application as a stable support for platinum based catalysts [J]. *Superlattices and Microstructures*, 2014, 75: 857–865. ■