

CeO₂ 对磷酸钙玻璃固化体结构的影响

梁晓峰^{*,1,2,3} 赖元明¹ 尹光福² 杨世源¹

(¹ 西南科技大学四川省非金属复合与功能材料重点实验室—

省部共建国家重点实验室培育基地, 绵阳 621010)

(² 四川大学材料科学与工程学院, 成都 610065)

(³ 西南科技大学分析测试中心, 绵阳 621010)

摘要: 采用高温熔融冷淬法制备了 $x\text{CeO}_2 \cdot (100-x)\text{CaO} \cdot 100\text{P}_2\text{O}_5$ ($x: 0 \sim 12$) 玻璃固化体。利用 XRD、Raman、FTIR 和 DSC 等方法表征了包容 CeO₂ 磷酸钙玻璃固化体的结构特点和析晶性能。结果表明, 玻璃固化体微观结构属于偏磷酸盐玻璃。CeO₂ 未改变玻璃的基本结构, 位于磷酸钙玻璃网络空隙中, 起网络修饰作用。添加量小于 6mol% 时, 易形成均质玻璃, 在此范围内, 随着 CeO₂ 含量增加玻璃固化体的热稳定性和抗析晶能力提高, 玻璃的熔化温度降低。CeO₂ 添加量为 6mol% 时, 玻璃的热稳定性最好。添加量 9mol%~12mol% 时, CeO₂ 与磷酸钙玻璃基体反应生成独居石结构晶相。

关键词: CeO₂; 磷酸盐玻璃; 玻璃结构

中图分类号: TQ171; O657.3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2011)01-0035-05

Effect of CeO₂ Doped on the Structure of Phosphate Calcium Glass

LIANG Xiao-Feng^{*,1,2,3} LAI Yuan-Ming¹ YIN Guang-Fu² YANG Shi-Yuan¹

(¹State Key Laboratory Cultivation Base for Nonmetal Composites and Functional Materials,
Southwest University of Science and Technology, Mianyang, Sichuan 621010, China)

(²School of Materials Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

(³Analytical and Testing Center, Southwest University of Science and Technology, Mianyang, Sichuan 621010, China)

Abstract: CaO-P₂O₅ glasses, $x\text{CeO}_2 \cdot (100-x)\text{CaO} \cdot 100\text{P}_2\text{O}_5$ ($x: 0 \sim 12$), in which part of CaO was replaced by CeO₂ have been prepared by the conventional melt quench method. Structural and crystallization capability were analyzed by XRD, Raman, FTIR and DSC techniques. The result shows that, structure of phosphate vitrification which containing CeO₂ belong to meta-phosphate glass. CeO₂ act as net work modifier in the inter space of glass structure, does not change the basic glass structure. Homogeneous glass were formed easy, glass capability of resist crystallization and stability were improved, melting temperature were decreased, while CeO₂ content less than 6mol%. Thermo stability of sample is the best at 6mol% CeO₂ doped. Monazite crystal separate out from vitreous body when CeO₂ content increase to 9mol% and 12mol%.

Key words: CeO₂; phosphate glass; glass structure

磷酸盐玻璃具有熔制温度低, 高温粘度小, 热膨胀系数高等特点, 曾作为放射性核废物的固化材

料进行研究, 但实验发现其结构中有大量的 P-O-P 长键, 使玻璃容易水解, 化学稳定性较差, 在制备及

收稿日期: 2010-08-24。收修改稿日期: 2010-09-16。

国家自然科学基金(No.10775113), 四川省非金属复合与功能材料重点实验室—省部共建国家重点实验室培育基地开放基金资助项目。

*通讯联系人。E-mail: liangxiaofeng@swust.edu.cn; 会员登记号: S06N4938M1007。

应用上存在较多困难^[1-2]。由于磷酸盐玻璃的优势以及许多核废料中含有磷酸盐,人们对利用磷酸盐玻璃固化核废物的研究并没有停止。Sales 等发现铁磷酸盐玻璃在抗水侵蚀率、处理温度、高温熔融粘度等方面有良好的性能^[3]。Day 等对铁磷酸盐、铅磷酸盐玻璃固化体结构、化学稳定性、浸出特性等进行的研究^[4-5],为磷酸盐玻璃固化体制备提供了较好的参考。近年来,研究人员进一步探索了包容 Sr、Cs、ThO₂、Cr₂O₃ 等磷酸盐玻璃固化体的结构和性能,研究表明,与硼硅酸盐玻璃相比,磷酸盐玻璃对铬、铁等过渡金属元素有较大的包容量,向磷酸盐玻璃中加入合适的金属氧化物,金属离子会中止 P-O-P 的空间交叉连接,减少其数量,能提高玻璃的抗析晶能力和化学稳定性^[6-10]。

CeO₂ 是核废物的常见组分之一,且由于 Ce 与放射性核素 Pu 的化学性质、离子半径和电负性等接近,在研究高放废物固化体时,常用 Ce 模拟放射性核素 Pu 的行为^[11-12]。材料的成分和结构特点是其性能的本质原因,了解 CeO₂ 结合进磷酸盐玻璃中的结构信息,可为磷酸盐玻璃或玻璃陶瓷固化 CeO₂ 提供参考。本工作在磷酸钙玻璃体系中加入 CeO₂,观察玻璃结构、析晶性能的变化情况,分析了包容 CeO₂ 的磷酸盐玻璃结构特点及其变化规律。

1 实验部分

1.1 玻璃固化体样品的制备

以分析纯的化学试剂 CeO₂、Ca(H₂PO₄)₂·H₂O 和 P₂O₅ 为原料,以 $x\text{CeO}_2 \cdot (100-x)\text{CaO} \cdot 100\text{P}_2\text{O}_5$ 为目标玻璃进行配方计算,玻璃原料配方组成见表 1。按照制备约 30 g 玻璃的要求称取相应原料,充分研磨混合后分别装入刚玉坩埚。将装有原料的 6 个坩埚一起放置在电阻高温炉中,以 10 °C·min⁻¹ 的速度升温

至 1 150 °C。在该温度保温 3 h 后,将坩埚取出,在空气中急冷,获得样品,分别标记为 Ce0、Ce1、Ce3、Ce6、Ce9、Ce12。将部分样品研磨成粉末状,用于分析测试。

1.2 样品的分析表征

利用 X' Pert PRO 型 X 射线衍射分析仪 (荷兰 PANalytical 公司)观察样品的物相及析晶情况,粉末法,铜靶,扫描角度为 2θ :5°~70°。利用 Invia 激光拉曼光谱仪 (英国 Renishaw 公司)采集样品的拉曼光谱,光源波长为 514.5 nm,采谱范围为 200~1 600 cm⁻¹。利用 Spectrum One 型傅里叶变换红外光谱仪 (美国 PE 公司)测试样品的红外光谱,压片法,采谱范围:400~4 000 cm⁻¹。利用 SDT Q600 型热分析仪 (美国 TA 公司)对玻璃样品进行差示扫描量热分析,测试条件:室温~1 000 °C,20 °C·min⁻¹,氮气保护。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

随着 CeO₂ 含量的增加,样品由透明的玻璃状固体逐渐变成墨绿色不透明的固体,其中 Ce0 无色透明,Ce1、Ce3 和 Ce6 是绿色依次加深的透明玻璃状固体,Ce9 和 Ce12 为墨绿色不透明固体。图 1 为玻璃固化体样品的 XRD 图。由图中看出,未加 CeO₂ 时 (图 1Ce0),样品 XRD 图中没有衍射峰,此时为偏磷酸钙玻璃^[13]。加入 CeO₂ 后,从 XRD 图看出样品的结构发生了变化。在 CeO₂ 物质的量为 1mol%~6mol% 的固化体中,未能检测到晶体存在 (图 1Ce1、Ce3、Ce6),样品为非晶态结构。当 CeO₂ 含量达到 9mol% 时,XRD 图中 (图 1Ce9) 出现了独居石结构 (PDF No.46-1392, (Ca,Ce)PO₄) 的衍射峰,进一步增大 CeO₂ 含量,衍射峰的强度增加,没有出现其他衍射峰 (图 1Ce12)。图中没有出现 CeO₂ 的特征衍射峰,说明配合料中的 CeO₂ 全部溶解于固化体中,或与磷酸钙玻璃基体发生化学反应生成了独居石。由 XRD 分析可知,在实验条件下,CeO₂ 能与磷酸钙玻璃基体形成均质的玻璃。增加 CeO₂ 含量,基体中发生了化学反应生成了独居石相。独居石结构是一种稳定的单斜晶系正磷酸盐矿物,由于天然自生的独居石在自然界可以稳定的包容许多放射性核素,吕彦杰^[14]曾利用独居石磷酸盐玻璃陶瓷固化模拟 α -高放废液,通过试验,在获得基础玻璃配方的基础上制备了独居石玻璃陶瓷样品。本试验中,晶相的出现改变了磷酸钙玻璃的均质结构,使体系形成了独

表 1 融制玻璃的原料及组分

Table 1 Batch composition of raw materials for glass

Sample code	Batch composition / mol%		
	CeO ₂	Ca(H ₂ PO ₄) ₂ ·H ₂ O	P ₂ O ₅
Ce0	0	100	0
Ce1	1	99	1
Ce3	3	97	3
Ce6	6	94	6
Ce9	9	91	9
Ce12	12	88	12

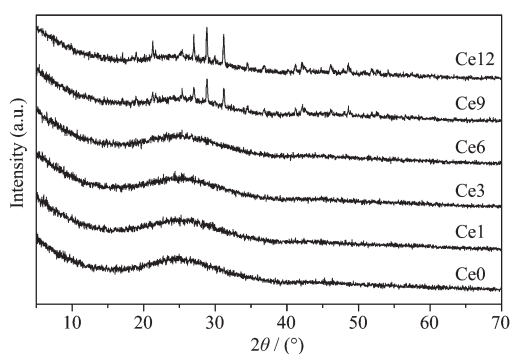


图 1 玻璃固化体的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of the phosphate vitrification containing CeO₂

居石结构微晶与磷酸钙玻璃基体组成的混合物。

2.2 拉曼光谱和红外光谱分析

图 2 是玻璃固化体的拉曼光谱,由于玻璃的结构无序性,拉曼光谱半高宽较大。可以看出未加 CeO₂ 时,玻璃样品在 698、1 153 cm⁻¹ 出现了强而宽化的拉曼谱带,在 1 018 和 1 260 cm⁻¹ 出现 2 个弱的峰,在 280~350 cm⁻¹ 之间出现了 1 个宽的拉曼谱带(图 2Ce0)。其中拉曼谱峰 698 和 1 018 cm⁻¹ 归属于 Q² 四面体中桥氧的对称伸缩振动模式 $\nu_s(\text{P-O-P})$ 和反对称伸缩振动 $\nu_{as}(\text{P-O-P})$, 1 153 和 1 260 cm⁻¹ 归属于 Q² 四面体中非桥氧基团的对称 $\nu_s(\text{PO}_2)$ 和反对称伸缩振动 $\nu_{as}(\text{PO}_2)$, 300 cm⁻¹ 附近的宽谱带归属于磷氧多面体链的弯曲振动模式^[13,15-16]。随着 CeO₂ 的加入量增大,1 260 cm⁻¹ 拉曼谱峰减弱,说明体系中 P=O 基团减少^[17]。698 和 1 153 cm⁻¹ 谱带逐渐宽化变弱,说明体系中桥氧数量减少,这是由于加入 CeO₂ 引入金属离子及多余的氧离子会中止 P-O-P 的空间交叉连接,使玻璃中的桥氧键数目减少。1 153 cm⁻¹ 谱带逐渐向高频移动,CeO₂ 加入 12mol% 时,蓝移至 1 185 cm⁻¹,相对强度不断减弱,这是由于 Ce⁴⁺

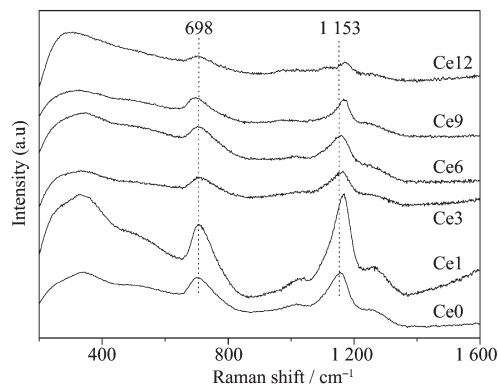


图 2 玻璃固化体的拉曼光谱

Fig.2 Raman spectra for the phosphate vitrification

部分取代 Ca²⁺使 Q² 非桥氧与阳离子之间的吸引力增强,键长缩短,PO₂ 发生极化,结构对称性降低。图中没有发现独居石的拉曼峰,并且随着 CeO₂ 含量增加, $\nu_{as}(\text{P-O-P})$ 和 $\nu_{as}(\text{PO}_2)$ 谱带相对强度变得非常微弱,难以观察。这是由于样品中生成了独居石微晶核,但由于其数量较少,且颗粒很小,它的振动光谱谱带(950、1 088、1 043、530~620 cm⁻¹)^[18]宽且弱,被玻璃基体宽化的拉曼峰掩盖。

图 3 为样品的红外光谱图,图中主要有 7 条较强的谱带。各样品的拉曼光谱和红外光谱形状基本相同,随着 CeO₂ 含量增加,530 和 1 108 cm⁻¹ 谱带向低频移动。根据文献,其中 3 450 和 1 700 cm⁻¹ 处的吸收谱带为游离水的振动光谱,这是由于测试制备样品过程中吸附的水。1 280 cm⁻¹ 附近谱带归属于 P=O 双键的伸缩振动^[17],1 108 cm⁻¹ 附近谱带归属于 Q² 基团的 $\nu_s(\text{PO}_2)$, 928 cm⁻¹ 附近谱带归属于 Q² 基团的 $\nu_{as}(\text{POP})$, 752 cm⁻¹ 附近谱带归属于 Q² 基团的 $\nu_s(\text{POP})$, 530 cm⁻¹ 附近谱带归属于 P-O-P 和 PO₂ 骨架的振动。从光谱的形状看,添加 CeO₂ 后没有形成新的谱带,这说明固化体微观结构基本相同,属于偏磷酸盐玻璃。不同试样对应的吸收峰位置基本相同,说明各化学键所处的结构化学环境相同,玻璃具有基本相同的网络结构。

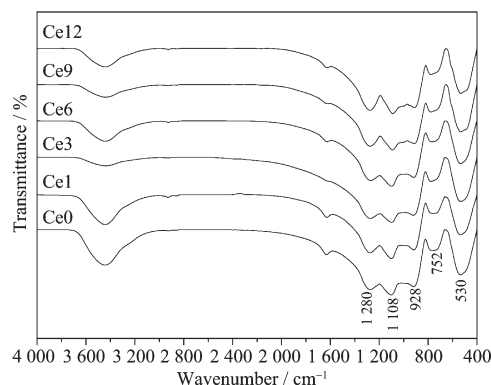


图 3 玻璃固化体的红外光谱

Fig.3 FTIR spectra for the phosphate vitrification

利用振动光谱特征频率变化可以推测包容氧化物的磷酸盐玻璃中固溶体的结构^[7,19]。如果 CeO₂ 是 CaO-P₂O₅ 玻璃网络形成剂,因为 Ce⁴⁺的离子场强 Z/r 比 Ca²⁺的离子场强大 Z/r (Z 为电价, r 为离子半径), P-O-P 键网络将变强,使桥氧振动频率向高波数移动。同时也会使桥氧的弯曲角减小,从而增加含量将导致 530 cm⁻¹ 吸收谱带向高波数移动。如果 CeO₂ 是网络修饰体,将使共价键破坏形成离子键,

P-O-P 键将会减弱,使 P-O-P 拉曼谱峰向低频移动。从图 2 可以看出,随着 CeO_2 含量增加, 698 cm^{-1} 附近的 $\nu_s(\text{P-O-P})$ 向低频移动。由图 3 可知, 530 和 1108 cm^{-1} 谱带向低频移动。由此推测 CeO_2 是网络修饰体。在拉曼和红外谱图中,都没有发现 CeO_2 的特征峰,这也说明 CeO_2 位于磷酸钙玻璃结构的空隙中,起网络修饰作用。

2.3 热分析

图 4A 为固化体的 DSC 曲线,图 4B 标注了典型玻璃 Ce6 的 T_g 范围。图中 585°C 附近为玻璃体的玻璃转变温度(T_g)的范围。 691°C 为 Ce0 的最大结晶温度, 946°C 为 Ce0 的融化(T_m)温度。从图可以看出,随 CeO_2 的加入,玻璃样品的玻璃转变温度 T_g 在 585°C 附近变化很小,说明玻璃基体的结构相似,在玻璃转变温度之下,玻璃黏度大小差别不大^[20]。Ce1、Ce3、Ce6 的析晶开始温度及最大析晶温度不明显。但所有包容 CeO_2 的固化体析晶温度随着 CeO_2 含量增加,逐渐增大,固溶体的融化温度逐渐降低,说明添加 CeO_2 能有效降低玻璃的融化温度。

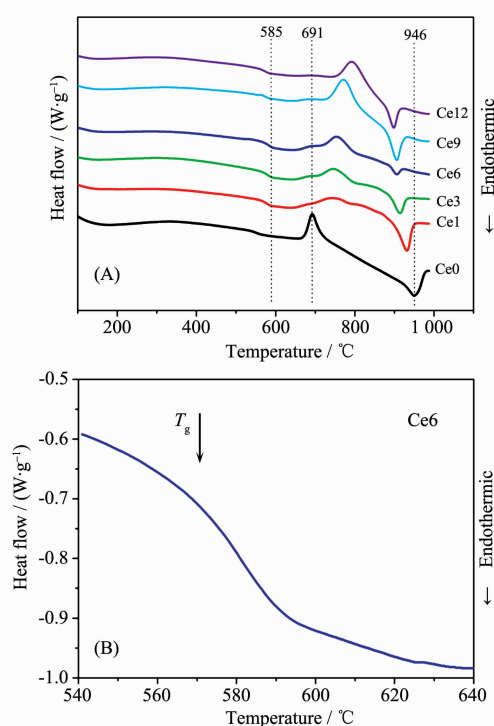


图 4 样品的 DSC 曲线(A)和 Ce6 样品 T_g 的范围(B)
Fig.4 DSC curves (A) for all samples and T_g trace (B) for Ce6

衡量玻璃热稳定性的指标常用 ΔT 或 Hurby 参数 H_r 。其中 $\Delta T = T_x - T_g$, $H_r = (T_x - T_g)/(T_m - T_x)$, 式中 T_x 为玻璃的析晶起始温度, T_g 为玻璃转变温度, T_m 为玻

璃的熔点。 ΔT (或 H_r)越大,玻璃的热稳定性越好,越有利于玻璃加工,反之,玻璃不稳定,易析晶^[21-23]。对本实验玻璃样品,由图可知,未加 CeO_2 时, ΔT 和 H_r 都最小,析晶峰温度为 691°C ,说明玻璃稳定性最差,容易析晶。 ΔT 和 H_r 都随着 CeO_2 含量的增加而增大,说明 CeO_2 使玻璃固化体的析晶趋势减弱,热稳定性提高,不容易发生析晶。小于 6mol% 时, CeO_2 加入提高了玻璃固化体的抗析晶能力。对于 Ce9 和 Ce12,由于体系中含有一定的晶核,所以,析晶放热峰很明显,说明当 CeO_2 含量超过 6mol%, CeO_2 与磷酸盐玻璃基体反应生成独居石,由于基体中形成的微晶核会使体系结晶的活化能降低,将会增加体系的析晶的可能性^[20],所以相对而言,Ce6 玻璃的热稳定性最好。

从玻璃的网络结构来看, Ce^{4+} 作为网络外离子,主要填充在网络空隙中,使玻璃结构更加紧密,析晶活化能增大,所以,加入少量的 CeO_2 后会使玻璃稳定性提高,随着 CeO_2 量的增加,玻璃网络空隙大量的被填充,当超过 6mol% 时,玻璃网络空隙被填满, Ce^{4+} 过多而无法再位于网络空隙中,引入的氧和金属离子将会破坏原有的网络结构,使玻璃网络解聚,熔点降低。

3 结 论

(1) 添加少量 CeO_2 不会改变玻璃网络结构。添加量小于 6mol% 时, CeO_2 与磷酸钙形成均质玻璃。添加量 9%~12mol% 时,在磷酸钙玻璃基体中生成独居石微晶。

(2) 玻璃固化体中磷氧四面体主要以 Q^2 基团结构存在,属于偏磷酸盐玻璃。 CeO_2 位于磷酸钙玻璃网络结构的空隙中,起网络修饰体作用。

(3) 加入 CeO_2 在提高了磷酸钙玻璃的热稳定性的同时,能有效降低玻璃体系的融化温度。当 CeO_2 添加量为 6mol % 时,玻璃体的热稳定性最好。

参考文献:

- [1] Donald I W, Metcalfe B L, Taylor R N J. *J. Mater. Sci.*, **1997**, **32**:5851-5887
- [2] Brow R K. *J. Non-Cryst. Solids*, **2000**, **263&264**:1-28
- [3] Sales B C, Boatner L A. *Science*, **1984**, **266**:45-48
- [4] Day D E, Wu Z, Ray C S. *J. Non-Cryst. Solids*, **1998**, **241**:1-12
- [5] Kim C W, Day D E. *J. Non-Cryst. Solids*, **2003**, **331**:20-31

- [6] HUANG Wen-Hai(黄文岳), ZHOU Nai(周蔡), Day D E, et al. *Chin. J. Inorg. Mater. (Wuji Cailiao Xuebao)*, **2005**,**20** (4): 842-850
- [7] Pilai C G S, Sudarsan V, Roy M, et al. *J. Nucl. Mater.*, **2003**,**321**:313-317
- [8] HU Tang-Hua(胡唐华), BAO Wei-Min(鲍卫民), SONG Chong-Li(宋崇立), et al. *Radiat. Prot. (Fushe Fanghu)*, **2001**,**21**(6):354-359
- [9] Joseph K, Govindan Kutty K V, Chandramohan P, et al. *J. Nucl. Mater.*, **2009**,**384**:262-267
- [10] WANG Fu(王辅), LIAO Qi-Long(廖其龙), PAN She-Qi(潘社奇), et al. *Radiat. Prot. (Fushe Fanghu)*, **2010**,**30**(4):208-213
- [11] KE Chang-Feng(柯昌凤). *Thesis for the Master of National University of Defense Technology*(国防科技大学硕士论文). **2006**.
- [12] Rose P B, Ojavan M I, Hyatt N C, et al. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **2004**,**824**:561-566
- [13] Prokupkova P, Mosner P, koudelka L, et al. *J. Mater. Sci.*, **1998**,**33**:743-748
- [14] LÜ Yan-jie(吕彦杰). *Thesis for the Master of China University of Geosciences*(中国地质大学硕士论文). **2008**.
- [15] GUO Ying-Feng(郭迎峰), JIANG Guo-Chang(蒋国昌), YOU Jing-Lin(尤静林), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2003**,**19**(7):717-721
- [16] Silva A M B, Correia R N, Oliveira J M M, et al. *J. Eur. Cera. Soc.*, **2010**,**30**(6):1253-1258
- [17] GUO Gong-Yi(郭公毅), CHEN Yu-Li(陈玉莉). *Chin. J. Inorg. Mater. (Wuji Cailiao Xuebao)*, **1997**,**12**(2):223-227
- [18] WEN Lu(闻路), LIANG WAN-Xue(梁婉雪), ZHANG Zheng-Gang(章正刚), et al. *The Infrared Spectroscopy of Minerals* (矿物红外光谱学). Chongqing: Chongqing University Press, **1988**:67
- [19] LIU Li-jun(刘丽君), ZHOU Hui(周慧), QIE Dong-Sheng(鄢冬生), et al. *Atom. Energy Sci. Technol. (Yuanzineng Kexue Jishu)*, **2009**,**43**(2):103-107
- [20] HU An-Min(胡安民), LIANG Kai-Ming(梁开明), ZHOU Feng(周锋), et al. *J. Chin. Ceram. Soc. (Guisuanyan Xuebao)*, **2004**,**32**(6):772-776
- [21] Zhang L, Brow R K, Schlesinger M E, et al. *J. Non-Cryst. Solids*, **2010**,**356**:25-27
- [22] MA Wei-Wei(马薇薇), XIAO Han-Ning(肖汉宁). *China Ceram. (Zhongguo Taoci)*, **2008**,**44**(6):19-22
- [23] YANG Qiu-Hong(杨秋红), JIANG Zhong-Hong(姜中宏). *J. Chin. Ceram. Soc. (Guisuanyan Xuebao)*, **1994**,**22**(5):419-426