

На правах рукописи



Альмяшева Оксана Владимировна

**ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА
НАНОКРИСТАЛЛОВ И НАНОКОМПОЗИТОВ
НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ $ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2$**

Специальность 02.00.04 – физическая химия

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Санкт-Петербург - 2007

Работа выполнена в лаборатории физикохимии наноразмерных систем
в Ордена трудового красного знамени институте химии силикатов
имени И.В. Гребенщикова Российской академии наук

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор,
член-корреспондент РАН
Гусаров Виктор Владимирович

Научный консультант: кандидат технических наук, доцент
Корыткова Элеонора Николаевна

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Чурагулов Булат Рахметович
МГУ им. М.В. Ломоносова
доктор химических наук, профессор
Глушкова Вера Борисовна
ИХС РАН

Ведущая организация: Институт общей и неорганической химии
имени Н.С. Курнакова Российской академии наук

Защита состоится «14» ноября 2007 г. в 11⁰⁰ на заседании диссертационного совета
Д 002.107.01 при Институте химии силикатов имени И.В. Гребенщикова РАН по
адресу: 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, д.2, литер Б.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института химии силикатов им.
И.В. Гребенщикова РАН.

Автореферат разослан «___» октября 2007 г.

Ученый секретарь
Диссертационного Совета Д 002.107.01
кандидат химических наук



Сычева Г.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Изменение свойств веществ с уменьшением размера частиц следует из классических научных концепций, сформировавшихся еще в XIX – начале XX вв. Например, понижение температуры плавления с уменьшением размера частицы выражено уравнением Гиббса-Томпсона, выведенным с использованием термодинамических представлений. Обнаружено и множество других эффектов. Важным результатом экспериментальных и теоретических исследований стал факт фиксации достаточно ограниченной области размеров частиц – от нескольких нанометров до нескольких десятков нанометров, в которой вещество проявляет себя необычным образом.

Широко распространенными в природе и активно используемыми для получения материалов классами неорганических соединений являются оксиды и оксигидроксиды. Именно для соединений, представляющих указанные классы, впервые было обращено внимание на формирование необычных структурных форм в тех случаях, когда размер частиц хотя бы по одному измерению находится в нанометровом диапазоне. Например, при уменьшении размеров до нескольких единиц или десятков нанометров многие оксидные частицы имеют структуру не характерную для макрочастиц того же состава. Такое поведение типично, как для простых оксидов, например, для Al_2O_3 , ZrO_2 , так и для сложных оксидных соединений. Для наночастиц ZrO_2 отмечается возможность когерентного срастания внутри одной частицы двух различных ее структурных модификаций. Для ансамблей наночастиц характерна множественность сосуществующих структурных форм наночастиц с широким диапазоном варьирования количественного соотношения их в ансамбле в зависимости от способа и условий синтеза.

Несмотря на множество работ, в которых делались попытки объяснить причины образования и относительно устойчивого существования различных структурных форм наночастиц, указанные проблемы до настоящего времени не нашли однозначного решения. Например, до настоящего времени нет единого мнения по вопросу связанному с тем, какую структуру будут иметь наночастицы диоксида циркония в зависимости от их размеров, методов и условий синтеза, а так же состава и строения исходных компонентов, от возможности включения в наночастицы примесных компонентов.

Ответы на перечисленные выше вопросы могут представлять интерес как с точки зрения развития представлений об особенностях механизмов формирования, строения и свойств наночастиц, так и для создания технологий нанопорошков определенного строения и морфологии. Еще меньше определенности в механизме взаимодействия неорганических наночастиц при образовании нанокомпозитов и

протекании между наночастицами твердофазных химических реакций. Вместе с тем, использование наночастиц для получения нанокомпозитов и для твердофазного синтеза веществ представляет большой практический интерес.

Описанные выше проблемы, связанные с влиянием условий получения на строение и свойства наночастиц и нанокомпозитов, характерны практически для всех методов, включая гидротермальный, который, как показывает практика, имеет ряд преимуществ перед другими методами и перспективен для промышленного использования.

Таким образом, проведенный анализ показывает актуальность темы исследования и позволяет сформулировать **цель работы**: изучить влияние условий гидротермального синтеза на строение и свойства наночастиц ZrO_2 , Al_2O_3 , и нанокомпозитов на основе систем $ZrO_2-Al_2O_3$, ZrO_2-SiO_2 .

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **основные задачи**:

- определить влияние химического состава гидротермальных растворов на формирование нанокристаллов ZrO_2 той или иной полиморфной модификации;
- изучить кинетику и механизм формирования нанокристаллов ZrO_2 при гидротермальной обработке оксигидроксида циркония;
- определить основные причины формирования и стабилизации различных полиморфных модификаций наночастиц ZrO_2 при их образовании в гидротермальных условиях;
- определить механизм формирования нанокристаллов Al_2O_3 в гидротермальных условиях;
- изучить строение и свойства нанокомпозитов на основе системы $ZrO_2-Al_2O_3$, полученных в гидротермальных условиях;
- изучить влияние наноразмерного характера частиц реагентов на механизм твердофазной химической реакции в системе ZrO_2-SiO_2 ;
- изучить особенности люминесцентных, механических, каталитических свойств и биологического действия порошкообразных и компактных материалов, полученных с использованием наночастиц диоксида циркония.

Научная новизна заключается в следующем:

1. Комплексом химических и физико-химических методов определено влияние состояния оксигидроксида циркония на формирование в гидротермальных условиях нанокристаллов ZrO_2 определенной структуры.

2. Установлен механизм структурных трансформаций наночастиц диоксида циркония полученных в гидротермальных условиях. Показано, что структурные превращения протекают практически без изменения размера нанокристаллов, но с

изменением состава и, следовательно, могут рассматриваться как химические реакции.

3. Изучен механизм образования нанокристаллов α - Al_2O_3 путем дегидратации γ - AlOOH в сверхкритических средах. Определены условия, при которых формирующиеся нанокристаллы α - Al_2O_3 имеют более узкое распределение по размерам.

4. Гидротермальным методом получен нанокомпозит, состоящий из аморфной матрицы на основе оксида алюминия с включениями нанокристаллов ZrO_2 , устойчивый при высоких температурах. Определены причины и сформулированы принципы формирования нанокомпозитов с термически устойчивой аморфной матрицей.

5. Изучен эффект резкого замедления скорости твердофазной химической реакции образования циркона при использовании в качестве исходных компонентов наночастиц ZrO_2 и SiO_2 . Предложена трактовка резкого понижения скорости твердофазных реакций при использовании наноразмерных реагентов, объясняющая данный эффект и позволяющая понять другие случаи необычного поведения нанокомпозитов известные из литературы.

Практическая значимость

1. Комплексное исследование процессов десорбции и адсорбции воды на поверхности нанокристаллического ZrO_2 , структурных трансформаций, роста наночастиц при термообработке может являться основой для оптимизации технологии керамических материалов из нанопорошков на основе диоксида циркония. С использованием оптимизированных режимов спекания получены образцы керамических материалов из нанокристаллических порошков $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ с высокой трещиностойкостью.

2. Получены нанокристаллические материалы на основе $\text{ZrO}_2(\text{Eu}_2\text{O}_3)$, перспективные для применения в качестве люминофоров.

3. Показана перспективность применения нанокомпозита, представляющего собой аморфную матрицу на основе оксида алюминия с включениями наночастиц ZrO_2 , в качестве термостабильного катализатора.

4. Показано отсутствие токсичности и наличие эффектов стимуляции метаболической и пролиферативной активности при воздействии наночастиц диоксида циркония на биопрепараты и, как следствие, потенциальная перспективность их применения в фармакологии.

Апробация работы

Результаты работы доложены на I Всероссийской конференции «Химия поверхности и нанотехнология» (Санкт-Петербург – Хилово, 1999); на Молодежных

научных конференциях ИХС РАН (г. Санкт-Петербург, 1999, 2000, 2001, 2003, 2004); на Всероссийском семинаре «Наночастицы и нанохимия» (Черноголовка, 2000); на Научно-практической конференции «Проблемы ультрадисперсного состояния» (Санкт-Петербург, 2000); на XIV Российском совещании по экспериментальной минералогии (Черноголовка, 2001); на IV Всероссийской конференции «Физико-химические проблемы создания новых конструкционных керамических материалов. Сырье, синтез, свойства» (Сыктывкар, 2001); на III, IV Международных конференциях «Химия твердого тела и современных микро- и нанотехнологии» (Кисловодск, 2003, 2004); на Topical meeting of the European Ceramic Society «Nanoparticles, nanostructures and nanocomposites» (Saint-Petersburg, 2004); на Всероссийской конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы-2004» (Екатеринбург, 2004); на I Всероссийской конференции по наноматериалам «Нано 2004» (Москва, 2004); на International workshop on nanobiotechnologies (Saint-Petersburg, 2006).

Работа являлась частью систематических исследований, проводимых в лаборатории физикохимии наноразмерных систем Института химии силикатов имени И.В. Гребенщикова РАН по направлению «Исследования в области наночастиц, наноматериалов и нанокompозитов на основе оксидных и гидроксидных соединений». Исследования осуществлялись при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 00-03-23272, мас-01-03-06631, мас-02-03-6354, 03-03-32402, 07-03-00750), программ Президиума РАН («Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов» - 2003-2006 гг.), Отделения химии и наук о материалах («Создание новых металлических, керамических, стекло-, полимерных и композиционных материалов» - 2003-2006 гг.), Санкт-Петербургского научного центра РАН.

Публикации

По материалам диссертационной работы опубликовано 33 работы, в том числе 9 статей и тезисы 14 докладов на международных и Всероссийских конференциях.

Объем и структура работы

Диссертация состоит из введения, трех глав, списка литературы из 328 ссылок и семи приложений. Работа изложена на 239 страницах, включая 101 рисунок и 7 таблиц.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение

Во введении на основании анализа литературных данных обоснована актуальность выбранной темы, поставлена цель и обозначены задачи для ее достижения, сформулированы научная новизна и практическая значимость работы.

Глава 1 посвящена исследованию процессов формирования нанокристаллов и нанокомпозитов на основе системы $ZrO_2-Al_2O_3$ в гидротермальных условиях.

На основании термодинамического расчета построена P - T -диаграмма фазовых превращений в системе ZrO_2-H_2O и определены термодинамические условия образования и размеры критических зародышей моноклинной, тетрагональной и кубической модификаций диоксида циркония (в дальнейшем, обозначаемых $m-ZrO_2$, $t-ZrO_2$ и $c-ZrO_2$, соответственно) при гидротермальной обработке аморфного и кристаллического гидроксида циркония. Сравнение данных, полученных термодинамическим расчетом, с экспериментальными результатами, с достаточно высокой долей уверенности позволило определить P - T -параметры формирования c -, t -, $m-ZrO_2$ при дегидратации гидроксида циркония в гидротермальных условиях. Кроме температуры и давления существуют еще два важных фактора, оказывающих влияние на структуру нанокристаллов ZrO_2 , – химический состав гидротермальных растворов и продолжительность гидротермальной обработки. Для экспериментального исследования в качестве гидротермальных сред выбраны дистиллированная вода, растворы гидроксидов и галогенидов щелочных металлов. Показано, что влияние гидроксидов и галогенидов щелочных металлов на строение нанокристаллов ZrO_2 связано с начальной стадией их образования – формированием структуры зародышеобразующих центров, причем наиболее существенное влияние на структуру диоксида циркония оказывает введение в гидротермальный раствор фторидов щелочных металлов или KI , приводящее к образованию нанокристаллов диоксида циркония преимущественно моноклинной модификации (рис. 1).

Кинетическое исследование образования нанокристаллов ZrO_2 показало лавинообразный характер их формирования (рис. 2) в гидротермальных условиях, при котором кристаллизуются наночастицы с узким распределением частиц по размерам (рис. 3, 4). Лавинообразный характер формирования нанокристаллов ZrO_2 при дегидратации оксигидроксида циркония подтверждается и методом калориметрии теплового потока при повышенном давлении (калориметрия Кальве). Результаты термического анализа показали, что в зависимости от химической и термической предыстории оксигидроксида циркония характер кривых термического эффекта кристаллизации наночастиц ZrO_2 и температуры начала кристаллизации значительно отличаются. При этом лавинообразный характер кристаллизации отвечает формированию наночастиц $c(t)-ZrO_2$.

На основании термодинамического расчета реакций дегидратации гидроксида алюминия построена P - T -диаграмма превращений в системе $Al_2O_3-H_2O$. Сравнение экспериментальных диаграмм с расчетной (рис. 5) свидетельствует о хорошем совпадении расчета с экспериментом.

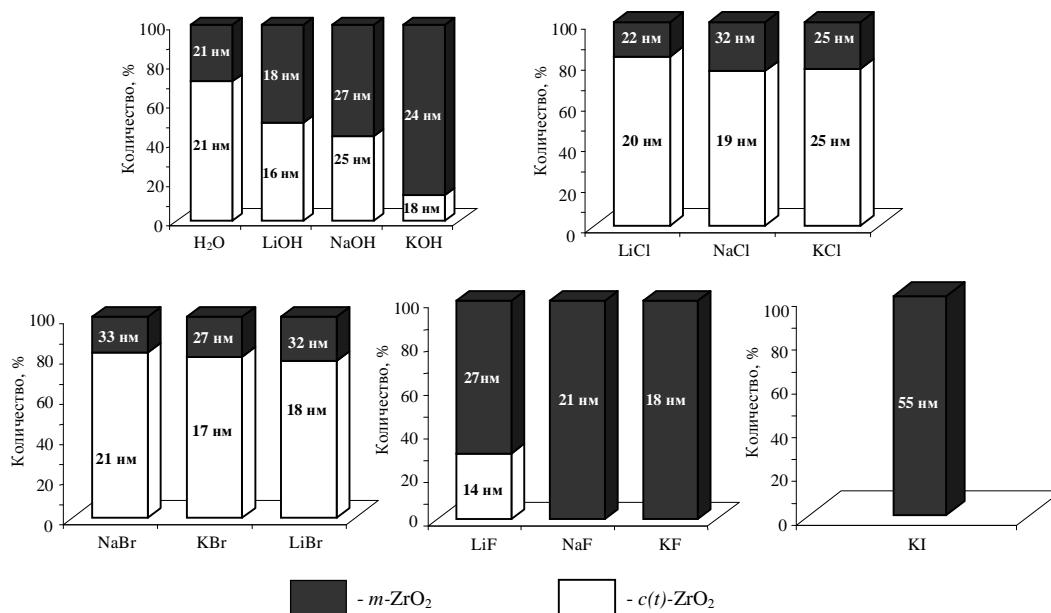


Рис. 1. Структура и размер частиц диоксида циркония, полученных в различных гидротермальных средах

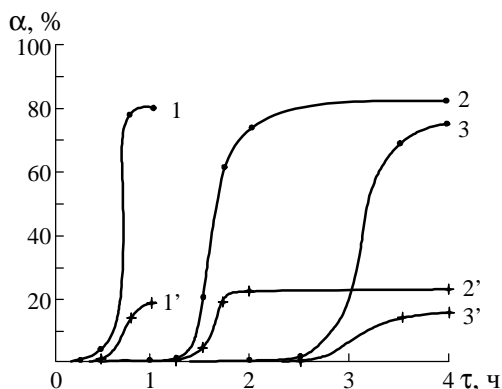


Рис. 2 Кинетика образования наночастиц $c(t)\text{-}$ и $m\text{-ZrO}_2$ в гидротермальных условиях (гидротермальная среда – H₂O, P = 70 МПа)

α - степень превращения,
 τ - продолжительность изотермической выдержки автоклава в печи
 1 – T = 300°C, $c(t)\text{-ZrO}_2$; 1' – T = 300°C, $m\text{-ZrO}_2$;
 2 – T = 250°C, $c(t)\text{-ZrO}_2$; 2' – T = 250°C, $m\text{-ZrO}_2$;
 3 – T = 200°C, $c(t)\text{-ZrO}_2$; 3' – T = 200°C, $m\text{-ZrO}_2$.

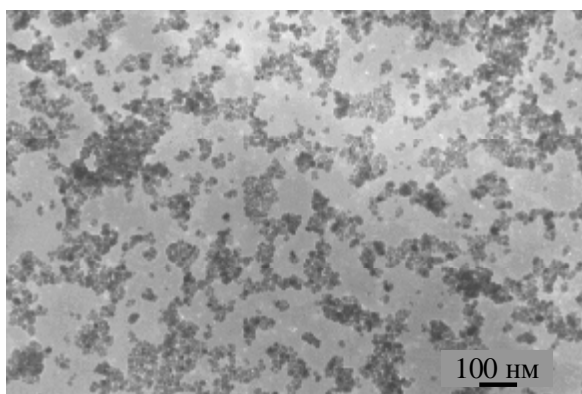


Рис. 3. Микрофотография наночастиц ZrO_2

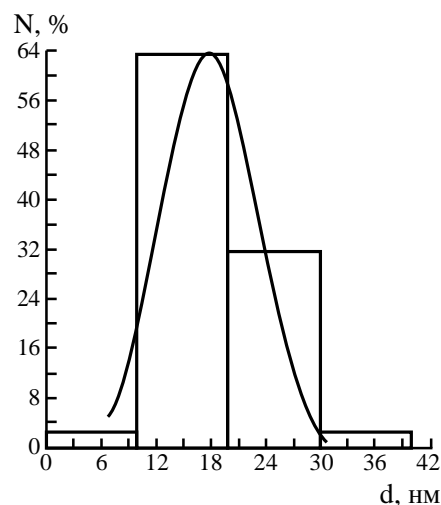


Рис.4. Распределение частиц ZrO_2 по размерам

Термодинамическим расчетом, показано, что размер критического зародыша при автоклавном получении Al_2O_3 будет в несколько раз превышать размер зародыша ZrO_2 . Показано, что вследствие этого, а так же из-за отсутствия генетической преемственности структур $\gamma\text{-AlOOH}$ и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ механизм образования нанокристаллов Al_2O_3 будет значительно отличаться от механизма образования нанокристаллов ZrO_2 , и лавинообразный характер кинетики образования Al_2O_3 , по-видимому, невозможен, и получение нанокристаллического оксида алюминия наиболее вероятно лишь при довольно низких значениях давления (не выше 10 МПа).

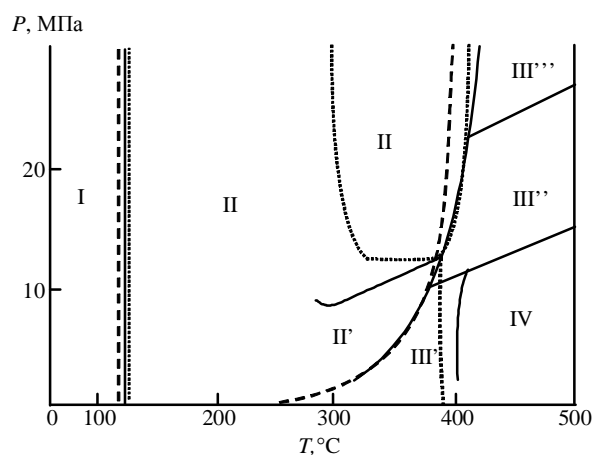


Рис. 5. P - T -диаграмма превращения в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$.

— — по Торкару и Кришнеру;
 — по Эрвину и Осборну;
 - - - — расчет.

I – $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$; II – область стабильного существования $\alpha\text{-AlOOH}$;
 II' – область, существования метастабильного бемита;
 III-IV – область стабильного существования $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$;
 III' – $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3^*$ (нанокристаллический), III'' – $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (KI-форма),
 III''' - $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, IV – $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (автоклавный).

Кинетическое исследование подтвердило вывод об отличии механизма формирования наночастиц ZrO_2 и Al_2O_3 и показало, что, так как скорость роста зародышей выше скорости их образования, нанокристаллы Al_2O_3 будут иметь широкий спектр распределения частиц по размерам.

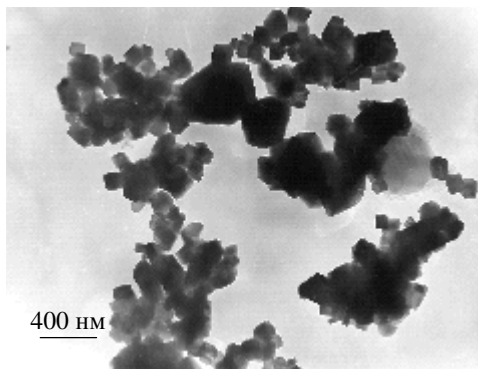


Рис. 6. Микрофотография кристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($T = 400^\circ\text{C}$, $P = 70$ МПа, в течение 4 ч.)

Исследование взаимного влияния компонентов на превращения в системе $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ в гидротермальных условиях показало, что скорость процесса

дегидратации бемита с образованием α - Al_2O_3 при гидротермальной обработке композиции, полученной соосаждением гидроксидов циркония и алюминия, значительно ниже, чем при гидротермальной обработке чистого гидроксида алюминия. Гидротермальная обработка в тех же условиях композиции, полученной осаждением гидроксида алюминия на наночастицы диоксида циркония, вообще не приводит к образованию какого-либо рентгеночувствительного количества кристаллического оксида алюминия (рис. 7). Данный факт объясняется тем, что размер областей, занятых образующимся при дегидратации γ - AlOOH оксидом алюминия, и расположенных между наночастицами ZrO_2 , меньше размера критического зародыша кристаллических фаз Al_2O_3 . Факт локализации рентгеноаморфного Al_2O_3 на поверхности наночастиц ZrO_2 и между ними подтверждается отсутствием роста нанокристаллов диоксида циркония даже при достаточно высоких температурах (рис. 7).

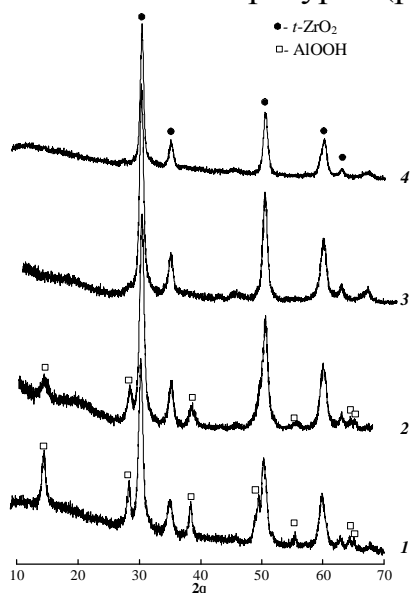


Рис. 7. Рентгеновские дифрактограммы образцов композиции ZrO_2 - Al_2O_3 , полученной осаждением гидроксида алюминия на наночастицы ZrO_2 после термообработки.

1, 2, 3 – гидротермальная обработка при $T = 350, 400, 475^\circ\text{C}$ ($P = 2$ МПа);
4 – термообработка на воздухе при $T = 1100^\circ\text{C}$.

Глава 2 посвящена исследованию структурных и химических превращений в нанокристаллах и наноразмерных композициях на основе системы ZrO_2 - Al_2O_3 - SiO_2 .

Результаты комплексного термического анализа поведения нанокристаллов ZrO_2 показали, что при их нагревании наблюдается два эндотермических эффекта и четыре (возможно пять) экзотермических (рис. 8).

Первый эндотермический и все экзотермические эффекты сопровождаются потерей массы, которая связана с выделением воды (рис. 8). Причем, процесс десорбции воды с поверхности наночастиц, протекающий при нагревании до 200°C , является обратимым, а экзотермические процессы, сопровождающие выделение воды из образца, являются необратимыми и вызваны, по-видимому, структурными изменениями в нанокристаллах. Вместе с тем, рентгенофазовое исследование образцов до и после термообработки при 500°C показало, что ни общее количество кристаллических фаз ни соотношение тетрагональной и моноклинной модификаций

в этой области температур практически не меняется. Таким образом, экзотермические эффекты 2, 2-3, 3 – рис. 8 могут быть связаны только с перестройками внутри структуры $t\text{-ZrO}_2$ без перехода ее в какую-либо другую заметно различающуюся по параметрам элементарной ячейки структурную модификацию.

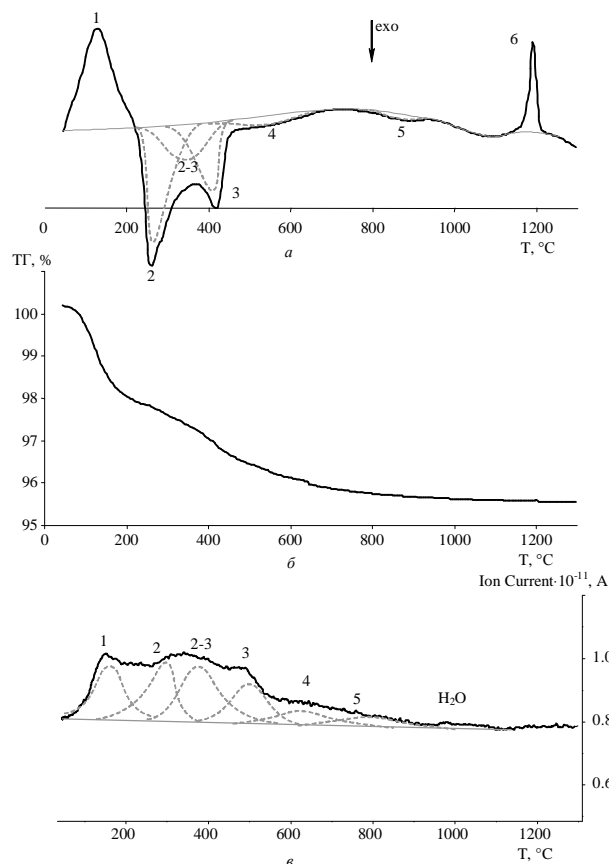


Рис. 8. Результаты комплексного термического анализа нанокристаллов ZrO_2 .

a – дифференциальная сканирующая калориметрия;
б – термогравиметрический анализ;
в – масс-спектрометрический анализ.

При термообработке в интервале температур от 500°C до 1000°C , также наблюдаются два экзотермических эффекта, сопровождающиеся небольшой потерей воды, и связанные с полиморфным переходом $t\text{-ZrO}_2 \rightarrow m\text{-ZrO}_2$. Причем при температурах до 800°C этот переход происходит практически без изменения размера нанокристаллов ZrO_2 , а при температурах $800\text{--}1000^\circ\text{C}$ с некоторым увеличением размеров наночастиц от $20\text{--}25$ нм до $45\text{--}60$ нм.

На основании анализа результатов кинетического исследования изменения структуры и размера нанокристаллического диоксида циркония при нагревании, выделены три области температур с различным характером поведения наночастиц. Это диапазоны температур до 500°C , $600\text{--}800^\circ\text{C}$ и $900\text{--}1100^\circ\text{C}$ (рис. 9).

Сопоставление комплекса данных ИК- и ПМР-спектроскопии (рис. 10) наночастиц диоксида циркония, комплексного термического исследования (рис. 8), результатов дилатометрического анализа, изучения кинетики структурных превращений и данных об изменении размера наночастиц ZrO_2 , полученных из анализа рентгеновских дифрактограмм, позволило сделать заключение о том, что

наночастицы ZrO_2 , синтезированные в гидротермальных условиях, содержат адсорбированную на поверхности, кристаллизационную и конституционную воду.

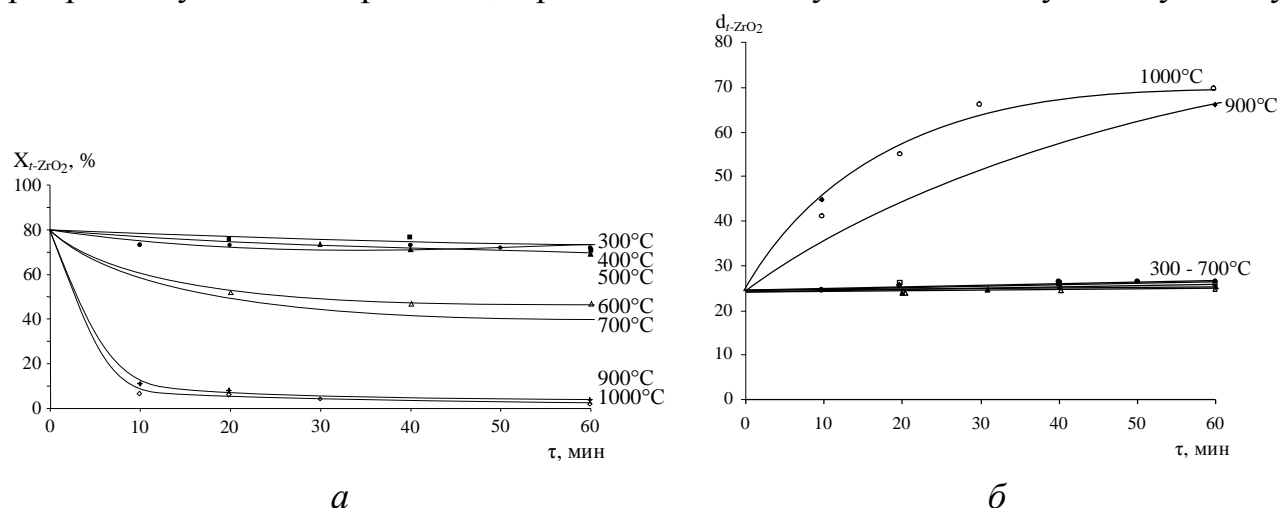


Рис. 9. Зависимость количества (а) и размера частиц (б) t - ZrO_2 от температуры и продолжительности термообработки

Адсорбированная вода обратимо удаляется с поверхности с эндотермическим эффектом при нагревании до 200°C . Кристаллизационная вода, по-видимому, располагается между плоскостями (1 0 1) тетрагональной модификации диоксида циркония. Удаление из наночастиц кристаллизационной и конституционной воды по данным комплексного термического анализа происходит необратимо и сопровождается экзотермическими эффектами, связанными со структурными превращениями. Основываясь на результатах термического анализа и рентгеновской дифракции, структурные превращения в наночастицах диоксида циркония, сопряженные с изменением их химического состава, можно представить следующими образом: t' - $ZrO_{1.965}(\text{OH})_{0.07} \cdot 0.19\text{H}_2\text{O} \rightarrow (300-500^\circ\text{C}) \rightarrow t$ - $ZrO_{1.965}(\text{OH})_{0.07} \rightarrow (600-900^\circ\text{C}) \rightarrow m$ - ZrO_2 , где t' и t - ZrO_2 – низкотемпературная и высокотемпературная тетрагональные модификации диоксида циркония, соответственно. Структурное превращение t' - $ZrO_2 \rightarrow t$ - ZrO_2 , как показали результаты дилатометрического исследования, протекает с уменьшением размеров образца, которое, по-видимому, связано с уменьшением объема элементарной ячейки обусловленным удалением из структуры некоторого количества воды, локализованной в t' - ZrO_2 скорее всего между слоями (1 0 1). Следует отметить, что структурная трансформация t - $ZrO_2 \rightarrow (600^\circ\text{C}) \rightarrow m$ - ZrO_2 не сопряжена с изменением размера наночастиц. Таким образом, по крайней мере, в рассмотренном диапазоне размеров наночастиц ZrO_2 стабилизирующего действия размерного эффекта не наблюдается. Вместе с тем, можно заметить отчетливо выраженную зависимость структуры наночастиц от их химического состава, т.е. структурные трансформации в данном случае можно рассматривать как следствие химических превращений.

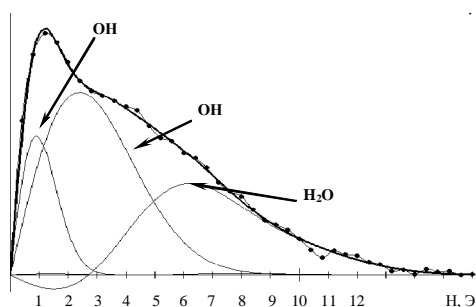


Рис. 10. Результаты ПМР-спектроскопического исследования нанокристаллического диоксида циркония (съемка при $T = -150^\circ\text{C}$)

Исследование кристаллизации аморфного оксида алюминия в нанокompозите $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученном дегидратацией в гидротермальных условиях гидроксида алюминия, предварительно осажденного на наночастицы диоксида циркония, проводили методом термического анализа и путем изучения кинетики структурных превращений и роста наночастиц при термообработке в режиме «изотермический обжиг-закалка» (рис. 11, 12). Показано, что образование $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в нанокompозите в результате термообработки фиксируется начиная с 1200°C , в то время как, термообработка при температуре 1100°C не приводит к каким-либо структурным изменениям в нанокompозите (рис. 11).

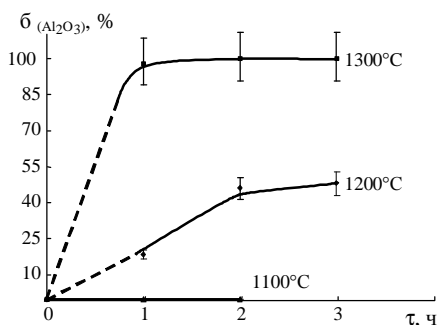


Рис. 11. Зависимость степени кристаллизации оксида алюминия в нанокompозите $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ от продолжительности и температуры термообработки

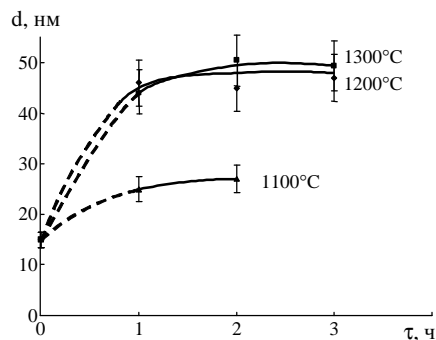


Рис. 12. Зависимость размера наночастиц $t\text{-ZrO}_2$ в нанокompозите $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ от продолжительности и температуры термообработки

Отмечена корреляция температурного диапазона, в котором наблюдается резкое увеличение размера наночастиц диоксида циркония, и температур, при которых происходит кристаллизация аморфного оксида алюминия (см. рис. 11 и 12). Объяснением этого, является тот факт, что при температуре $\sim 1200^\circ\text{C}$ активизируется процесс поверхностного массопереноса, и, следовательно, резко ускоряется рост зерен ZrO_2 . При этом, начиная с определенного момента создаются условия для кристаллизации аморфного оксида алюминия, как это схематически проиллюстрировано на рис. 13.

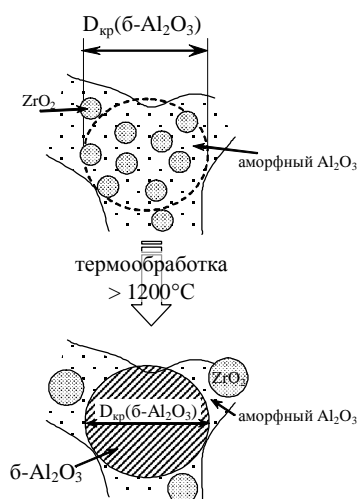


Рис. 13. Схематическое изображение процессов в гетерогенной системе, содержащей включения наночастиц ZrO_2 , равномерно распределенные в аморфном Al_2O_3

Данный результат показывает возможность широкого распространения механизма устойчивости неравновесных форм, связанного с образованием между наночастицами в нанокompозитах областей, заполненных веществом и имеющих размер, меньший размера критического зародыша равновесной структурной формы этого вещества.

Для изучения особенностей химического взаимодействия в системе ZrO_2-SiO_2 при переходе к порошкообразным компонентам с размером частиц нанометрового масштаба использовались смеси наночастиц ZrO_2 (20 ± 5 нм) и аморфного SiO_2 (10 ± 2 нм) – композиция № I, а так же смесь макрочастиц ZrO_2 (< 63 мкм) и аморфного SiO_2 (10 ± 2 нм) – композиция № II.

Сравнение данных по кинетике образования циркона ($ZrSiO_4$) из различных по размеру частиц композиций (№I и №II) показывает, что если в случае использования в качестве реагентов наночастиц ZrO_2 и SiO_2 (композиция № I) образования $ZrSiO_4$ при $1500^\circ C$ практически не наблюдается, то при использовании частиц ZrO_2 микронных размеров синтез $ZrSiO_4$ идет со значительной скоростью (рис. 14). При этом повышение температуры так же не приводит к какому-либо заметному увеличению скорости образования $ZrSiO_4$, вызывая только уменьшение содержания нанокристаллического ZrO_2 в системе и незначительное уменьшение его средних размеров.

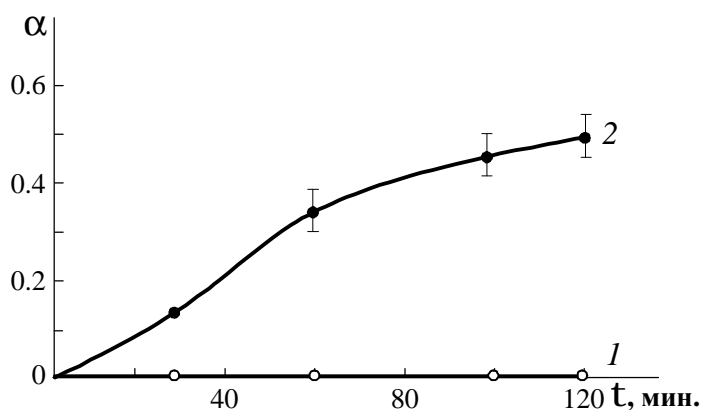


Рис. 14. Кинетика образования $ZrSiO_4$ при температуре $1500^\circ C$.
1 – композиция № I;
2 – композиция № II

Отмечено также стабилизирующее действие наночастиц ZrO_2 на аморфное состояние диоксида кремния. Причем остающийся аморфным в ходе термообработки диоксид кремния в свою очередь приводит к значительной стабилизации размера наночастиц ZrO_2 по сравнению с изменением размера нанокристаллов ZrO_2 при термообработке нанопорошка, состоящего только из диоксида циркония. Перечисленные эффекты связаны с тем, что наночастицы диоксида кремния образуют в процессе термообработки барьерный слой, вокруг наночастиц ZrO_2 (рис. 15), препятствуя массопереносу вещества от одной наночастицы ZrO_2 к другой и, соответственно, препятствуя процессу роста зерен. На основании полученных результатов предложен механизм взаимодействия наночастиц в системе ZrO_2 - SiO_2 проиллюстрированный на схеме, приведенной на рис. 15.

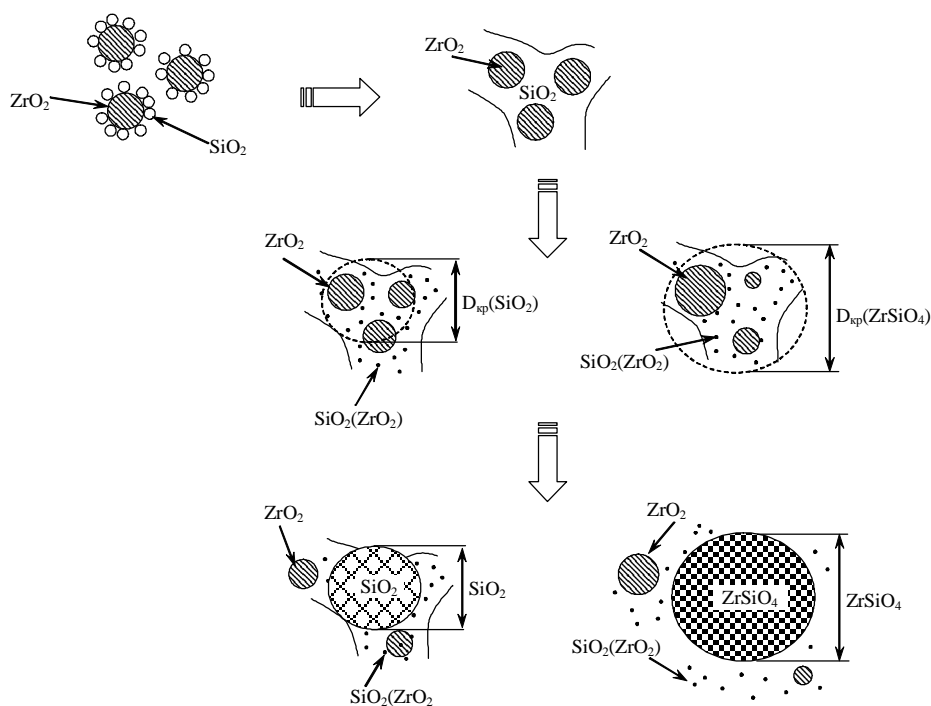


Рис. 15. Схема превращений в нанокompозите ZrO_2 - SiO_2

Проведенный анализ позволил заключить, что повышения скорости химической реакции с уменьшением размера реагентов, можно ожидать только до определенных пределов, связанных, в частности, с соотношением расстояний между частицами и размером критического зародыша новой фазы.

В Главе 3 рассмотрены свойства и возможное применение наночастиц и нанокерамики на основе компонентов системы ZrO_2 (Eu_2O_3 , Y_2O_3) – Al_2O_3 .

В связи с тем, что одной из основных проблем при получении керамических материалов из нанопорошков является наличие относительно большого количества адсорбированной на поверхности наночастиц воды, удаление которой на стадии спекания приводит к потере связности зерен, образованию многочисленных пор,

большой усадке и значительно затрудняет или делает невозможным получение плотной керамики со строго определенными размерами, в работе были рассмотрены процессы десорбции и адсорбции воды на поверхности наночастиц ZrO_2 , полученных в гидротермальных условиях. Методом комплексного термического анализа показано, что в зависимости от влажности воздуха при комнатной температуре на поверхности наночастиц адсорбируется 1.5-2 молекулярных слоя воды. Показано, что десорбция мономолекулярного слоя начинается при температуре около $74^\circ C$, а величина теплового эффекта десорбции составляет 35 ± 7 кДж/моль, т.е. близка к величине теплового эффекта испарения воды.

На основании анализа результатов дилатометрического исследования образца $ZrO_2(4 \text{ мол.}\% Y_2O_3)$ выделены три этапа спекания и определен температурный режим обработки нанопорошка для получения мелкозернистого материала. Результаты исследования процесса спекания нанопорошков $ZrO_2(Y_2O_3)$ в зависимости от продолжительности изотермической выдержки при температурах $1300-1400^\circ C$ показали слабую зависимость усадки и пористости материала от продолжительности и температуры спекания в рассмотренном температурном интервале, что подтверждает данные дилатометрического исследования.

Анализ микроструктуры спеченного образца состава $ZrO_2(Y_2O_3)$ (рис. 16) свидетельствует о том, что даже при относительно невысоких температурах и небольшой продолжительности ($T=1300^\circ C$, $t=1$ ч) можно получить из нанопорошка $ZrO_2(Y_2O_3)$ достаточно плотную керамику. Положительным свойством микроструктуры материала при спекании в указанных условиях является высокий уровень ее мелкозернистости. Такая микроструктура позволила получить значение параметра трещиностойкости для материала $ZrO_2(10 \text{ мол.}\% Y_2O_3)$ на уровне значений $K_{IC}=18 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$. Трещиностойкость керамики на основе диоксида циркония $ZrO_2(4 \text{ мол.}\% Y_2O_3)$ была настолько высокой, что при использовании техники метода индентирования при вдавливании пирамид Виккерса трещины не образовывались. Микротвердость керамики практически не менялась с изменением состава $ZrO_2(Y_2O_3)$ и режима спекания и колебалась в диапазоне $H_V = 14 \pm 2$ ГПа.

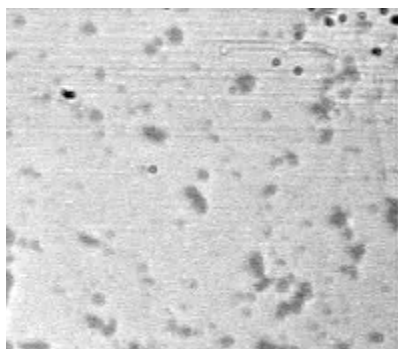


Рис. 16. Микрофотография аншлифа образца состава $ZrO_2(4 \text{ мол.}\% Y_2O_3)$
Темные области – поры.
Увеличение: $\times 1000$

Отметим, что повышения прочностных характеристик материала, как можно заключить из проведенного исследования, следует ожидать не столько от оптимизации режима спекания, сколько от совершенствования предварительной стадии, связанной с формованием и удалением воды с поверхности и из объема нанокристаллов.

Учитывая аномально высокую устойчивость аморфного состояния Al_2O_3 в полученном нанокompозите на основе системы $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, а также стабильность размеров наночастиц диоксида циркония в нанокompозите при высоких температурах, представляло интерес изучение каталитических свойств данного материала для получения катализатора с термостабильными характеристиками.

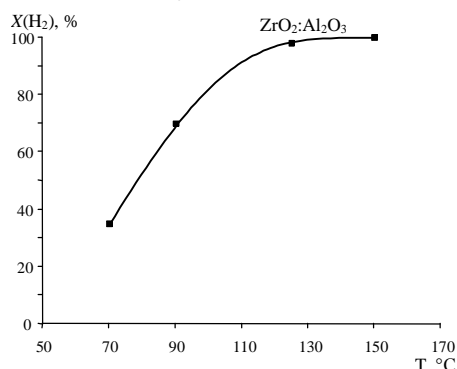


Рис. 17. Зависимость каталитической активности нанокompозита $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ в реакции окисления водорода от температуры

Анализ результатов исследования каталитической активности материала на основе нанокompозита «аморфный Al_2O_3 –нанокристаллический ZrO_2 » показал, что он обладает более высокой удельной каталитической активностью и низкой температурой зажигания в реакции окисления водорода (рис. 17), чем известный оксидный катализатор на основе системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Co}_3\text{O}_4\text{-MnO}_2$. Кроме того, полученный катализатор обладает более высокой стабильностью к действию высоких температур.

Проведено исследование влияния размера наночастиц $\text{ZrO}_2(\text{Eu}_2\text{O}_3)$, полученных методом гидротермального синтеза, на локализацию ионов активатора (Eu^{3+}) в структуре наночастиц и на их спектр люминесценции. Показано, что Eu^{3+} в нанокристаллах $\text{ZrO}_2(\text{Eu}_2\text{O}_3)$, полученных в гидротермальных условиях, даже при малых концентрациях Eu_2O_3 локализован в кристаллической структуре. При увеличении концентрации активатора (Eu^{3+}) уширение полос в спектре (рис. 18) может свидетельствовать об увеличении числа неэквивалентных положений иона-активатора.

На основании сопоставления спектров люминесценции наночастиц, полученных методом гидротермальной обработки, с макрочастицами того же состава показано, что в наночастицах формируются центры свечения с более низкой симметрией положения иона европия. Согласно существующим на сегодняшний день представлениям об оптимальных центрах с точки зрения создания люминофоров подобное вхождение является перспективным, так как заметно увеличивает их излучательную способность.

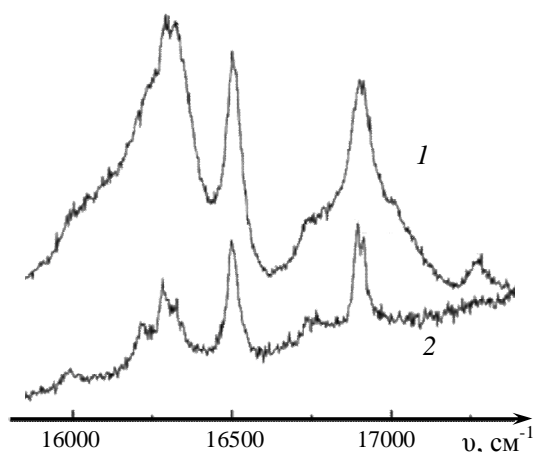


Рис. 18. Спектры люминесценции нанокристаллических порошков $ZrO_2(1 \text{ мол.}\% Eu_2O_3) - 1$, $ZrO_2(0.1 \text{ мол.}\% Eu_2O_3) - 2$

Так как наночастицы, как известно, обладают свойством проникать через клеточные и межклеточные мембраны, т.е. беспрепятственно распространяются по всему организму, то с одной стороны - несут потенциальную опасность, а с другой - являются перспективными для применения в медицине. В связи с этим было предпринято исследование влияния наночастиц ZrO_2 и $ZrO_2(Eu_2O_3)$ на биологические объекты. Наночастицы состава $ZrO_2(Eu_2O_3)$, обладая люминесцентными свойствами, потенциально (при отсутствии токсического действия) могут использоваться для мониторинга транспорта наночастиц ZrO_2 в организме. Проведенное исследование показало отсутствие выраженной цитотоксичности как в структуре конфлуэнтного монослоя, так и в самих клетках, в том числе и при воздействии больших концентраций (соотношение питательной среды и испытываемой фракции составило 10:3). Изменений основных морфофункциональных характеристик клеток отмечено не было даже в случае наличия на клеточном монослое значительного количества твердофазных фракций, состоявших из нанокристаллов ZrO_2 , $ZrO_2(Eu_2O_3)$. Показано стимулирующее влияние нанокристаллов диоксида циркония на пролиферативную активность клеток в небольших, почти гомеопатических, концентрациях - значение индекса пролиферации для культивировавшихся в присутствии диоксида циркония клеток было больше контрольных в 1.26-1.7 раза, для нанокристаллов на основе твердого раствора $ZrO_2(1 \text{ мол.}\% Eu_2O_3)$ эти значения оказались сравнимы с контрольными. Было установлено, что все исследуемые фракции вещества не только не угнетают метаболическую активность клеток L-41, но и в небольших концентрациях повышают ее в 1.4-1.6 раза. Таким образом, в связи с отсутствием токсичности, стимуляцией метаболической и пролиферативной активности нанокристаллов ZrO_2 и $ZrO_2(1 \text{ мол.}\% Eu_2O_3)$ можно предположить, что наночастицы на основе диоксида циркония будут перспективными в качестве объектов для дальнейшего изучения их биологических свойств с последующим возможным применением в фармакологии.

Основные результаты и выводы

1. Комплексным исследованием синтеза нанокристаллов ZrO_2 и Al_2O_3 путем дегидратации соответствующих гидроксидов в гидротермальных условиях установлена решающая роль строения исходных веществ и размера критических зародышей на механизм формирования нанокристаллов, их структур и характер распределения по размерам.
2. Показано, что все структурные изменения полученных в гидротермальных условиях нанокристаллов диоксида циркония при их нагревании сопровождаются изменением химического состава наночастиц, т.е. могут рассматриваться как химические превращения наночастиц, в частности, связанные с реакциями дегидратации.
3. Гидротермальным методом получен нанокомпозит, состоящий из аморфной матрицы на основе оксида алюминия с включениями нанокристаллов ZrO_2 . Экспериментально показаны и теоретически обоснованы устойчивость аморфного состояния Al_2O_3 и сохранения размера наночастиц ZrO_2 на уровне около 20 нм в нанокомпозите при температуре 1200°C.
4. Показано резкое замедление скорости твердофазной химической реакции образования циркона при использовании в качестве исходных компонентов наночастиц ZrO_2 и SiO_2 вместо частиц микронных размеров и дана трактовка этого эффекта.
5. На основании исследования процессов сорбции-десорбции воды, структурных превращений, роста зерен и спекания наночастиц $ZrO_2(Y_2O_3)$ определены режимы термообработки, позволяющие получать мелкозернистые высокоплотные керамические материалы. Спеканием нанопорошков $ZrO_2(Y_2O_3)$ получены керамические материалы с высокой трещиностойкостью.
6. Показано, что нанокомпозит на основе системы: аморфный Al_2O_3 -нанокристаллы ZrO_2 , обладает высокой каталитической активностью в реакции окисления водорода и устойчивостью в широком диапазоне температур.
7. Определено влияние перехода от макрочастиц $ZrO_2(Eu_2O_3)$ к наноразмерным частицам на изменение их люминесцентных характеристик. Показана перспективность использования наночастиц $ZrO_2(Eu_2O_3)$ в качестве люминофоров.

Основные публикации по теме работы

1. Альмяшева О.В., Гусаров В.В. Образование наночастиц и аморфного оксида алюминия в системе $ZrO_2-Al_2O_3-H_2O$ в гидротермальных условиях // Журн. неорганической химии. 2007. Т. 52, № 8. С. 1194-1196.
2. Михайлик М.В., Альмяшева О.В. Гидротермальный синтез нанокристаллов в системе $ZrO_2(Eu_2O_3)-Al_2O_3$ // Сб. трудов «Проблемы создания и эксплуатации новых

- типов электроэнергетического оборудования». Вып. 7 / Под ред. Г.В. Рубисова. СПб. ОЭЭП РАН-ИХС РАН. 2006. С. 192-200.
3. Шариков Ф.Ю., Альмяшева О.В., Гусаров В.В. Термический анализ процесса образования наночастиц ZrO_2 в гидротермальных условиях // Журн. неорган химии 2006. Т. 51. №10. С. 1538-1543.
 4. Альмяшева О.В., Гусаров В.В. Влияние нанокристаллов ZrO_2 на стабилизацию аморфного состояния оксидов алюминия и кремния в системах $ZrO_2-Al_2O_3$, ZrO_2-SiO_2 // Физика и химия стекла. 2006. Т. 32. № 2. С. 224-229.
 5. Альмяшева О.В., Корыткова Э.Н., Маслов А.В., Гусаров В.В. Синтез нанокристаллов оксида алюминия в гидротермальных условиях // Неорган. матер. 2005. Т. 41. №5. С. 540-547.
 6. Пожидаева (Альмяшева) О.В., Корыткова Э.Н., Романов Д.П., Гусаров В.В. Формирование нанокристаллов диоксида циркония в гидротермальных средах различного химического состава // Журн. общей химии. 2002. Т.72. №6. С. 910-914.
 7. Pozhidaeva (Almjasheva) O.V., Korytkova E.N., Varlamova O.E., Gusarov V.V. Influence of condition of hydrothermal synthesis on phase state and size of particles of ZrO_2 // J. Experiment in Geosciences. 2002. V.9.
 8. Альмяшева О.В., Корыткова Э.Н., Малков А.А., Гусаров В.В. Синтез и свойства нанокристаллических порошков и нанокерамики на основе диоксида циркония // Химия поверхности и синтез низкоразмерных систем: Сб. науч. тр. / СПбГТИ(ТУ) С-Пб., 2002. С.13-20.
 9. Пожидаева (Альмяшева) О.В., Корыткова Э.Н., Дроздова И.А., Гусаров В.В. Влияние условий гидротермального синтеза на фазовое состояние и размер частиц ультрадисперсного диоксида циркония // Журн. общей химии. 1999. Т.69. №8. С.1265-1269.
 10. Альмяшева О.В., Гусаров В.В. Гидротермальный синтез наночастиц и нанокомпозитов в системе $ZrO_2-Al_2O_3-H_2O$ // Тез. докл. Альтернативная энергия и экология. 2007. №1.
 11. Gusarov V.V., Almyasheva O.V., Garabadzhiu A.V., Kozina Yu.V., Litvinchuk L.F., Dobritsa V.P. Investigation of an influence of cytotoxicity of zirconium oxide (ZrO_2) and a solid solution ($Zr_{0.98}Eu_{0.02}O_{1.98}$) on the basis there of, which has nanocrystal state on L-41 cell line // International workshop on nanobiotechnologies 27-29 November 2006 г. Saint-Petersburg. 2006 P. 77.
 12. Альмяшева О.В., Гусаров В.В. Стабилизация аморфного состояния вещества в неорганических средах // Тез. докл. IV Междунар. науч. конф. «Кинетика и механизм кристаллизации. Нанокристаллизация. Биокристаллизация». 19-22 сентября 2006 г. Иваново. 2006. С. 5.
 13. Альмяшева О.В., Растегаев В.П. Керамические материалы на основе нанопорошков диоксида циркония для ионопроводящих мембран SOFC // Тез. докл. Второй Всероссийской конференции «Физические проблемы водородной энергетики». 21-23 ноября 2005 г. СПб. С. 103.
 14. Альмяшева О.В., Шариков Ф.Ю., Гусаров В.В. Термический анализ процесса формирования наночастиц ZrO_2 в гидротермальных условиях // Тез. докл. V Междунар. научная конф. «Химия твердого тела и современная микро- и нанотехнологии» 18-23 сентября 2005 г. Кисловодск, 2005. С. 117.

15. Альмяшева О.В., Гусаров В.В. Трансформация наночастиц ZrO_2 при нагревании. Экспериментальное исследование и термодинамическое моделирование // Тез. докл. XV Междунар. конф. по химической термодинамике в России. 27 июня-2 июля 2005 г. Москва, 2005. Т. I. С. 134.
16. Калинина Е.Н. Вяткина Ю.А., Малков А.А., Малыгин А.А., Альмяшева О.В., Гусаров В.В. Влияние гидротермальной и термической обработки на структурно-химические превращения и свойства поверхности диоксида циркония // Тез. докл. Всерос. конф. «Керамика и композиционные материалы». 20-27 июня 2004 г. Сыктывкар, 2004. С. 180.
17. Калинина Е.Н., Малков А.А., Малыгин А.А., Альмяшева О.В., Гусаров В.В. Влияние температуры и метода получения на структурно-химические превращения диоксида циркония // Тез. докл. Всерос. конф. «Керамика и композиционные материалы». 20-27 июня 2004 г. Сыктывкар, 2004. С. 175.
18. Альмяшева О.В., Уголков В.Л., Гусаров В.В. Изменение состава наночастиц на основе ZrO_2 при термических превращениях // Тез. докл. I Всерос. конф. по наноматериалам. «Нано 2004». 16-17 декабря 2004 г. Москва, 2004. С. 169.
19. Альмяшева О.В. Исследование термических превращений наночастиц на основе ZrO_2 // Тез. докл. молодежной науч. конф. 6 декабря 2004 г. Санкт-Петербург, 2004. С. 8.
20. Альмяшева О.В., Журавлев Н.А., Уголков В.Л., Гусаров В.В. Влияние воды на структурное состояние нанокристаллического диоксида циркония // Тез. докл. Всерос. конф. «Химия твердого тела и функциональные материалы-2004». Екатеринбург, 2004. С.10.
21. Альмяшева О.В. Особенности процесса кристаллизации системы $ZrO_2-Al_2O_3$ в гидротермальных условиях // Тез. докл. молодежной науч. конф. 20-22 декабря 2003 г. Санкт-Петербург, 2003. С. 28.
22. Альмяшева О.В., Гусаров В.В. Синтез нанокристаллических порошков в системе $ZrO_2-Y_2O_3$ и керамических материалов на их основе // Тез. докл. XV Симпозиума «Современная химическая физика». 18-29 сентября 2003 г. Туапсе, 2003. С. 128.
23. Альмяшева О.В., Гусаров В.В. Синтез наноразмерной порошковой композиции в системе $ZrO_2-Al_2O_3$ // Материалы конф. «Химия поверхности и нанотехнология». 2002. С. 96.
24. Гусаров В.В., Малков А.А., Малыгин А.А., Пожидаева (Альмяшева) О.В. Синтез титан-(кремний)-цирконий оксидных наноконпозиций // Тез. докл. IV Всерос. конф. «Физико-химические проблемы создания новых конструкционных керамических материалов. Сырье, синтез, свойства». 4-8 июня 2001 г. г.Сыктывкар, 2001. С. 113-114.
25. Pozhidaeva (Almjasheva) O., Gusarov V. Kinetics formation of ZrO_2 nanocrystals in hydrothermal condition // 6th International Conference on Intermolecular Interactions in Matter. 10-13 September 2001. Gdansk – Jelitcowo, 2001. P31.
26. Маслов А.В., Корыткова Э.Н., Пожидаева (Альмяшева) О.В., Гусаров В.В. Гидротермальный синтез ультрадисперсных бемита и корунда // Тез. докл. XIV Рос. совещ. по экспериментальной минералогии, 2-3 октября 2001 г. Черногловка, 2001. С. 188.

27. Пожидаева (Альмяшева) О.В. Микроструктурные и фазовые изменения в нанопорошках на основе ZrO_2 , полученных в гидротермальных условиях // Тез. докл. молодежной науч. конф. 19-20 декабря 2001 г. Санкт-Петербург, 2001. С. 63
28. Пожидаева (Альмяшева) О.В., Корыткова Э.Н., Гусаров В.В. Гидротермальный синтез ультрадисперсных порошков диоксида циркония // Тез. докл. науч.-практич. конф. «Проблемы ультрадисперсного состояния» Санкт-Петербург, 2000. С.59.
29. Пожидаева (Альмяшева) О.В. Кинетика образования нанокристаллов ZrO_2 при разложении оксигидроксида циркония в гидротермальных условиях // Тез. докл. молодежной науч. конф. 5-6 декабря 2000 г. Санкт-Петербург, 2000. С. 45.
30. Пожидаева (Альмяшева) О.В., Ишутина Ж.Н., Гусаров В.В. Особенности твердофазных химических реакций в системе наноразмерных оксидов $ZrO_2 - SiO_2 - Al_2O_3$ // Тез. докл. Всерос. семинара «Наночастицы и нанохимия». 2-5 октября 2000 г. Черноголовка, 2000. С.77.
31. Пожидаева (Альмяшева) О.В. Гидротермальный синтез и особенности структуры нанокристаллического диоксида циркония // Тез. докл. молодежной науч. конф. 16-17 декабря 1999 г. Санкт-Петербург. 1999. С. 45.
32. Пожидаева (Альмяшева) О.В. Гидротермальный синтез нанокристаллических порошков на основе диоксида циркония для мелкозернистой керамики // Тез. докл. II Науч.-техн. конф. аспирантов СПбГТИ (ТУ). Санкт-Петербург. 1999. ч.1. С.17.
33. Пожидаева (Альмяшева) О.В., Корыткова Э.Н., Гусаров В.В. Синтез нанокристаллов диоксида циркония в гидротермальных условиях и особенности их структуры и свойств // Тез. докл. I Всерос. конф. «Химия поверхности и нанотехнология» 27 сентября – 1 октября 1999 г. Санкт-Петербург – Хилово, 1999. С.82.

Благодарности

Автор работы выражает глубокую благодарность и искреннюю признательность своим учителям чл.-корр. РАН Гусарову Виктору Владимировичу, к.т.н., доц. Корытковой Элеоноре Николаевне, коллективу лаборатории физикохимии наноразмерных систем ИХС РАН, н.с. Дроздовой Ирине Аркадьевне (ИХС РАН) за данные электронной микроскопии, к.х.н. Шарикову Феликсу Юрьевичу (ФГУП «Российский научный центр «Прикладная химия») за проведение исследований методом калориметрии теплового потока, Денисовой Татьяне Александровне (ИХТТ УрО РАН) за исследования методом ПМР и помощь в трактовке результатов, д.х.н., проф. Власову Евгению Александровичу (СПбГТИ(ТУ)), д.х.н. Колобковой Елене Вячеславовне (СПбГТИ(ТУ)), д.м.н. Добрице Валерию Павловичу (ВМА им. С.М. Кирова) за помощь в организации и проведении прикладных исследований. Отдельную благодарность хочу выразить Пожидаевой Надежде Геннадьевне и Альмяшеву Вячеславу Исхаковичу за терпение и поддержку.