

© Артамонова О. В., Альмяшева О. В.*, Миттова И. Я.,
Лаврушина С. С., Гусаров В. В.*

КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ НАНОКРИСТАЛЛОВ В СИСТЕМЕ $ZrO_2—In_2O_3—H_2O$ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

Воронежский государственный университет, Воронеж
* Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН, Россия,
199155, Санкт-Петербург, ул. Одоевского, 24, корп. 2

Представлены результаты кинетического исследования гидротермального синтеза нанокристаллов в системе $ZrO_2—In_2O_3—H_2O$. Присутствие гидроксида индия повышает температуру дегидратации данной системы. Размер частиц полученных нанокристаллов составляет 20—30 нм и практически не зависит от температуры и продолжительности гидротермальной обработки, а также от вида образующейся кристаллической модификации ZrO_2 . Повышение температуры синтеза приводит к увеличению доли моноклинной модификации ZrO_2 .

Введение. Получение и исследование веществ в наноразмерном состоянии является одной из актуальных проблем [1]. Синтез нанокристаллов ZrO_2 и твердых растворов на основе ZrO_2 , изучение их структуры и свойств представляют особый интерес в силу возможности использования таких кристаллов как удобных модельных объектов, изменяющих структуру в зависимости от температуры, вида и количества примесей в катионной и анионной подрешетках кристаллов, размера кристаллических частиц, а также вследствие перспективы получения нанокерамики с уникальными механическими и электрофизическими характеристиками.

Гидротермальный метод синтеза нанокристаллов на основе ZrO_2 позволяет получить образец, близкий к монодисперсному нанопорошку [2]. Параметры синтеза, такие как химический состав и степень агломерированности исходных материалов, химический состав гидротермального раствора, режим проведения гидротермальной обработки (температура—давление—продолжительность, $T—P—\tau$) в разной степени влияют на дисперсный и фазовый состав ZrO_2 . В работе [2] исследовали кинетику кристаллизации диоксида циркония из гидроксокомплекса $[Zr(OH)_2 \cdot 4H_2O]_4^{2+}$ в дистиллированной воде при $T = 250$ °С, $P = 70$ МПа. Экспериментально был зафиксирован лавинообразный характер процесса образования нанокристаллов диоксида циркония в гидротермальных условиях, при котором формируются нанокристаллы с узким распределением частиц по размерам. Было установлено, что в широком диапазоне параметров синтеза кристаллизуется в основном псевдокубическая модификация, с небольшим отставанием по времени происходит формирование моноклинной модификации ZrO_2 . Показано, что изменение давления в интервале 10—100 МПа не оказывает влияния на фазовый состав, размер и морфологию образующихся частиц диоксида циркония.

В работе [3] продемонстрирована возможность гидротермального получения нанокристаллов на основе твердых растворов $Zr(In)O_{2-x}$. Представляет интерес прове-

дение кинетического исследования гидротермального синтеза нанокристаллов в системе $ZrO_2—In_2O_3—H_2O$ с целью выявления влияния оксида индия и условий (температуры и продолжительности) синтеза на структуру и размер нанокристаллов.

Нанокристаллы в системе $ZrO_2—In_2O_3—H_2O$ синтезировали методом гидротермальной дегидратации совместно осажденных гидроксидов индия и циркония, полученных по методике, описанной в работе [4].

Экспериментальная часть. Гидротермальную обработку осуществляли в платиновых тиглях, заполненных гидроксидами, полученными методом соосаждения [3], и дистиллированной водой. Точность регулирования температуры изотермической выдержки составляла ± 5 °С. Продолжительность термообработки фиксировали с момента достижения температуры обработки. Синтез нанокристаллов на основе диоксида циркония в системе $ZrO_2—In_2O_3$ в гидротермальных условиях осуществляли при температурах 250, 350 и 400 °С, давлении 70 МПа и продолжительности изотермической выдержки от 15 мин до 4 ч. Продукты синтеза высушивали при $T = 120$ °С в течение 12 ч. Состав образцов контролировали методом рентгенофлуоресцентного анализа (прибор VRA-30), фазовый анализ осуществляли с использованием рентгеновских дифрактометров ДРОН-3 и Siemens P-500HS (Германия). Степень превращения (α) определяли методом количественного рентгенофазового анализа [5]. Соотношение количеств моноклинной ($m-ZrO_2$) и псевдокубической ($c(t)-ZrO_2$) модификаций наночастиц на основе ZrO_2 находили по методике, описанной в [6].

Размеры частиц устанавливали методом просвечивающей электронной микроскопии (микроскоп ЭМ-125с, $U_{уск}$ 75 кВ) и по уширению линий рентгеновской дифракции (по формуле Селякова—Шерера [7]).

Результаты и их обсуждение. Гидротермальная обработка соосажденных гидроксидов индия и циркония при температуре 250 °С и выдержке 4 ч не приводит, по данным рентгенофазового анализа (РФА) (рис. 1), к формированию кристаллического продукта. Таким образом, по-видимому, при данном режиме обработки процесс дегидратации, приводящий к образованию наночастиц твердого раствора $Zr(In)O_{2-x}$, в системе не происходит. Гидротермальная обработка системы (90 мол. % $ZrO_2 \cdot 10$ мол. % In_2O_3)— H_2O при температурах 350 и 400 °С, по данным рентгеновской дифракции (рис. 1), привела к образованию нанокристаллов на основе твердых растворов $Zr(In)O_{2-x}$. Более высокая температура начала образования нанокристаллов на основе твердых растворов $Zr(In)O_{2-x}$, чем на основе ZrO_2 или $Zr(Y)O_{2-x}$ [8], по-видимо-

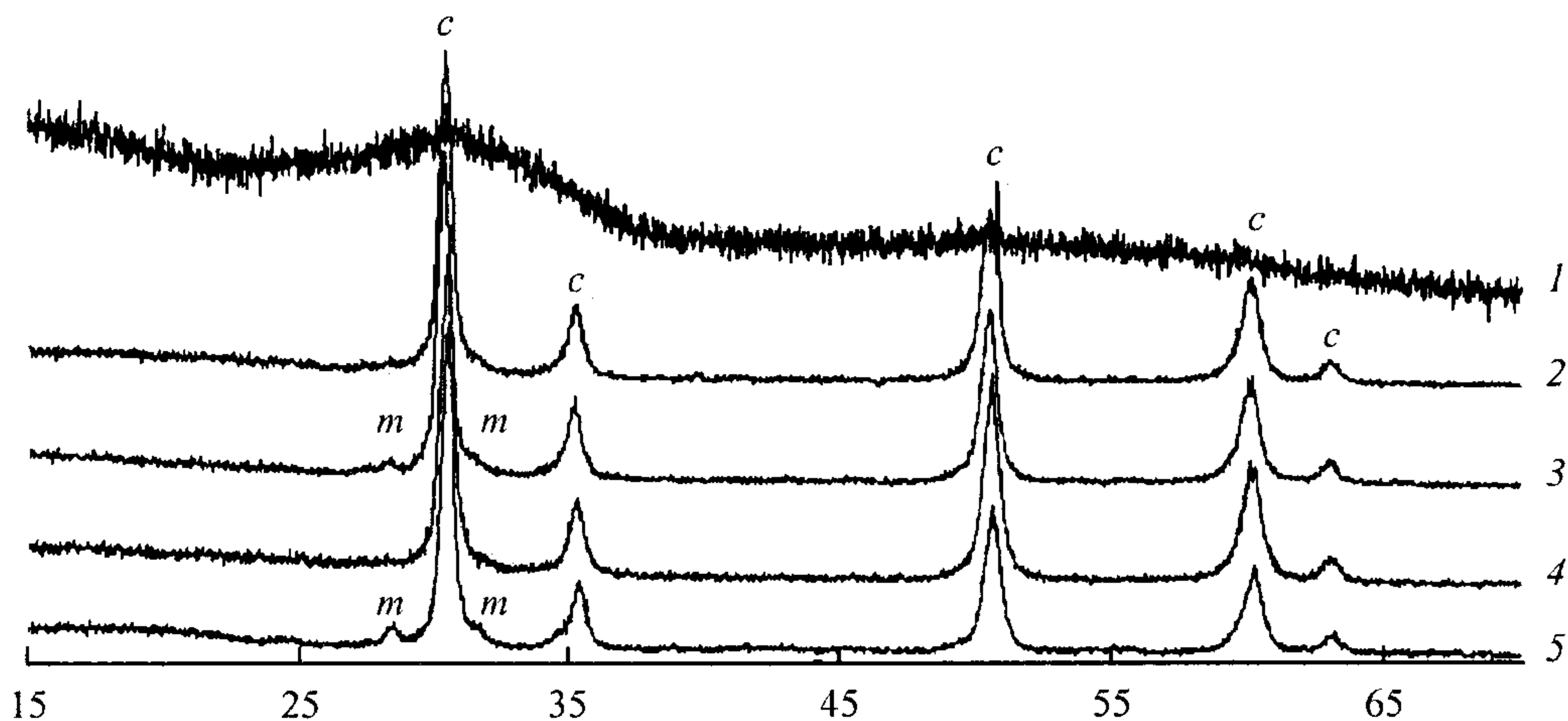


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы образцов системы (90 мол. % $ZrO_2 \cdot 10$ мол. % In_2O_3)— H_2O после гидротермальной обработки.

Условия обработки: 250 °С, 4 ч (1); 350 °С, 2 ч (2); 350 °С, 4 ч (3); 400 °С, 1 ч (4); 400 °С, 4 ч (5).

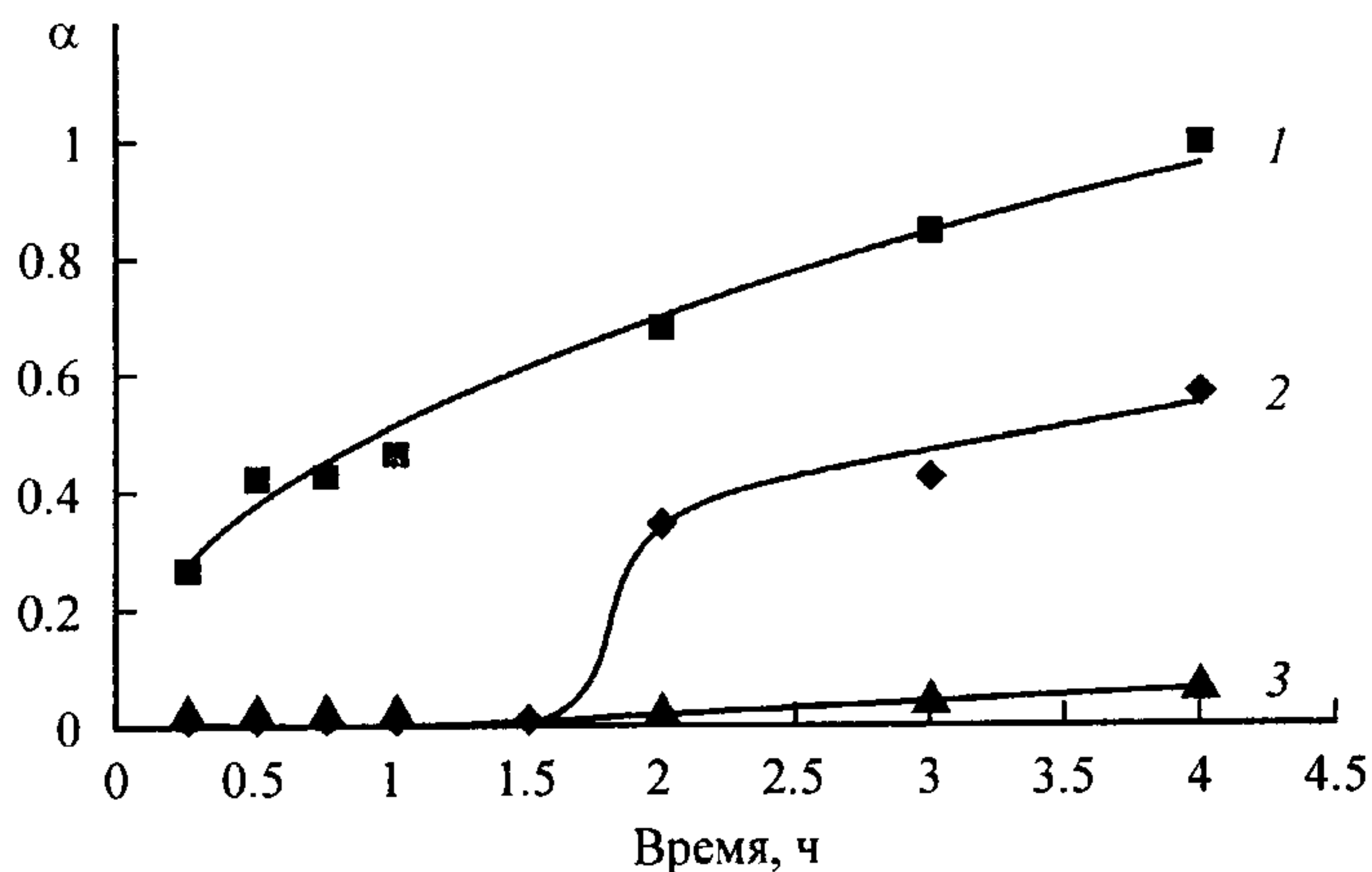


Рис. 2. Зависимость степени превращения (α) от продолжительности гидротермальной обработки при различных температурах ($^{\circ}\text{C}$): 400 (1, 3), 350 (2).

Доля образования нанокристаллов $c\text{-ZrO}_2$ (1, 2), $m\text{-ZrO}_2$ (3).

му, связана с тем, что температура дегидратации $\text{In}(\text{OH})_3$ составляет 400°C , исходя из равновесной фазовой диаграммы [9]. В связи с этим для кинетических исследований гидротермальную обработку проводили при значениях температуры 350 и 400°C .

Кинетические кривые процесса кристаллизации нанокристаллов в системе $\text{ZrO}_2\text{—In}_2\text{O}_3\text{—H}_2\text{O}$ в гидротермальных условиях представлены на рис. 2. При температуре синтеза 350°C наблюдается формирование нанокристаллов на основе диоксида циркония преимущественно псевдокубической модификации, а при температуре 400°C кроме псевдокубической модификации образуются примесные количества моноклинной модификации ZrO_2 (рис. 3). По данным электронной микроскопии и рентгеновской дифрактометрии размер частиц нанокристаллов на основе диоксида циркония не зависит от температуры и продолжительности гидротермальной обработки в рассматриваемом диапазоне параметров гидротермальной обработки, а также от вида образующейся кристаллической модификации и составляет 20—30 нм (рис. 4). Можно предположить, что фактором, определяющим структуру нанокристаллов, в данном случае является близость строения соответствующих зародышеобразующих центров и формирующихся нанокристаллов. Подтверждением данного предположения является то, что полимерный гидроксокомплекс $[\text{Zr}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]_4^{2+}$ имеет структуру, близкую к кубическому ZrO_2 [10]. Несмотря на то что, по данным РФА, исходный для

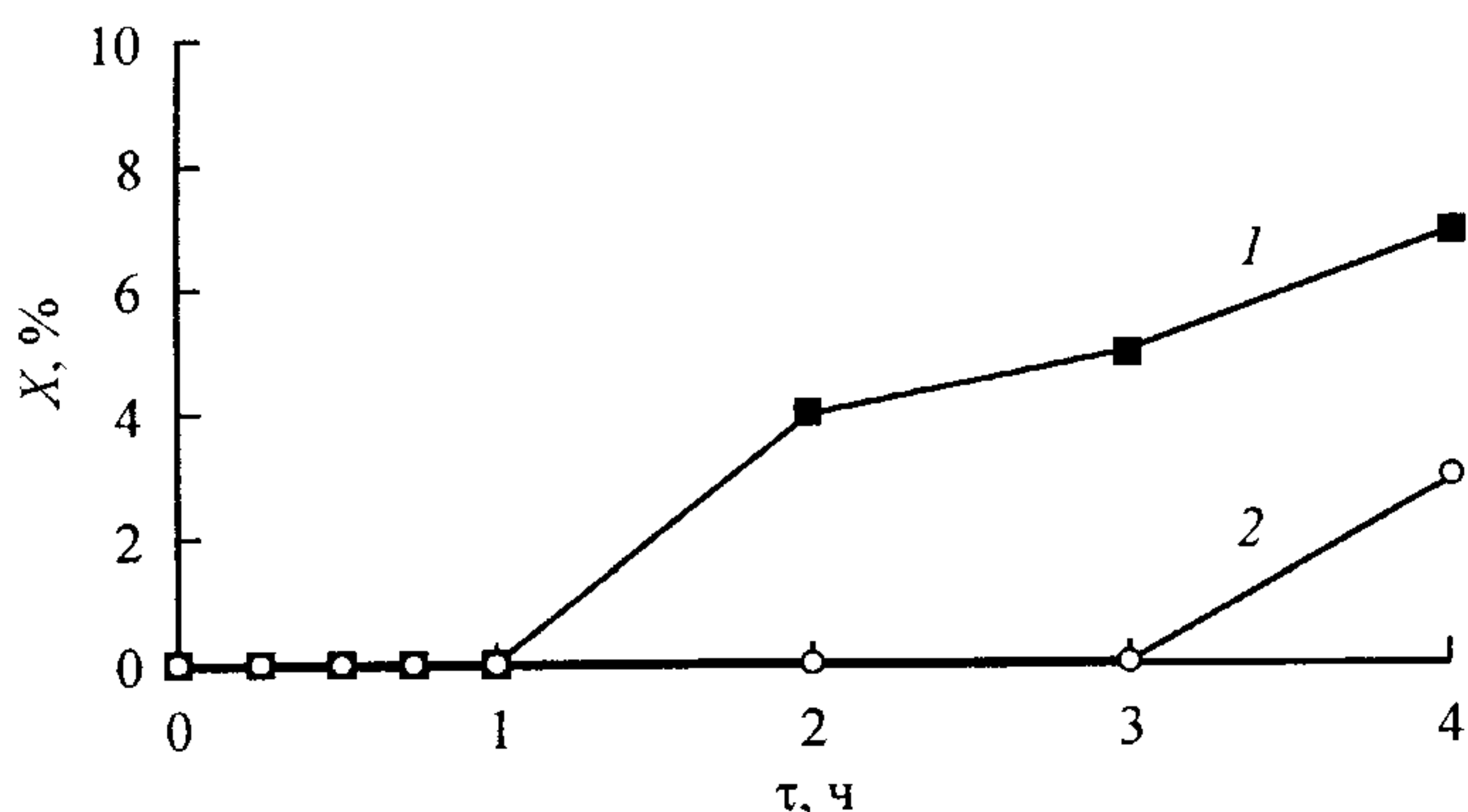


Рис. 3. Зависимость относительного содержания (X) наночастиц на основе $m\text{-ZrO}_2$ от продолжительности изотермической выдержки (τ) при различных температурах ($^{\circ}\text{C}$): 400 (1), 350 (2).

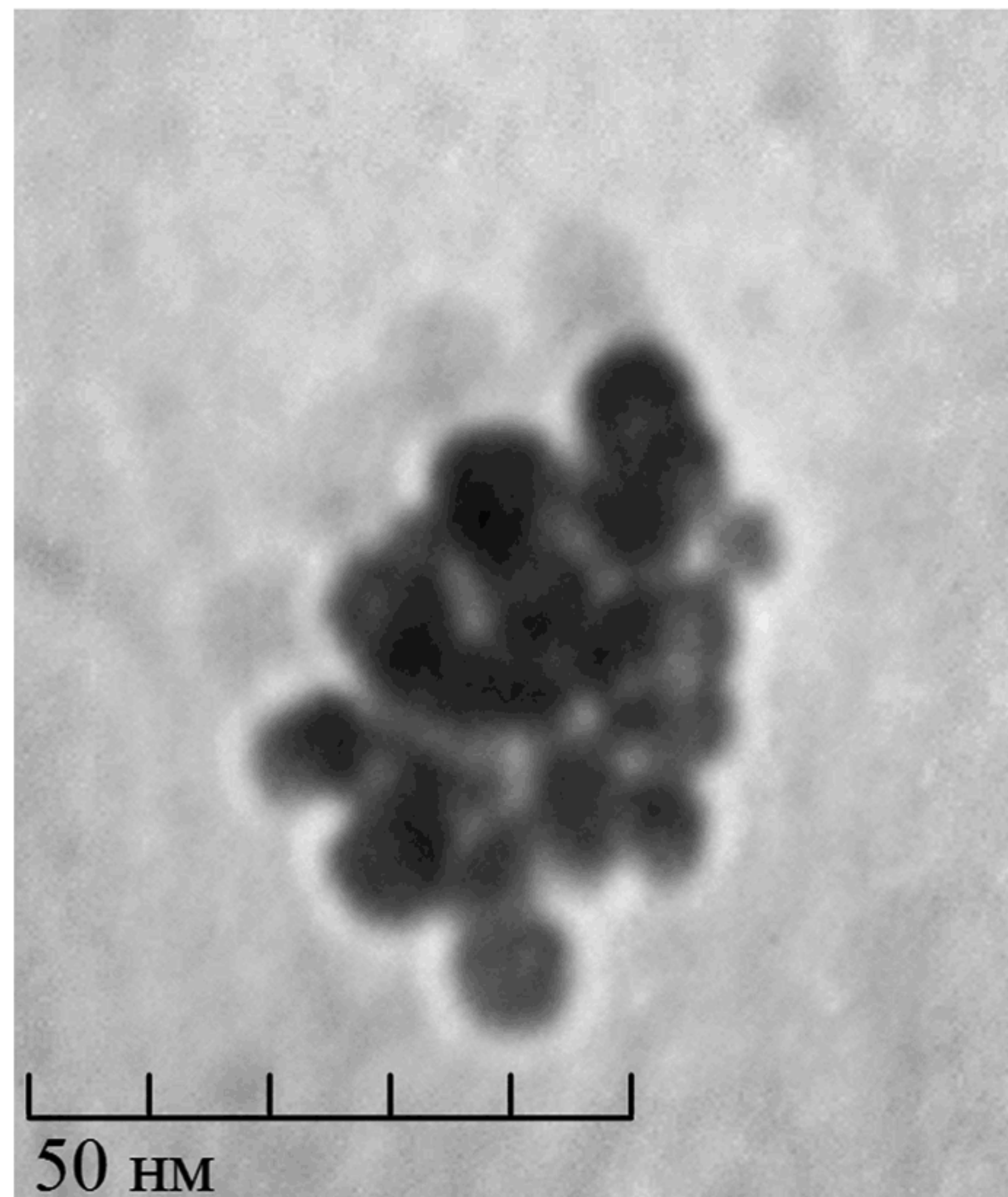


Рис. 4. Микрофотография частиц системы (90 мол. % ZrO_2 · 10 мол. % In_2O_3)— H_2O после гидротермальной обработки.

Размер метки 330 нм, увел. $\times 30\,000$.

гидротермального синтеза гидроксид находится в рентгеноаморфном состоянии, согласно результатам метода электронной микродифракции, расположение атомов в нем нельзя считать полностью разупорядоченным. Как показано в работе [2], в рентгеноаморфном $ZrO_2 \cdot nH_2O$ фиксируется наличие кластеров, которые могут оказывать значительное влияние на дальнейшее фазообразование в системе, являясь зародышами той или иной фазы.

Исходя из приведенных кинетических данных кристаллизации наночастиц в системе ZrO_2 — In_2O_3 — H_2O можно считать, что кластеры являются зародышами в основном псевдокубической модификации ZrO_2 , что способствует кристаллизации в первую очередь данной модификации. Обнаруженное изменение фазового состава с повышением температуры гидротермальной обработки, по-видимому, определяется тем, что с повышением температуры возрастает диффузионная подвижность компонентов в системе, а это приводит, в свою очередь, к формированию нанокристаллов на основе термодинамически устойчивой в заданных P — T условиях моноклинной модификации (см., например, результаты термодинамических расчетов, проведенных в работе [11]), а не близкой по строению к исходному гидроксокомплексу $[Zr(OH)_2 \cdot 4H_2O]^{2+}$.

Отметим, что при температуре $350\text{ }^\circ\text{C}$ наблюдается лавинообразный характер кристаллизации псевдокубической модификации твердого раствора на основе ZrO_2 после некоторого индукционного периода. В случае гидротермальной обработки при температуре $350\text{ }^\circ\text{C}$ величина этого периода составляет 1.5—2 ч, а при температуре $400\text{ }^\circ\text{C}$ — около 15 мин. Следует отметить, что наличие индукционного периода, возможно, связано с инерционностью процесса нагревания автоклава. При достижении на внешней поверхности автоклава заданной рабочей температуры $350\text{ }^\circ\text{C}$ внутри автоклава через 1.5—2 ч (индукционный период) температура составляет 270 — $300\text{ }^\circ\text{C}$, а при достижении на внешней поверхности автоклава заданной рабочей температуры $400\text{ }^\circ\text{C}$ через 15 мин температура внутри автоклава принимает значение около $270\text{ }^\circ\text{C}$. Таким образом, можно предположить, что температура начала активного образования нанокристаллов составит 270 — $300\text{ }^\circ\text{C}$ и зависит, по-видимому, от термической предыстории образца. Дальнейшее увеличение длительности гидротермальной обработки в исследуемом температурно-временном диапазоне не приводило к каким-либо заметным изменениям в размере частиц и фазовом состоянии образцов.

Лавинообразный характер образования нанокристаллов при дегидратации аморфных гидроксидов после достижения определенной температуры позволяет предположить, что, так же как в случае образования нанокристаллов на основе ZrO_2 и $Zr(Y)O_{2-x}$ [8], для описания кинетики процесса может быть использована модель, предложенная в работе [12], которая описывает лавинообразные процессы кристаллизации в системах, содержащих большое число зародышеобразующих центров.

Заключение. Введение гидроксида индия в систему $ZrO_2—In_2O_3—H_2O$ приводит к повышению температуры дегидратации данной системы по сравнению с образованием нанокристаллов из чистого диоксида циркония, приблизительно до 270—300 °С. Размер частиц полученных нанокристаллов составляет 20—30 нм и практически не зависит от температуры и продолжительности гидротермальной обработки, а также от вида образующейся кристаллической модификации. Повышение температуры синтеза приводит к увеличению доли моноклинной модификации ZrO_2 .

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 03-03-32402).

Список литературы

1. *Стекло и керамика — XXI. Перспективы развития.* СПб.: Янус, 2001. 303 с.
2. *Пожидаева О. В., Корыткова Э. Н., Романов Д. П., Гусаров В. В.* Формирование нанокристаллов диоксида циркония в гидротермальных средах различного химического состава // *ЖОХ.* 2002. Т. 72. № 6. С. 910—914.
3. *Артамонова О. В., Альмяшева О. В., Миттова И. Я.* и др. Гидротермальный синтез нанокристаллов на основе диоксида циркония в системе $ZrO_2—In_2O_3$ // *ЖНХ.* 2004 (в печати).
4. *Миттова И. Я., Лаврушина С. С., Артамонова О. В., Огарков А. И.* Получение соосажденных гидроксидов индия и циркония золь-гель методом // *Конденсированные среды и межфазные границы. Сер. «Химия».* 2004. Т. 6. № 1. С. 87—91.
5. *Руководство по рентгеновскому исследованию минералов /* Под ред. В. А. Франк-Каменецкого Л.: Недра, 1975. 399 с.
6. *Пожидаева О. В., Корыткова Э. Н., Дроздова И. А., Гусаров В. В.* Влияние условий гидротермального синтеза на фазовое состояние и размер частиц ультрадисперсного диоксида циркония // *ЖОХ.* 1999. Т. 69. № 8. С. 1265—1269.
7. *Русаков А. А.* Рентгенография металлов. М.: Атомиздат, 1977. 479 с.
8. *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 симп. «Современная химическая физика».* 2003. С. 128.
9. *Торопов Н. А., Барзаковский В. П., Лапин В. В., Курцева Н. Н.* Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. М.; Л.: Наука. 1965. 768 с.
10. *Уэллс А.* Структурная неорганическая химия. Т. 2. М.: Мир, 1987. 696 с.
11. *Альмяшева О. В.* Особенности процесса кристаллизации системы $ZrO_2—Al_2O_3$ в гидротермальных условиях // *Тез. докл. V Молодеж. науч. конф.* СПб., 2003. С. 28—31.
12. *Антонов Н. М., Гусаров В. В., Попов И. Ю.* Модель спиноподобного распада фаз в условиях гиперболической диффузии // *ФТТ.* 1999. Т. 41. № 5. С. 907—909.