

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО СИНТЕЗА НА ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ И РАЗМЕР ЧАСТИЦ УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

© О. В. Пожидаева, Э. Н. Корыткова,
И. А. Дроздова, В. В. Гусаров

УДК 536.42

Рассмотрена проблема получения наноразмерных порошков диоксида циркония заданного фазового состава в гидротермальных условиях. Установлено, что наибольший выход кубической и тетрагональной модификаций ZrO_2 с размером частиц 10–30 нм достигнут в следующих условиях: температура — не выше $250^\circ C$, давление — не более 70 МПа, длительность обработки не более 6 ч.

Получение ультрадисперсных порошков, содержащих диоксид циркония, исключительно перспективно для создания композиций с высокой ударной прочностью, производства резистивных нагревательных элементов, твердых электролитов для электрохимических источников тока и т. п.

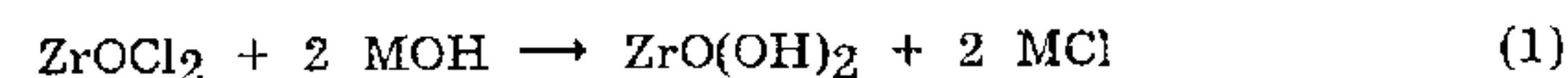
В литературе описаны различные физические и химические методы получения диоксида циркония в ультрадисперсном состоянии. Однако в настоящее время все более широкое распространение получают химические методы синтеза, такие как золь-гель метод и его модификации [1,2], газофазные химические реакции [3], криохимический синтез [4], синтез в гидротермальных условиях [5,6]. Значительный теоретический и практический интерес представляет синтез ультрадисперсных порошков диоксида циркония в гидротермальных условиях. Возможность варьирования большого числа параметров: температуры, давления, продолжительности синтеза, химического состава гидротермальных растворов — позволяет осуществлять гибкое управление процессом. Вместе с тем различные параметры в разной степени влияют на целевые характеристики вещества — химический и фазовый состав, размер и степень агломерированности частиц и др. Литературные данные на эту тему неоднозначны, а порой и противоречивы. Так, в работе [7] показано, что в гидротермальных растворах NaOH из гидратированного диоксида циркония при $120^\circ C$ кристаллизуется кубическая модификация ZrO_2 , которая при дальнейшем нагревании до $300^\circ C$ внезапно преобразуется в моноклинную модификацию. При этом изменяется форма и размер кристаллитов: от имеющих мозаичную структуру мельчайших (~ 10 нм) частиц кубической модификации до иглоподобных (150×30 нм) кри-

сталлов моноклинной. В то же время в работах [8,9] установлено образование только моноклинной модификации диоксида циркония в гидротермальных растворах NaOH при температурах до $600^\circ C$. Относительно полученного размера частиц ZrO_2 в этих работах тоже существует несоответствие: от 40 нм в работе [8] до 300–400 нм в работе [9].

Серьезные расхождения наблюдаются у исследователей и по указываемым ими температурам и химической природе минерализаторов, необходимых для синтеза той или иной модификации диоксида циркония в ультрадисперсном состоянии.

В связи с этим представлялось целесообразным изучить влияние различных параметров гидротермального синтеза на вышеперечисленные характеристики и свойства ZrO_2 .

Полученные данные, а так же результаты работы [10] свидетельствуют о том, что высушенный осадок, синтезированный по реакции (1), где $M^+ = NH_4^+, K^+$, представляет собой гидроксокомплекс полимерного типа, находящийся, как показывает метод рентгенофазового анализа, в аморфном состоянии.



В тех случаях, когда реакцию дегидратации оксигидроксида циркония проводили в гидротермальных условиях в дистиллированной воде, твердая фаза, как показали данные рентгенофазового анализа, состоит только из кристаллического диоксида циркония, находящегося в виде моноклинной, тетрагональной и кубической модификаций. Количество тетрагональной и кубической фаз в зависимости от температуры и продолжительности синтеза варьируется в ши-

Институт химии силикатов имени И. В. Гребенщикова Российской академии наук, С.-Петербург
Поступило в Редакцию 23 декабря 1998 г.

роких пределах. При этом наблюдается следующая тенденция: с понижением температуры и длительности синтеза относительная доля суммы тетрагональной и кубической модификаций возрастает от 6 (300°C, 48 ч) до 80 % (250°C, 6 ч). Как показали результаты исследований, проведенных методом микродифракции, в системе отсутствуют твердые вещества в аморфном виде. Отметим, что присутствия аморфных фаз в системе не наблюдалось во всем диапазоне варьирования температур, давлений, продолжительности синтеза, химического состава гидротермального раствора, в качестве которого были использованы дистиллированная вода и водные растворы галогенидов щелочных металлов различной концентрации. Данный факт, в частности, свидетельствует о том, что во всех случаях реакция (2) протекала практически до конца (в системе отсутствовал аморфный оксигидроксид циркония).



При использовании для синтеза диоксида циркония в гидротермальных условиях водных растворов фторида калия с увеличением концентрации KF от 3 до 8 мас% наряду с образованием ZrO_2 наблюдается образование соединений K_2ZrO_3 , K_2ZrF_6 , KZrF_5 . При этом фазовый анализ показывает, что диоксид циркония независимо от условий осаждения оксигидроксида циркония [реакция (1)], температуры, давления и длительности гидротермального синтеза [реакция (2)] диагностируется только в моноклинной модификации (рис. 1).

В случае применения в качестве гидротермального раствора водного раствора бромид калия в системе протекает только химическая реакция (2) и единственным твердофазным продуктом является диоксид циркония, который находится преимущественно в виде моноклинной модификации независимо от химической предыстории оксигидроксида циркония. Следует отметить, что при использовании раствора с 5 мас% KBr фиксируется только моноклинная модификация диоксида циркония (рис. 1). Дальнейшее повышение концентрации бромид калия до 8 мас% приводит к образованию следовых количеств кубической и тетрагональной модификаций (3–4%), а в случае использования 10%-ного раствора KBr и исходного оксигидроксида циркония, полученного по реакции (1) с применением в качестве осадителя гидроксида аммония, образуется ~45% кубической и тетрагональной модификации от общего количества диоксида циркония.

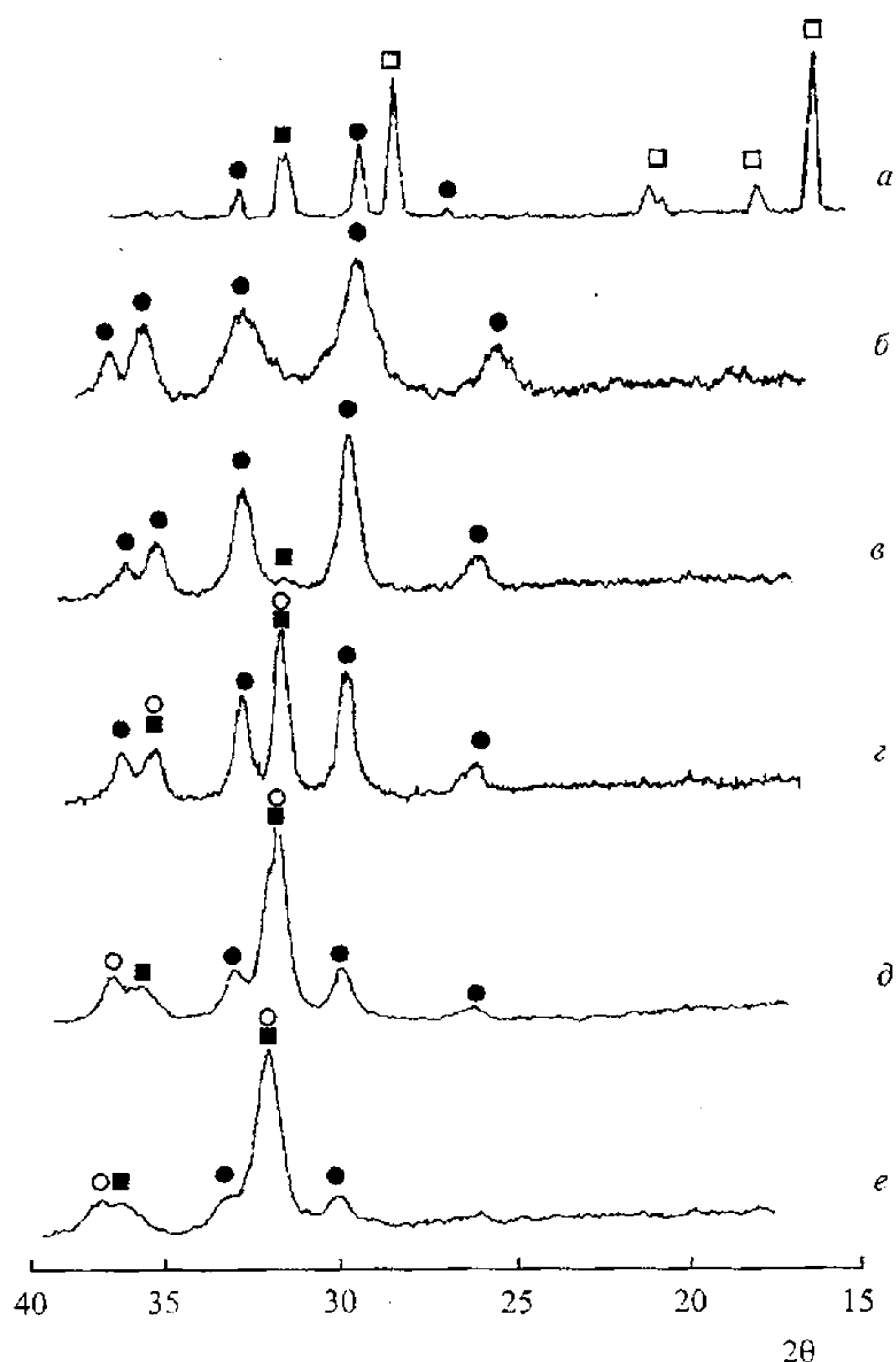


Рис. 1. Дифрактограммы образцов после обработки в гидротермальных условиях (температура 250°C, давление 70 МПа, время синтеза 24 ч) для различных гидротермальных растворов (мас%). а – фторид калия (8), б – фторид калия (3), в – бромид калия (5), г – бромид калия (10), д – дистиллированная вода, е – хлорид лития (15). Темные кружки – моноклинная модификация, светлые кружки – тетрагональная модификация, темные квадраты – кубическая модификация диоксида циркония, светлые квадраты – примесные фазы.

Эффективной стабилизации кубической и тетрагональной модификаций диоксида циркония способствует применение гидротермальных растворов хлорида лития, причем концентрация хлорида лития в растворе достаточно слабо влияет на фазовое состояние ZrO_2 . Наиболее существенное влияние на фазовый состав оказывают такие параметры, как температура синтеза и химическая предыстория исходного оксигидроксида циркония [реакция (1)]. Количество моноклинной модификации диоксида циркония снижается от 40 до 20% при понижении температуры гидротермального синтеза с 350 до 250°C и использовании в качестве исходного оксигидроксида циркония, осажденного гидроксидом аммония.

Размер частиц во всех перечисленных выше случаях в основном варьировался в пределах 10—30 нм (типичный вид частиц и агломератов диоксида циркония проиллюстрирован на рис. 2). Результаты статистического анализа данных электронномикроскопического исследования для случая с наибольшей долей тетрагональной и кубической модификаций диоксида циркония и наименьшим размером агломератов (гидротермальный синтез в растворе хлорида лития с предварительным диспергированием исходных реагентов) для примера приведены на рис. 3, 4. Как следует из анализа данных, приведенных на рис. 3, распределение частиц диоксида циркония по размерам адекватно описывается нормальным законом распределения со средним значением 18.0 нм и средним квадратичным отклонением 3.7 нм. Распределение агломератов частиц по размерам представлено на рис. 4. Наибольшая часть агломератов имеет размер 30—70 нм, при этом ~35% от общего количества представлено отдельными частицами с размером 10—30 нм, и ~24% — более крупными ассоциатами (80—100 нм).

Таким образом, как показало проведенное исследование, фазовый состав диоксида циркония при его синтезе в гидротермальных условиях находится в прямой зависимости от химической предыстории исходного оксигидроксида циркония, химической природы и в отдельных случаях концентрации галогенидов щелочных металлов в гидротермальных растворах, температуры и длительности гидротермальной обработки.

При понижении температуры синтеза во всех случаях прослеживается тенденция к увеличению количества суммы тетрагональной и кубической модификаций диоксида циркония.

В пределах варьировавшихся в работе параметров гидротермального синтеза максимальный выход суммы кубической и тетрагональной модификаций диоксида циркония с размером частиц 10—30 нм достигается при использовании в качестве исходного оксигидроксида циркония, полученного осаждением гидроксидом аммония, применении в качестве гидротермальной среды дистиллированной воды или растворов хлорида лития, проведении гидротермального синтеза при температуре не выше 250°C, давлении до 70 МПа в течение не более 6 ч.

Экспериментальная часть

В качестве исходных материалов в работе были использованы следующие реактивы: восьмиводный оксихлорид циркония квалифика-

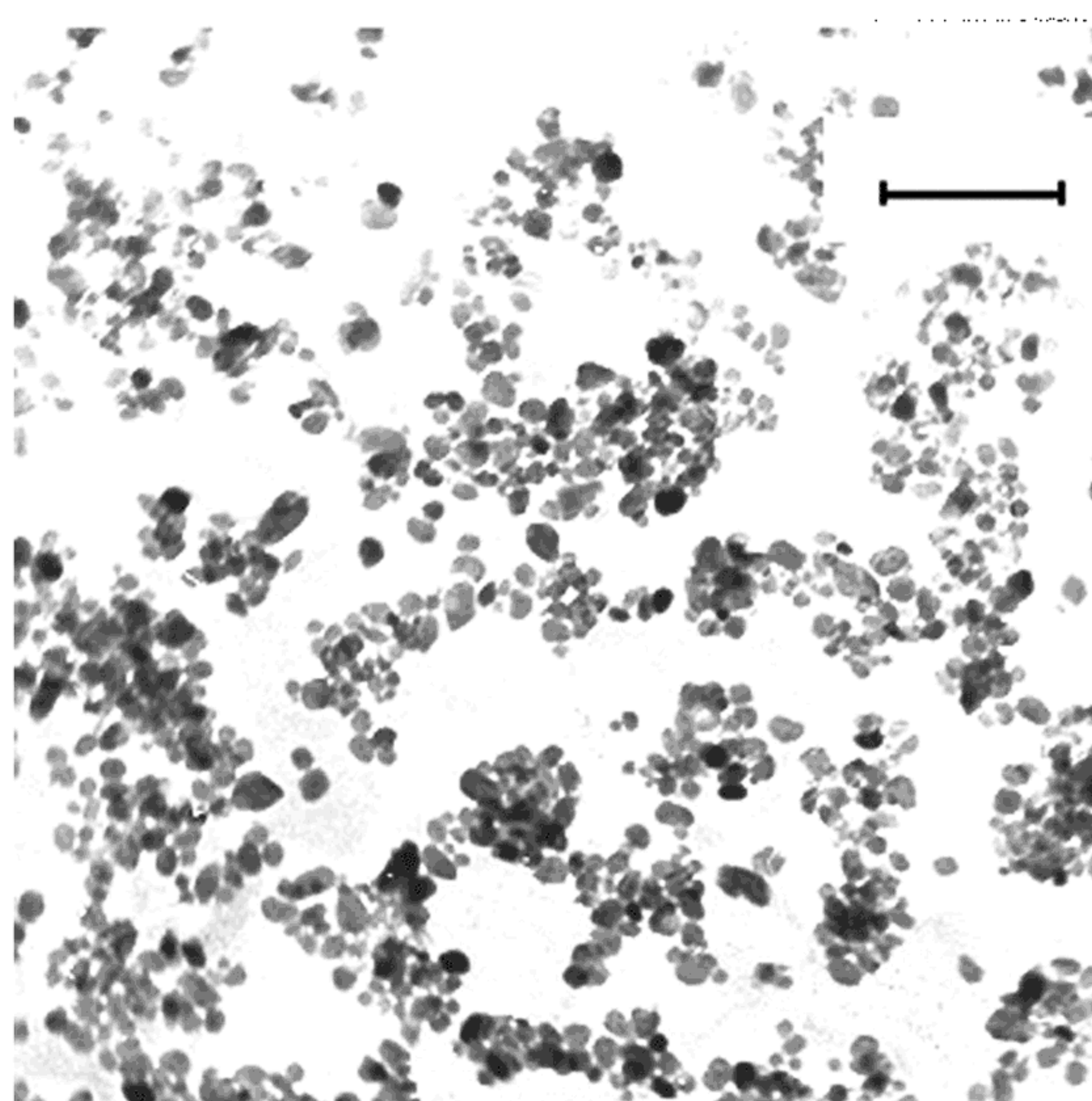


Рис. 2. Микрофотография частиц диоксида циркония, синтезированного в гидротермальном растворе хлорида лития (15 мас%) при 250°C, давлении 70 МПа. Размер метки 100 нм.

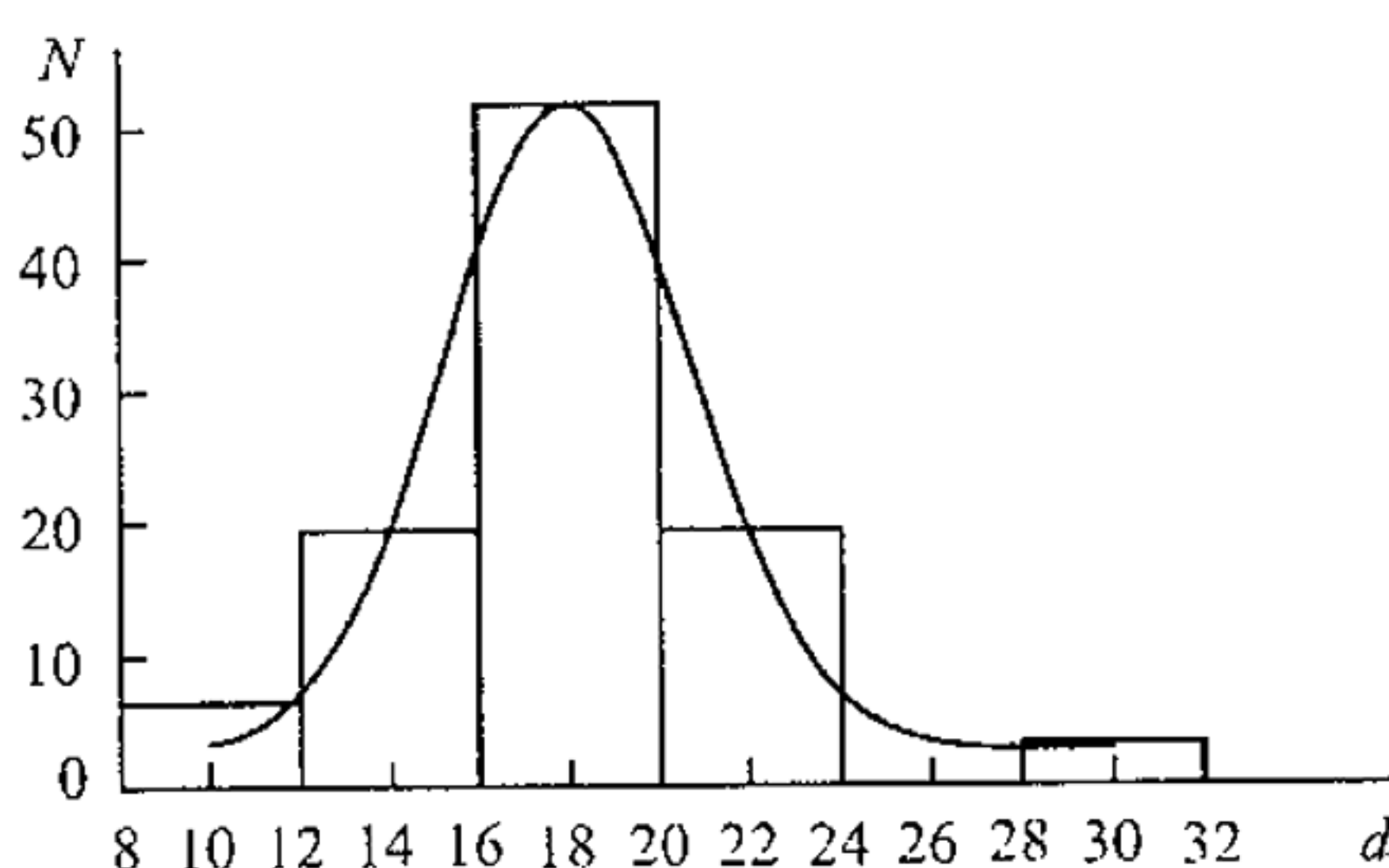


Рис. 3. Результаты статистического анализа распределения частиц ZrO_2 по размерам на основании данных электронной микроскопии (d — размер частиц, нм; N — число частиц, %).

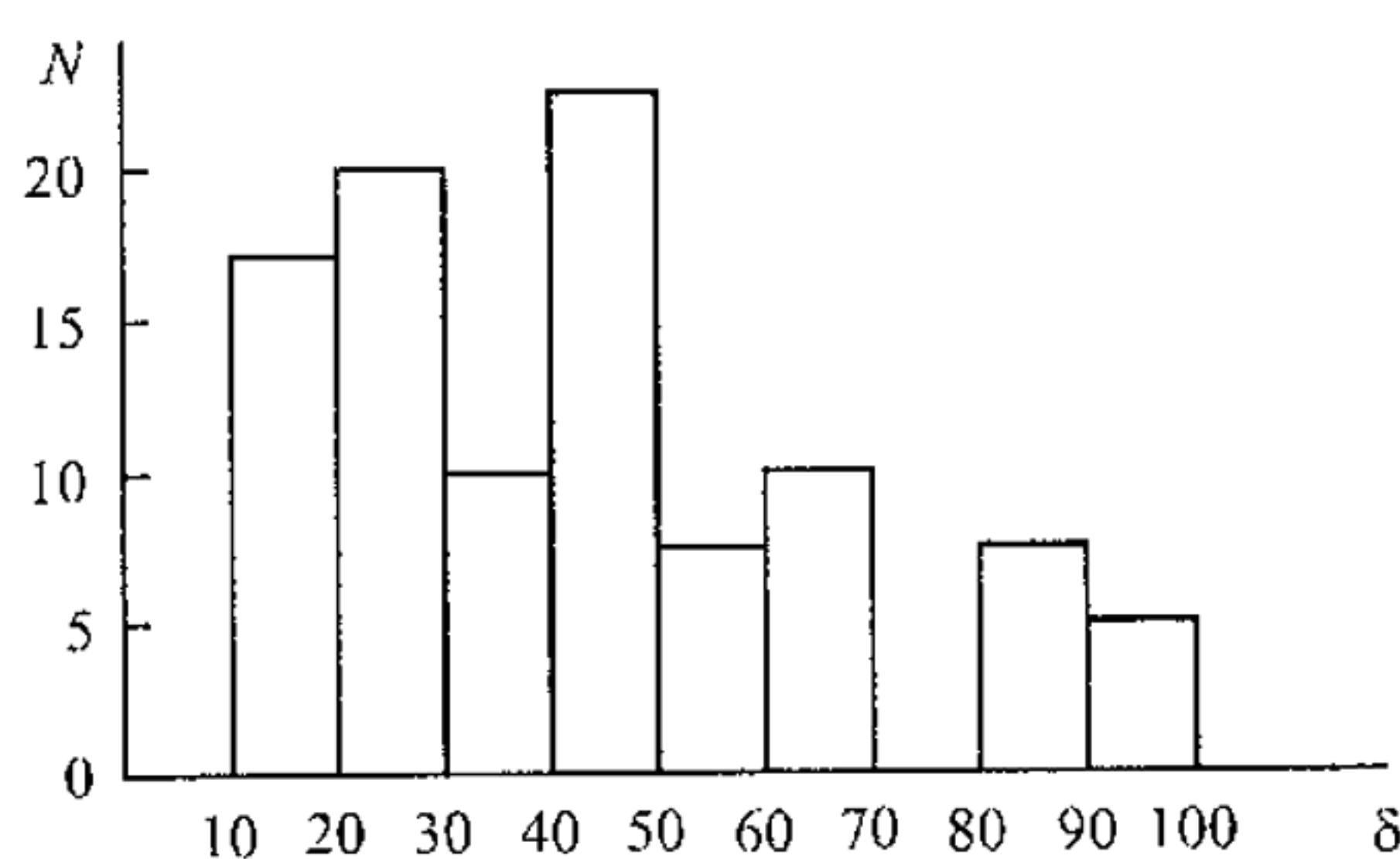
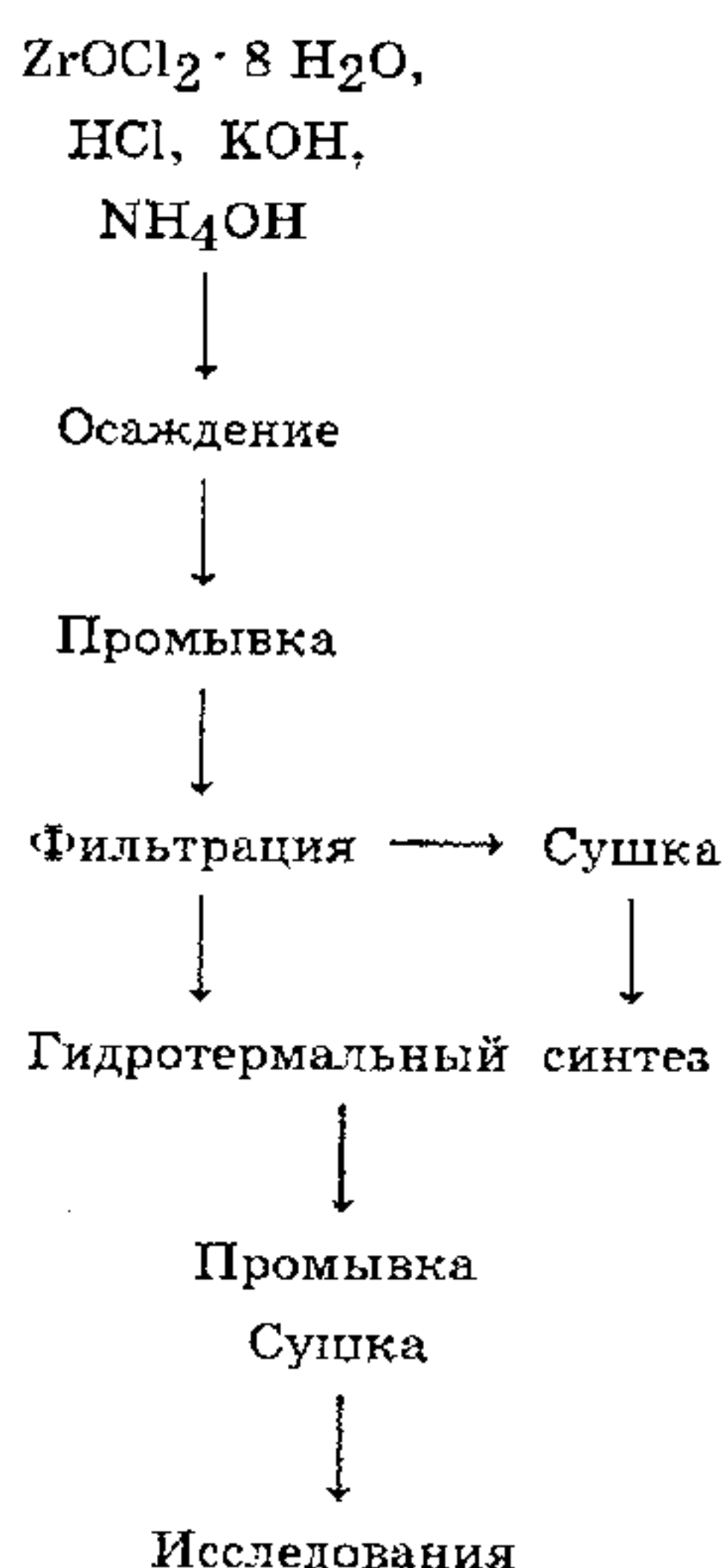


Рис. 4. Результаты статистического анализа распределения агломератов частиц ZrO_2 по размерам на основании данных электронной микроскопии (δ — размер агломератов, нм; N — число агломератов, %).

ции Ч, соляная кислота квалификации ХЧ, гидроксид калия квалификации ХЧ, аммиак квалификации ЧДА, бромид калия квалификации ХЧ, фторид калия квалификации ХЧ, хлорид лития квалификации ХЧ, дистиллированная вода.

Синтез диоксида циркония проводили по схеме, представленной ниже. На первом этапе синтеза к 1.5 М. раствору оксихлорида циркония в 1 М. соляной кислоте при интенсивном перемешивании (200 об/мин) прибавляли 12 М. раствор гидроксида калия или 12 М. раствор гидроксида аммония. После промывания осадка дистиллированной водой часть вещества сушили при 110°C (содержание химически связанной воды в веществе после сушки определяли методом термогравиметрии).



Полученный вышеописанным способом оксигидроксид циркония (высушенный или сырой осадок) в дальнейшем использовали как исходный реагент при гидротермальном синтезе диоксида циркония. Для снижения степени агломерированности вещества в некоторых случаях исходные вещества подвергали ультразвуковому диспергированию в течение 2 мин с частотой 44 кГц. Синтез в гидротермальных условиях осуществляли в платиновых тиглях, заполненных указанными реагентами и раствором минерализатора, при давлении 70–90 МПа, температурах от 200 до 350°C в течение 6, 16, 24 и 48 ч. В качестве гидротермальных растворов были использованы дистиллированная вода и растворы KOH (10 мас%), KBr (5–10 мас%), KF (3–8 мас%) и LiCl (10–20 мас%). Платиновые тигли

со смесями помещали в автоклавы, которые, в свою очередь, загружали в печи. После изотермической выдержки при заданных температурах печи отключали и автоклавы остывали вместе с печью. Точность регулирования температуры изотермической выдержки составляла ±5°C. Время термообработки фиксировали по длительности изотермической выдержки. Продукты синтеза промывали в дистиллированной воде, высушивали при 110°C и исследовали методами рентгенофазового анализа, оптической и электронной микроскопии.

Фазовый анализ осуществляли с использованием рентгеновского дифрактометра D-500HS (Siemens, Германия) и метода микродифракции. Содержание тетрагональной и кубической модификаций диоксида циркония рассчитывали по формуле, предложенной в работе [10].

$$X_{t+c} = [I(111)_{t+c} / (I(111)_m + I(111)_{t+c} + I(\bar{1}\bar{1}\bar{1})_m)] \cdot 100\%$$

Здесь $I(111)_{t+c}$ — интенсивность рентгенографических максимумов тетрагональной и кубической модификации диоксида циркония; $I(111)_m$, $I(\bar{1}\bar{1}\bar{1})_m$ — интенсивность рентгенографических максимумов моноклинной модификации диоксида циркония.

Дериватографические исследования проводили на приборе системы Paulik—Paulik—Erdey Q-1500C (Венгрия).

Исследования методами оптической (микроскоп МИН-8) и электронной (микроскоп ЭМ-125 с $U_{\text{уск}}$ 75 кВ) микроскопии проводили с использованием автоматического анализатора изображений Видеотест 2.0 (Иста, Россия). Образцы для электронномикроскопического исследования готовили диспергированием порошка в ацетоне (5 мин). Каплю дисперсии наносили на углеродную пленку.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 98-03-32627а) и Министерства образования (грант № 97-18-1.2-29).

Список литературы

- [1] Яновская М.И., Голубко Н.В., Ненашева Е.А. // Неорг. матер. 1996. Т. 32. № 2. С. 221–224.
- [2] Ghosh N.N., Pramanik P. // Eur. J. Solid State Inorg. Chem. 1997. Vol. 34. P. 905–912.
- [3] Гусаров В.В., Малков А.А., Ишутина Ж.Н., Малыгин А.А. // Докл. РАН. 1997. Т. 357. Вып. 2. С. 203–205.

- [4] *Tretyakov Yu.D., Oleynikov N.N., Shiyakhtin O.A.* Cryochemical Technology of Advanced Materials. London; New York: Chapman and Hall, 1997 323 p.
- [5] *Нехамкин Л.Г., Цылов Ю.А., Бутова М.Н., Гризик А.А.* // Производство редких металлов и полупроводниковых материалов. Обзорная информация. Вып. 1. М.: ЦНИИЦветМет, 1989. С. 25.
- [6] *Ghoneim N.M., Hanati S., Ado-El-Enein S.A.* // J. Mat. Sci. 1987. Vol. 22. N 3. P. 791-797.
- [7] *Nishizawa H., Yamasaki N., Matsuoka K., Mitsushio H.* // J. Am. Ceram. Soc. 1982. Vol. 65. N 7. P. 343-346.
- [8] *Fani E., Yoshimura M., Somiya S.* // J. Am. Ceram. Soc. 1983. Vol. 66. N 1. P. 11-17.
- [9] *Pyda W., Haberko K., Busko M.* // J. Chem Soc. 1991. Vol. 74. N 10. P. 2622-2629.
- [10] *Харламов А.Н., Туракулова А.О., Лунина Е.В., Лукин В.В.* // ЖФХ. 1997. Т. 71. № 6. С. 985-990.
-