

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОКРИСТАЛЛОВ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ СРЕДАХ РАЗЛИЧНОГО ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА

© О. В. Пожидаева, Э. Н. Корыткова, Д. П. Романов,
В. В. Гусаров

УДК 536.42

Изучено влияние химического состава гидротермального раствора и кинетических факторов на формирование нанокристаллов ZrO_2 различных кристаллических модификаций. Наиболее существенное влияние на структуру диоксида циркония оказывает введение в гидротермальный раствор фторидов щелочных металлов или иодида калия, приводящее к формированию нанокристаллов диоксида циркония преимущественно моноклинной модификации. Выявлен механизм влияния гидроксидов и галогенидов щелочных металлов на фазовое состояние нанокристаллов.

В настоящее время проявляется большой теоретический и практический интерес к веществам и материалам в наноразмерном состоянии, в связи с чем появляются новые (например, ионообменный метод синтеза оксидных нанокристаллов [1]) и развиваются уже хорошо известные методы синтеза таких материалов (например, золь—гель-метод и его модификации, газофазные химические реакции, криохимический синтез, синтез в гидротермальных условиях и др. [2—7]).

Синтез нанокристаллов диоксида циркония в гидротермальных условиях представляет особый интерес ввиду возможности получать дисперсный материал с заданными размером частиц и кристаллической структурой [7]. Параметры синтеза [химический состав и степень агломерированности исходных композиций, химический состав гидротермального раствора, режим $P-T-t$ (давление—температура—время) проведения гидротермальной обработки] в разной степени влияют на дисперсный и фазовый состав ZrO_2 . При этом отсутствует развитая теория формирования нанокристаллов в гидротермальных условиях, которая позволила бы на количественном уровне прогнозировать образование и рост нанокристаллов с определенной кристаллической структурой в зависимости от изменения параметров процесса. Поэтому представляется целесообразным провести систематическое экспериментальное исследование влияния различных условий гидротермального синтеза (в частности, химической природы гидротермальных растворов) на структуру нанокристаллов ZrO_2 .

В ряде работ [7—13] было показано, что изменение режимов $P-T-t$ гидротермальной обра-

ботки и химического состава гидротермальных сред приводит к варьированию в широком диапазоне фазового состава и размеров нанокристаллов диоксида циркония. При этом наряду с закономерностями, отмеченными во многих работах (с повышением температуры и продолжительности гидротермальной обработки увеличиваются размеры частиц [9—11]), можно отметить неоднозначность и противоречия в результатах, полученных разными авторами, прежде всего в данных о фазовом состоянии диоксида циркония. Так, в одних и тех же условиях, по данным различных авторов, формируются нанокристаллы диоксида циркония как моноклинной, так и тетрагональной (псевдокубической) модификаций.

Для выявления закономерностей формирования наноразмерных частиц ZrO_2 с определенной кристаллической структурой систематически исследовано влияние на этот процесс гидроксидов и галогенидов щелочных металлов, вводимых в гидротермальный раствор. Результаты исследований проиллюстрированы на рис. 1.

Анализ данных, приведенных на рис. 1, а, показывает, что в ряду H_2O , $LiOH$, $NaOH$, KOH , т. е. с повышением щелочного характера соединения, симбатно изменяется количество моноклинной модификации диоксида циркония ($m-ZrO_2$). При этом можно отметить и некоторую тенденцию к увеличению размеров формирующихся частиц при замене в гидроксиде ионов Li^+ на ионы Na^+ , K^+ , характеризующиеся существенно большей ионностью связи.

При использовании в качестве гидротермальных растворов галогенидов щелочных металлов наблюдается следующая закономерность. Незави-

Институт химии силикатов имени И. В. Гребенщикова Российской академии наук, С.-Петербург
Поступило в Редакцию 6 сентября 2000 г.

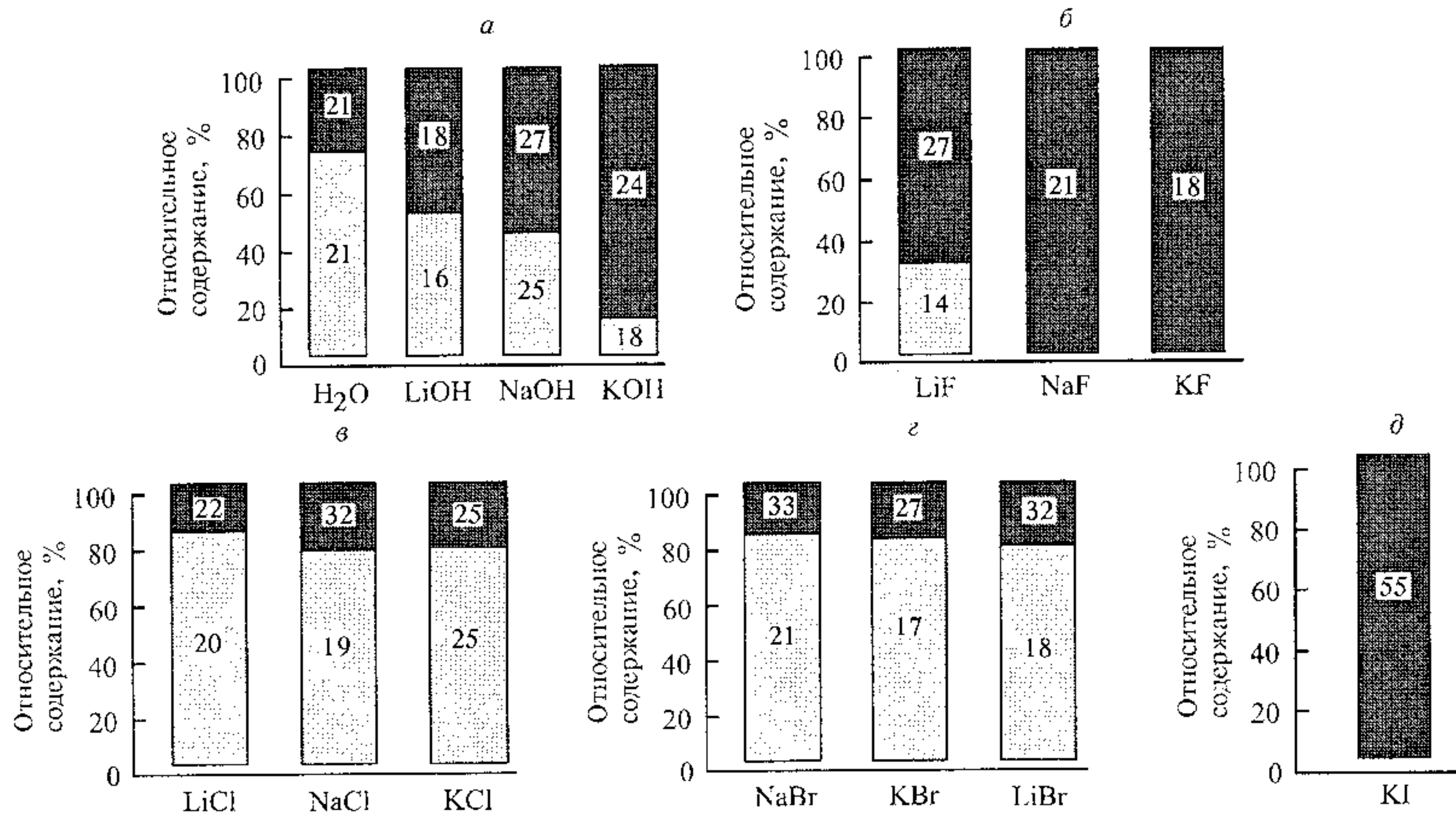


Рис. 1. Фазовый состав [светлая окраска – тетрагональная (псевдокубическая), темная – моноклинная модификация] и размер (нм) частиц диоксида циркония, полученного в различных гидротермальных средах. а – вода и гидроксиды щелочных металлов; галогениды щелочных металлов: б – фториды, в – хлориды, г – бромиды, д – иодид.

симо от вида щелочного металла хлоридные и бромидные гидротермальные растворы практически не вносят существенных изменений в фазовый состав формирующихся нанокристаллов диоксида циркония по сравнению с чисто водной гидротермальной средой (рис. 1, а, в, г). При использовании фторидных гидротермальных растворов формируются преимущественно (в присутствии фторида лития) или исключительно (в присутствии фторидов натрия и калия) нанокристаллы моноклинной модификации ZrO_2 (рис. 1, б). Введение в гидротермальный раствор KI также приводит к тому, что кристаллизуется исключительно моноклинная модификация диоксида циркония (рис. 1, д). Следует отметить, что данный случай резко выделяется из всех описанных выше тем, что при том же температурно-временном режиме образуются кристаллы ZrO_2 в ~ 2 раза большего размера. Весьма вероятно, что в данном случае стабильность моноклинной модификации объясняется исключительно размерным эффектом, так как проведенные ранее исследования показали, что при увеличении размеров частиц содержание моноклинной модификации в системе увеличивается и достигает 100% [10].

Так как в гидротермальных условиях образуются нанокристаллы диоксида циркония как моноклинной, так и псевдокубической (тетрагональной) модификации, имеющие приблизительно одинаковый размер частиц — 15–30 нм (рис. 1), то можно предположить, что решаю-

щим фактором, определяющим структуру нанокристаллов, в этом случае является близость строения соответствующих зародышеобразующих центров и формирующихся нанокристаллов. Подтверждением данного предположения является то, что гидроксид полимерного гидроксокомплекса $[Zr(OH)_2 \cdot 4 H_2O]_4^{8+} (OH)_8^-$, гидротермальной обработкой которого синтезировали нанокристаллы диоксида циркония, имеет структуру, близкую к структуре кубического (тетрагонального) ZrO_2 (рис. 2). Отсутствие

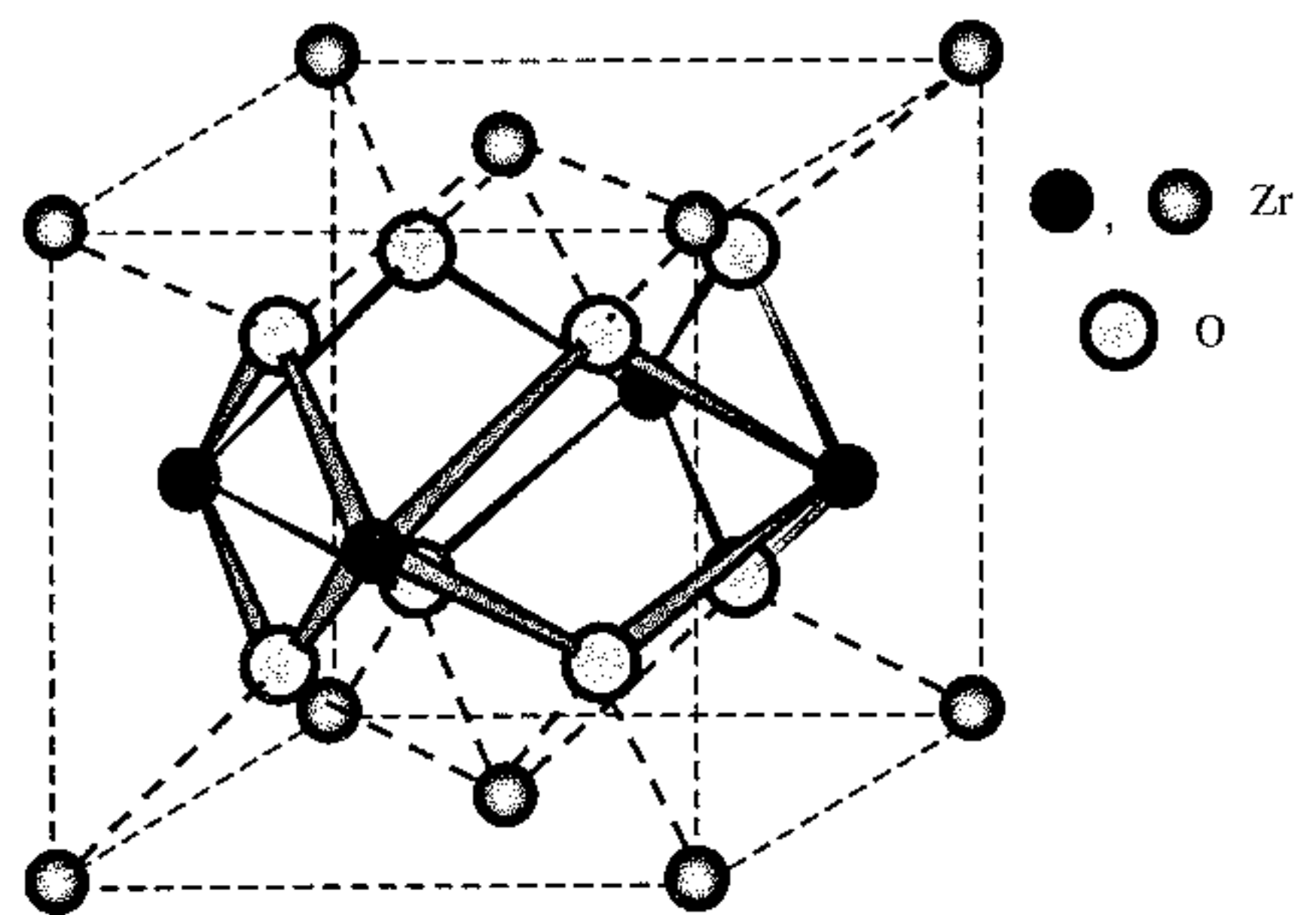
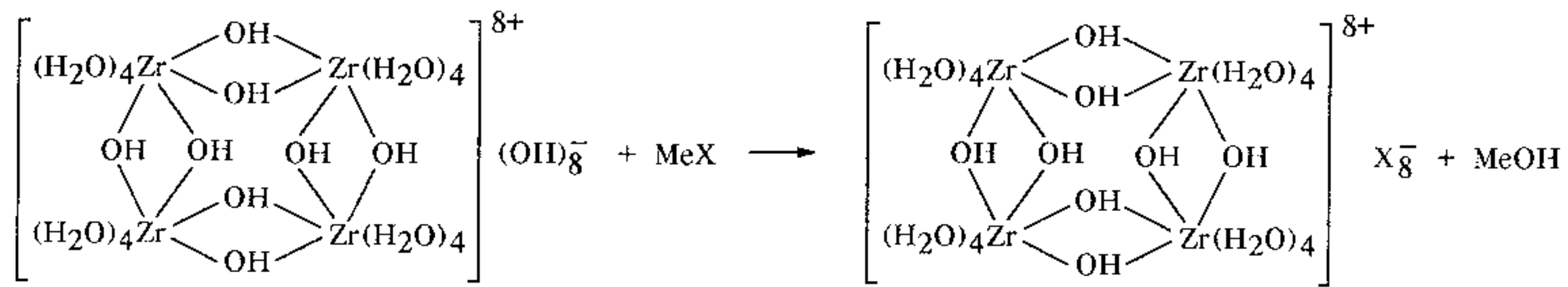


Рис. 2. Расположение ионов циркония и кислорода во фрагменте Zr_4O_8 соединений $[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}]X_8 \cdot 12 H_2O$ как части структуры флюорита. Серыми кружками обозначены ионы циркония в элементарной ячейке диоксида циркония кубической модификации, не входящие в структуру $[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}]X_8 \cdot 12 H_2O$.

влияния хлоридов и бромидов щелочных металлов, вводимых в гидротермальный раствор, на фазовое состояние образующихся наноразмерных частиц диоксида циркония (рис. 1) при этом на-



X = Cl, Br; Me = Li, Na, K.

Введение в гидротермальный раствор фторидов щелочных металлов приводит в связи с близостью ионных радиусов кислорода и фтора $\{R_{\text{O}^{2-}(\text{IV})} 1.24, R_{\text{F}^{-}(\text{IV})} 1.17 \text{ \AA} [12]\}$ к частичной замене гидроксильных групп во внутренней сфере гидроксокомплекса и его разрушению, что в свою очередь инициирует кристаллизацию моноклинной модификации диоксида циркония. То, что из гидротермального раствора, содержащего фторид лития, кристаллизуются нанокристаллы диоксида циркония со значительной долей псевдокубической модификации (рис. 1, б), связано, по-видимому, с близостью ионных радиусов циркония и лития $\{R_{\text{Zr}^{4+}(\text{VIII})} 0.98, R_{\text{Li}^{+}(\text{VIII})} \sim 1.03 \text{ \AA} \text{ (экстраполяция)} [14]\}$, вследствие чего при взаимодействии гидротермального раствора с гидроксокомплексом происходит частичная замена ионов циркония ионами лития, а подобное гетеровалентное замещение — $\text{Zr}_{1-x}\text{Me}_x^{n+}\text{O}_{2-(2-n/2)x}$, как известно из литературы (см., например, [13]), стабилизирует тетрагональную и кубическую модификации ZrO_2 . Отметим, что уменьшение доли псевдокубических нанокристаллов диоксида циркония при введении в гидротермальный раствор сильных щелочей также находит объяснение, так как указанные соединения способствуют деструкции гидроксокомплекса [15].

Предложенный механизм находит подтверждение и в данных по кинетике формирования нанокристаллов в гидротермальных условиях. По данным рентгенофазового анализа, исходный материал находится в рентгеноаморфном состоянии (рис. 3), в то время как данные электронной микродифракции свидетельствуют о том, что в рассматриваемой системе расположение атомов нельзя считать полностью разупорядоченным (рис. 4). Фиксируется наличие кластеров, которые могут оказывать значительное влияние на дальнейшее фазообразование в системе, будучи зародышами той или иной фазы. Исходя из исследования кинетики кристаллиза-

ходит объяснение в рамках предложенной выше модели, так как реакция замещения в гидроксокомплексе происходит по внешней сфере, т. е. без разрушения самого гидроксокомплекса.

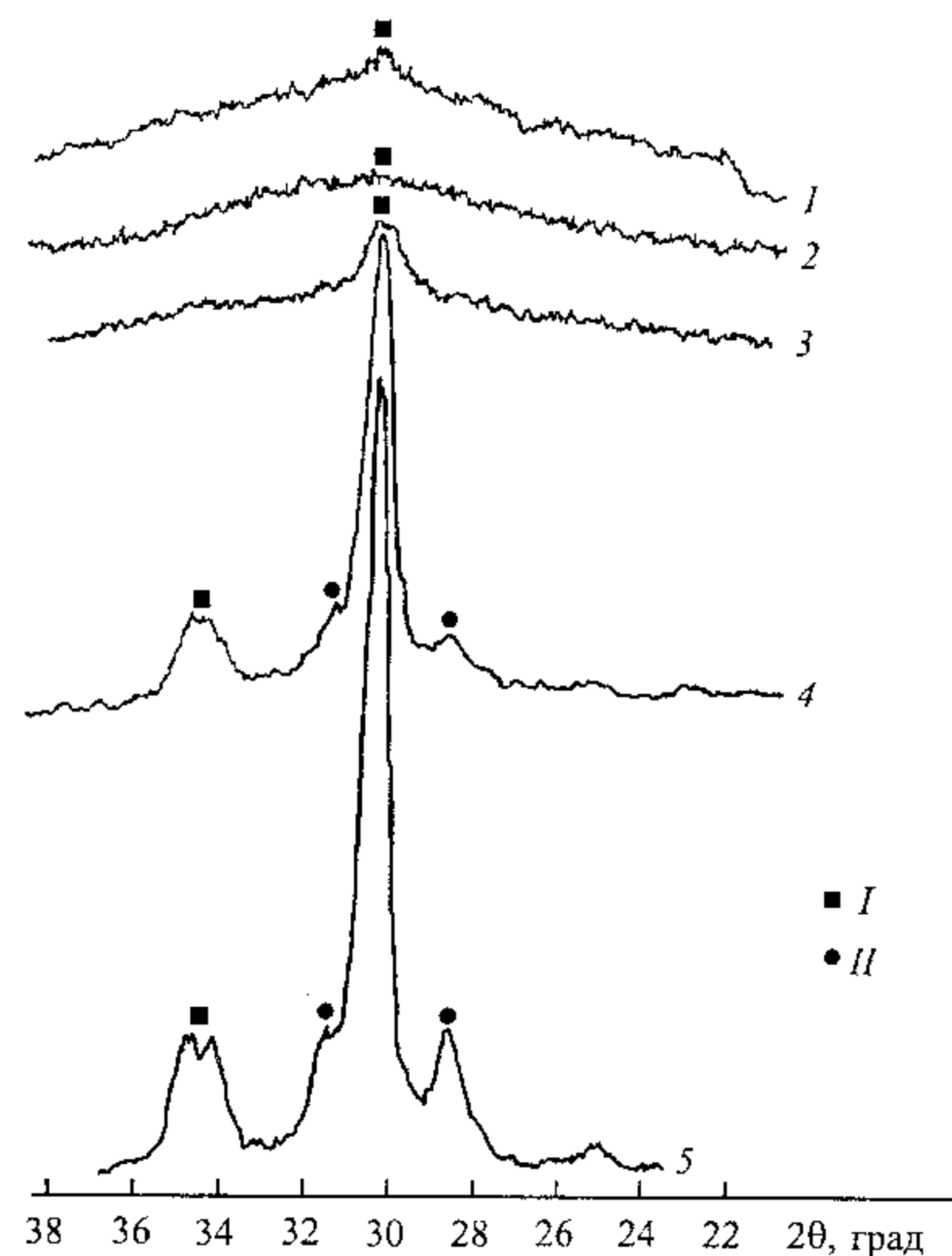


Рис. 3. Дифрактограммы образцов, полученных методом гидротермального синтеза при 250°C и давлении 70 МПа в дистиллированной воде. Продолжительность синтеза, мин: 1 – 80, 2 – 90, 3 – 95, 4 – 100, 5 – 120. I, II – кубическая и моноклинная модификации ZrO_2 соответственно.

ции диоксида циркония из гидроксокомплекса $[\text{Zr}(\text{OH})_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}]_4^{8+} (\text{OH})_8^-$ в дистиллированной воде при $T 250^\circ\text{C}$, $P 70 \text{ МПа}$ (рис. 5) можно считать, что указанные кластеры являются зародышами в основном кубической модификации ZrO_2 , что способствует кристаллизации данной модификации в первую очередь. Отметим, что наблюдается лавинообразный характер кристаллизации кубического ZrO_2 после некоторого индукционного периода. С небольшим отставанием по времени происходит формирование моноклинной модификации диоксида циркония

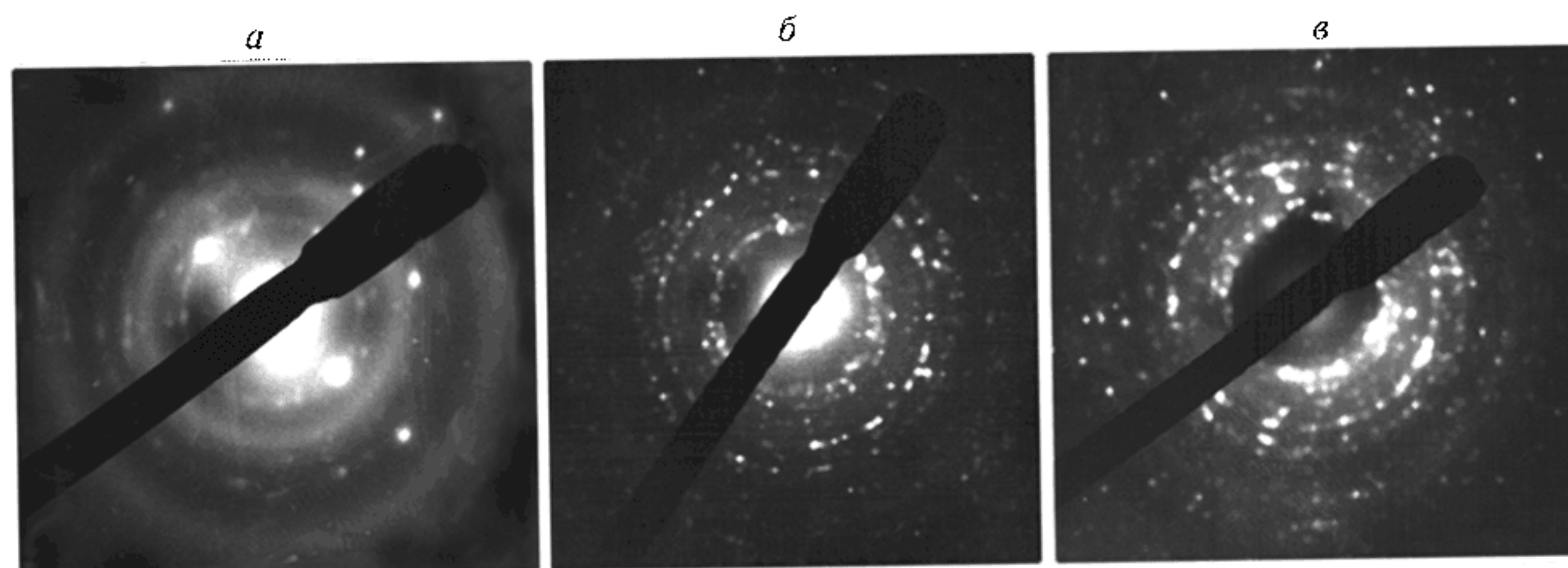


Рис. 4. Микродифрактограммы образцов ZrO_2 . а – исходный материал до гидротермальной обработки; б, в – ZrO_2 , полученный методом гидротермальной обработки при давлении 70 МПа в дистиллированной воде в условиях изотермической выдержки при 250°C в течение 2 и 6 ч соответственно.

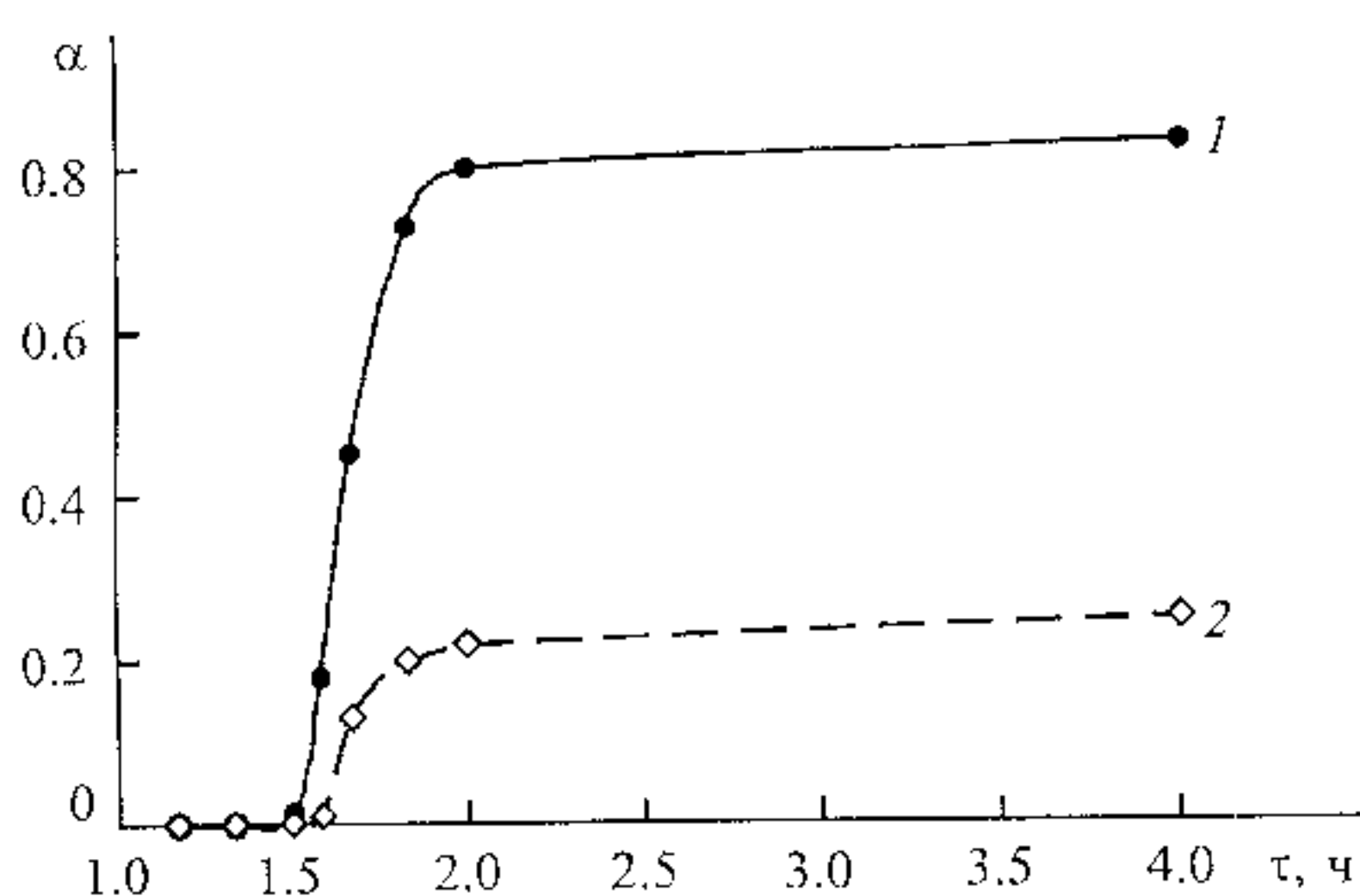


Рис. 5. Кинетика кристаллизации диоксида циркония в гидротермальных условиях при 250°C и давлении 70 МПа в дистиллированной воде (α – степень превращения, τ – время). 1, 2 – доля образовавшегося ZrO_2 кубической и моноклинной модификации соответственно.

(рис. 5), что можно объяснить неоднородным строением исходного $ZrO_2 \cdot n H_2O$ и связать прежде всего с кристаллизацией остаточной аморфной части оксигидроксида циркония. Дальнейшее увеличение времени гидротермальной обработки в исследуемом температурно-временном диапазоне не приводило к каким-либо заметным изменениям в размере и фазовом состоянии частиц.

Таким образом, механизм влияния гидроксидов и галогенидов щелочных металлов на фазовое состояние нанокристаллов связан с начальной стадией их образования – формированием структуры зародышеобразующих центров. При этом наиболее существенное влияние на структуру диоксида циркония оказывает введение в гидротермальный раствор фторидов щелочных металлов или иодида калия, приводящее к образованию нанокристаллов диоксида циркония преимущественно моноклинной модификации. Экспериментально зафиксирован лавинообраз-

ный характер кинетики образования нанокристаллов диоксида циркония в гидротермальных условиях, при котором формируются нанокристаллы с четким распределением частиц по размерам. Для данного кинетического процесса может быть предложена модель, описанная в работе [16], так как качественная картина динамики процесса и выводы указанной модели хорошо коррелируют с экспериментальными результатами, полученными в данной работе.

Экспериментальная часть

Наноразмерный диоксид циркония синтезировали методом гидротермальной дегидратации оксигидроксида циркония ($ZrO_2 \cdot n H_2O$), полученного по методике, описанной в работе [7]. Гидротермальную обработку осуществляли в платиновых тиглях, заполненных оксигидроксидом циркония и раствором-минерализатором. Платиновые тигли со смесями помещали в автоклавы, которые загружали в печи. После изотермической выдержки при заданных температурах печи отключали, и автоклавы остывали вместе с печью. Точность регулирования температуры изотермической выдержки составляла $\pm 5^\circ C$. Продолжительность термообработки фиксировали по длительности изотермической выдержки. Синтез ZrO_2 в гидротермальных условиях осуществляли при 250°C, давлении 70 МПа в течение 4 ч; химический состав гидротермальных растворов варьировали в достаточно широких пределах. В качестве гидротермальных растворов использовали дистиллированную воду, галогениды и гидроксиды щелочных металлов. Продукты синтеза промывали в дистиллированной воде, высушивали при 110°C.

Фазовый анализ осуществляли с использованием рентгеновских дифрактометров ДРОН-3, Siemens D-500HS (Германия) и метода микро-

дифракции. Содержание тетрагональной (*t*) и кубической (*c*) модификаций диоксида циркония рассчитывали по формуле, предложенной в работе [17].

$$X_{t+c} = \{I(111)_{t+c} / [I(111)_m + I(111)_{t+c} + I(11\bar{1})_m]\} \cdot 100\%$$

Размеры частиц рассчитывали по формуле Шеррера (воспроизводимость была не хуже 5%). Достоверность рассчитанных значений подтверждается совпадением (в пределах погрешности экспериментов) результатов, полученных различными методами (расчет по формуле Шеррера, электронная микроскопия, расчет по данным об удельной поверхности порошков, выполненный в предположении сферической формы частиц).

Удельную поверхность частиц определяли методом Брунауэра—Эммета—Теллера из изотерм адсорбции этанола, она составила 62 ± 1 м²/г.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 00-03-32277) и Министерства образования Российской Федерации (грант № П-210).

Список литературы

- [1] Мамчик А.И., Вертегел А.А., Томашевич К.В., Олейников Н.Н., Кецко В.А., Третьяков Ю.В. // ЖНХ. 1998. Т. 43. № 1. С. 21–25.
- [2] Гусев А.И. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства. Екатеринбург: Изд. УрО РАН, 1998. С. 199.
- [3] Гусаров В.В., Малков А.А., Ишуткина Ж.Н., Малыгин А.А. // Докл. РАН. 1997. Т. 357. Вып. 2. С. 203–205.
- [4] Ghosh N.N., Pramanik P. // Eur. J. Solid State Inorg. Chem. 1997. Vol. 34. N 7. P. 905–912.
- [5] Tretyakov Yu.D., Oleynikov N.N., Shlyakhtin O.A. Cryochemical Technology of Advanced Materials. London; New York: Chapman and Hall, 1997. 323 p.
- [6] Раков Э.Г. // ЖНХ. 1999. Т. 44. № N 11. С. 1827–1840.
- [7] Пожидаева О.В., Корыткова Э.Н., Дроздова И.А., Гусаров В.В. // ЖОХ. 1999. Т. 69. Вып. 8. С. 1265–1270.
- [8] Hu-min C., Li-jun W., Ji-ming M., Zhi-yiang Z., Li-min Q. // J. Eur. Ceram. Soc. 1999. N 19. P. 1675–1681.
- [9] Nishizawa H., Yamasaki N., Matsuoka K., Mitsushio H. // J. Am. Ceram. Soc. 1982. Vol. 65. N 7. P. 343–346.
- [10] Tani E., Yoshimura M., Somiya S. // J. Am. Ceram. Soc. 1983. Vol. 66. N 1. P. 11–17.
- [11] Pyda W., Haberko K., Bucko M.M. // J. Am. Ceram. Soc. 1991. Vol. 74. N 10. P. 2622–2629.
- [12] Hu M.Z.-C., Zielke J.T., Lin J.S., Byers C.H. // J. Mater. Res. 1999. Vol. 14. N 1. P. 103–113.
- [13] Somiya S., Akiba T. // J. Eur. Ceram. Soc. 1999. N 19. P. 81–87.
- [14] Shannon R.D. // Acta Cryst. (A). 1976. Vol. 32. N 5. P. 751–767.
- [15] Уэллс А. Структурная неорганическая химия. М.: Мир, 1987. Т. 2. С. 376.
- [16] Антонов Н.М., Гусаров В.В., Попов И.Ю. // ФТТ. 1999. Т. 41. № 6. С. 907–909.
- [17] Харламов А.Н., Туракулова А.О., Лунина Е.В., Лукин В.В. // ЖФХ. 1997. Т. 71. № 6. С. 985–990.