

УДК: 543.57; 543.442.2

ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ НАНОЧАСТИЦ ZrO_2 В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

*Ф.Ю. Шариков**, *О.В. Альмяшева***, *В.В. Гусаров***

** ФГУП «Российский научный центр «Прикладная химия»»*

***Институт химии силикатов им. И.В.Гребенщикова РАН*

Санкт-Петербург

Поступило в редакцию

Проведено исследование процессов образования наночастиц ZrO_2 в ходе гидротермальной обработки оксигидроксида циркония в зависимости от химической и термической предыстории исходного материала. Показано, что процессы кристаллизации $c(t)-ZrO_2$ и $m-ZrO_2$ в гидротермальных условиях протекают практически одновременно, а количество той или иной модификации в основном зависит от соотношения скоростей этих процессов.

ВВЕДЕНИЕ

Для получения нанокристаллического диоксида циркония в настоящее время используют целый ряд методов [1-8]. Использование различных методов синтеза приводит образованию нанокристаллов ZrO_2 различной кристаллической структуры, морфологии, с различным, и, как правило, довольно широким, распределением частиц по размерам. Кроме того, температура образования нанокристаллического диоксида циркония в

значительной мере варьируется не только от метода к методу, но и в рамках использования одного метода [7-10].

В связи с возможностью получать практически изолированные нанокристаллы ZrO_2 с достаточно узким распределением частиц по размерам широкое распространение получил метод гидротермального синтеза [8]. Большое количество работ посвящено исследованию влияния параметров (давления, температуры и времени изотермической выдержки, химического состава гидротермальных растворов и др.) гидротермального синтеза на структурное состояние, размер и форму частиц диоксида циркония [7-10]. Кроме того, в ряде работ, например в работе [7], отмечалось и влияние способов получения исходного для гидротермальной обработки материала на размер, фазовый состав и морфологию получаемых нанокристаллов ZrO_2 . Однако, не смотря на многообразие, представленных в литературе работ, посвященных синтезу нанокристаллов ZrO_2 в гидротермальных условиях, единого мнения относительно температуры и механизм образования нанокристаллов диоксида циркония в гидротермальных условиях нет. В связи с этим, представляет особый интерес проведение исследования особенностей процессов протекающих в гидротермальных условиях в зависимости от предыстории исходного материала.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе был использован метод калориметрии теплового потока при повышенном давлении (калориметрия Кальве). Термический анализ проводили с использованием калориметра Кальве С-80 (Setaram). Образец

помещали в автоклав из нержавеющей стали. Нагрев осуществляли до температуры 250-270°C, со скоростью 0.5°C/мин.

Фазовый анализ образцов осуществлялся с использованием рентгеновского дифрактометра ДРОН-3, шаг сканирования по 2θ - 0.1град., время накопления сигнала – 1 с/точку, излучение – $\text{CuK}\alpha$. Соотношение количества различных модификаций диоксида циркония определяли по отношению интегральных интенсивностей соответствующих рентгеновских максимумов [11]. Размер частиц, определялся методом просвечивающей электронной микроскопии (микроскоп ЭМ-125 с $U_{\text{уск}}=75$ кВ), а так же по уширению рентгеновских максимумов, с использованием формулы Шеррера.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве исходного вещества для исследования процессов образования нанокристаллов ZrO_2 в гидротермальных условиях использовался оксигидроксид циркония ($\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), полученный осаждением из растворов солей ZrOCl_2 и $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$, как свежееосажденный, так и высушенный при различных температурах.

Результаты калориметрического исследования процессов протекающих при гидротермальной обработке оксигидроксида циркония представлены на рис. 1. и в табл. 1. Анализ полученных результатов показал, что в зависимости от термической предыстории $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ характер кривых термического эффекта обусловленного образованием нанокристаллов ZrO_2 , температура начала термического эффекта и его величина значительно отличаются (см.

рис.1, табл.1). На кривой, соответствующей гидротермальной обработке свежеприготовленного образца в диапазоне температур 160-230°C наблюдается только ярко выраженный экзотермический эффект. Гидротермальная обработка образца предварительно высушенного при температуре 70°C сопровождается довольно интенсивным эндотермическим эффектом, начинающимся при температуре 160°C. Какие либо заметные следы экзотермического эффекта на кривой нагрева отсутствуют. В тоже время в ходе гидротермальной обработки $ZrO_2 \cdot nH_2O$, высушенного при температуре 110°C, как доминирующий, проявляется экзотермический процесс в интервале температур 190-250°C.

Результаты рентгенофазового анализа образцов после гидротермальной обработки (рис. 2) показали, что образцы не прошедшие термической обработки и образец, высушенный при температуре 110°C, кристаллизуются преимущественно в виде тетрагональной модификации со средним размером частиц 15-20 нм. На рентгеновской дифрактограмме образца высушенного при температуре 70°C наблюдаются пики малой интенсивности в области рефлексов соответствующих тетрагональной модификации ZrO_2 и аморфное гало в области пиков (1 1 1) и (1 1 1⁻) *m*- ZrO_2 .

Для процесса образования нанокристаллов ZrO_2 при гидротермальной обработке $ZrO_2 \cdot nH_2O$, полученного из раствора нитрата циркония (обр. № 5-7), характерно отсутствие зависимости хода кривых термического эффекта от наличия и характера предварительной термической обработки исходного $ZrO_2 \cdot nH_2O$ (рис. 1), однако, следует отметить, что использование гидроксида

циркония с «нитратной» предысторией приводит к увеличению доли наночастиц диоксида циркония моноклинной модификации (рис. 2).

Результаты сравнения ΔH превращения $ZrO_2(am) \rightarrow ZrO_2(cr)$ с образованием диоксида циркония различных полиморфных модификаций (табл. 2), со значениями ΔH , наблюдаемых экзотермических эффектов (табл.1), а так же фиксация исключительно (обр. № 2) или преимущественно (обр. № 6) экзотермического эффекта в случае гидротермальной обработки $ZrO_2 \cdot nH_2O$ после сушки при температуре $70^\circ C$ дают возможность предположить, что в диапазоне температур $120-250^\circ C$, помимо процесса структурного превращения, сопровождаемого экзотермическим эффектом, имеет место процесс дегидратации, проходящий с поглощением тепла.

Таким образом, на основании анализа кривых приведенных на рис.1 можно предположить, что в ходе гидротермальной обработки оксигидроксида циркония в диапазоне температур $50-190^\circ$ протекает процесс дегидратации $ZrO_2 \cdot nH_2O$. Отсутствие ярко выраженного эндотермического эффекта, сопровождающего данный процесс, по-видимому, связано с растянутостью этого эффекта во времени и по температуре из-за малой скорости его протекания. Тем не менее, изменение хода кривой ДСК при нагревании $ZrO_2 \cdot nH_2O$ по сравнению с ходом «нулевой» линии свидетельствует о наличии эндотермического процесса дегидратации оксигидроксида циркония в данном температурном интервале. При достижении температуры $170-180^\circ C$ начинается процесс кристаллизации диоксида циркония, который в свою очередь

инициирует более резкое выделение воды (дегидратацию $ZrO_2 \cdot nH_2O$), сопровождающееся заметным эндотермическим эффектом, что приводит к значительному уменьшению интенсивности экзотермического эффекта кристаллизации ZrO_2 . В случае предварительной термообработки геля $ZrO_2 \cdot nH_2O$ при $70^\circ C$, по-видимому, происходит перестройка структуры исходного гидроксокомплекса с изменением в первой координационной сфере, т.е. трансформация структуры близкой к структуре кубической (тетрагональной) модификации диоксида циркония [12], а следовательно, разрушение зародышеобразующих центров [8, 13, 14] и, как следствие, изменение механизма кристаллизации наночастиц ZrO_2 [13, 14] (рис.1).

Кинетический анализ процесса образования нанокристаллов диоксида циркония по кривым, приведенным на рис.1, позволяет описать данный процесс с использованием модели, относящейся к классу автокаталитических. Данный результат подтверждает вывод о лавинообразном характере кристаллизации ZrO_2 в гидротермальных условиях, сделанный в работе [8].

Математическая обработка кривых приведенных на рис.1, показала, что в исследуемом температурном диапазоне помимо наложения эндо- и экзотермического эффектов, имеет место наложение нескольких экзотермических эффектов (рис.3). Это, по-видимому, связано с кристаллизацией в этом температурном интервале как кубической (тетрагональной), так и моноклинной модификации диоксида циркония. Данное предположение находит подтверждение при сопоставлении значений

количества кубической (тетрагональной) и моноклинной модификаций ZrO_2 (табл. 1) полученных методом рентгеновского анализа и интенсивности, представленных на рис.3 экзотермических эффектов. Начиная с температуры 190-200°C, по-видимому, начинает кристаллизоваться $m-ZrO_2$, а при температуре 210°C – $c(t)-ZrO_2$, т. е. в первую очередь должно фиксироваться появление моноклинной модификации диоксида цирконии, что подтверждается результатами термодинамического расчета [15]. Данное предположение на первый взгляд расходится с выводами сделанными авторами в работе [8] о первоочередной кристаллизации $c(t)-ZrO_2$, однако анализ формы пиков, соответствующих экзотермических эффектов (рис. 3) свидетельствует о том, что скорость кристаллизации $m-ZrO_2$ меньше, чем $c(t)-ZrO_2$, что объясняется близостью структуры зародышеобразующих центров в $ZrO_2 \cdot nH_2O$ и кубической (тетрагональной) модификации диоксида циркония [8]. Таким образом, не смотря на то, что по результатам термодинамического расчета и результатам обработки данных калориметрического исследования температура кристаллизации $m-ZrO_2$ ниже, чем $c(t)-ZrO_2$, решающее значение для соотношения количества образующихся наночастиц $m-ZrO_2$ и $c(t)-ZrO_2$ в данном случае, по-видимому, имеет кинетический фактор. При этом, так как скорость кристаллизации кубической (тетрагональной) модификации диоксида циркония выше, то фиксируемой в первую очередь модификацией является именно кубическая (тетрагональная) модификация [8]. Математическая обработка кривой, описывающей экзотермический эффект соответствующий

образованию диоксида циркония из $ZrO_2 \cdot nH_2O$ с «нитратной» предысторией (рис.3б), позволяет так же выделить два накладывающихся эффекта. Причем, соотношение интенсивностей выделенных пиков обратно случаю образования ZrO_2 из $ZrO_2 \cdot nH_2O$ с «хлоридной» предысторией (рис. 3а). Интенсивность первого пика, отнесенного к кристаллизации $m-ZrO_2$, выше, чем второго, соответствующего, по-видимому, кристаллизации $c(t)-ZrO_2$, что коррелирует с данными рентгенофазового анализа (табл. 1, рис. 2). По-видимому, относительно менее активная кристаллизация $c(t)-ZrO_2$ при дегидратации $ZrO_2 \cdot nH_2O$, полученного осаждением из раствора оксинитрата циркония, связана с небольшим количеством или слабой сформированностью зародышеобразующих центров для $c(t)-ZrO_2$ в $ZrO_2 \cdot nH_2O$ с «нитратной» предысторией, определяющих высокую скорость образования нанокристаллов [8, 13, 14, 16]. Следует отметить, что определенную роль в изменении соотношения долей $m-ZrO_2$ и $c(t)-ZrO_2$ при образовании наночастиц дегидратацией $ZrO_2 \cdot nH_2O$, полученным осаждением из растворов оксиненитата и оксихлорида, может оказать и наличие ионов Cl^- , замещающих OH^- в оксигидроксиде с «хлоридной» предысторией [13] и затрудняющих процесс образования диоксида циркония, так как при этом повышается температура дегидратации до области значений в которой, как было показано в работе [15] термодинамически возможным становится образование $c(t)-ZrO_2$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сопоставление результатов рентгенофазового анализа и калориметрического исследования показало, что в ходе гидротермальной обработки $ZrO_2 \cdot nH_2O$ процессы образования наночастиц $c(t)-ZrO_2$ и $m-ZrO_2$ протекают практически одновременно, а соотношение долей той или иной модификации в основном зависит от скорости этих процессов.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Z.X. Yuan, J. Vleugels, O. Van Der Biest* // J. Mater. Scien. Let. 2000. V. 19 № 5. P. 359-361
2. *Ghosh N.N., Pramanik P.* // Eur. J. Solid State Inorgan. Chem. 1997. V. 34, P. 905-912.
3. *Tretyakov Yu.D., Oleynikov N.N., Shlyakhtin O.A.* Cryochemical Technology of Advanced Materials. London, New York: Chapman and Hall. 1997. 323p.
4. *Швейкин Г.П., Штин А.П., Поляков Е.В., Денисова Т.А., Блиновсков Я.Н., Григоров И.Г., Хлебников А.Н.* // Неорган. матер. 2005. Т. 41. № 5. С. 476-482.
5. *Хрустов В.Р., Иванов В.В., Котов Ю.А., Медведев А.И., Штольц А.К.* // Тез. докл. Всерос. конф. «Химия твердого тела и функциональные материалы - 2004». 26-29 октября 2004. г. Екатеринбург. С.429.
6. *Раков Э.Г.* // Журн. неорган. химии. 1999. том 44, N 11. с. 1827- 1840.
7. *Коленько Ю.В., Максимов В.Д., Гаршев А.В., Муханов В.А., Олейников Н.Н., Б.Р. Чурагулов* // Ж. неорган. химии 2004, Т. 49. № 8. С 1237-1242.
8. *Пожидаева О.В., Корыткова Э.Н., Романов Д.П., Гусаров В.В.* // Журн. общей химии. 2002. Т.72. №6. С. 910-914
9. *Somiya S., Akiba T.* // J. Eur. Ceram.Soc. 1999.V. 19. P.81.
10. *Мескин П.Е., Баранчиков А.Е., Иванов В.К., Афанасьев Д.Р., Гаврилов А.И., Чурагулов Б.Р., Олейников Н.Н.* // Неорган. матер. 2004. Т. 40. № 10. С. 1208-1215.

11. *Torayda H., Yoshimura M., Somiya S.* // J. Am. Ceram. Soc. 1984. V. 67. № 6. P.C119-C121.
12. *Коллонг Р.* Нестехиометрия // М.- «Мир» 1974. с. 289.
13. *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. научных трудов. С-Петербург. 2002. с.13-20.
14. *Альмяшева О.В., Корыткова Э.Н., Маслов А.В., Гусаров В.В.* // Журнал неорганические материалы. 2005. Т. 41. №5. С. 540-547.
15. *Альмяшева О.В., Гусаров В.В.* // Тез. докл. IV Междунар. научн. конф. «Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии».19-24 сентября 2004. г. Кисловодск. С.86-88.
16. *Антонов Н.М., Гусаров В.В., Попов И.Ю.* // Физика твердого тела. 1999. Т. 41, N 5. С.907-909.

Подписи к рисункам

к статье Ф.Ю. Шарикова, О.В. Альмяшевой, В.В. Гусарова

**Термический анализ процесса формирования наночастиц ZrO_2
в гидротермальных условиях**

Рис.1. Термограммы процессов протекающих при образовании нанокристаллов диоксида циркония в гидротермальных условиях (номер кривой соответствует номеру образца в табл. 1).

Рис.2. Рентгеновские дифрактограммы образцов после гидротермальной обработки (номер дифрактограммы соответствуют номеру образца в табл. 1).

Рис.3. Термограммы образцов а – № 1, б – № 5 с математическим разложением кривых, соответствующих общему тепловому эффекту, на составляющие. Q – величина удельного теплового эффекта, отнесенного к массе образовавшегося ZrO_2 , Вт/г; T – температура, °С; 1, 2 – тепловые эффекты, соответствующие образованию наночастиц $m-ZrO_2$ и $c(t)-ZrO_2$, соответственно.

Таблица 1.

Результаты термического и рентгенофазового анализа

(после гидротермальной обработки) образцов,

полученных осаждением из растворов различных реагентов

Обра зец	Исходный реагент	T _{сушки} , °C	T _{начала эффекта} , °C	ΔH, кДж/моль	Фазовый состав, %		Размер частиц (ОКР), нм	
					<i>c(t)</i> -ZrO ₂	<i>m</i> -ZrO ₂	<i>c(t)</i> -ZrO ₂	<i>m</i> -ZrO ₂
1	ZrOCl ₂	-	182 (экзо)	-12.7±0.2	73	27	15	15
2	ZrOCl ₂	70	160 (эндо)	-	-	-	-	-
3	ZrOCl ₂	70 + 110	230 (экзо)	-11.3±0.2	64	36	19	20
4	ZrOCl ₂	110	207 (экзо)	-8.8±0.2	67	33	11	16
5	ZrO(NO ₃) ₂	-	195 (экзо)	-7.4±0.2	30	70	16	16
6	ZrO(NO ₃) ₂	70	155 (эндо)		35	65	17	19
7	ZrO(NO ₃) ₂	70 + 110	227 (экзо)	-9.5±0.2	35	65	18	19

Таблица 2.

Расчетные значения энтальпии кристаллизации аморфного диоксида циркония

Превращение	ΔH, кДж/моль
ZrO ₂ (am)→ <i>c</i> -ZrO ₂	-36.32
ZrO ₂ (am)→ <i>t</i> -ZrO ₂	-47.6
ZrO ₂ (am)→ <i>m</i> -ZrO ₂	-50.3

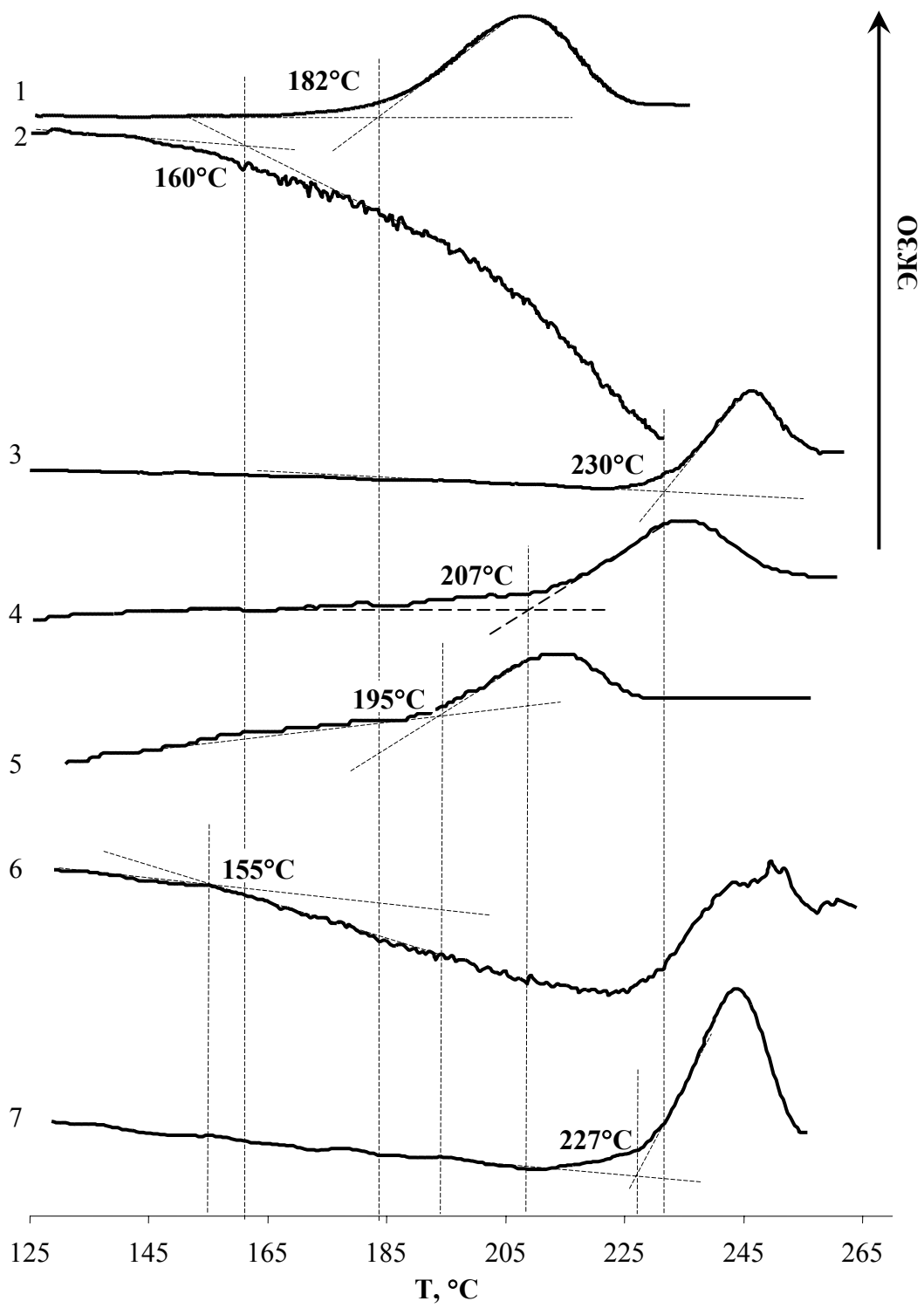


Рис.1.

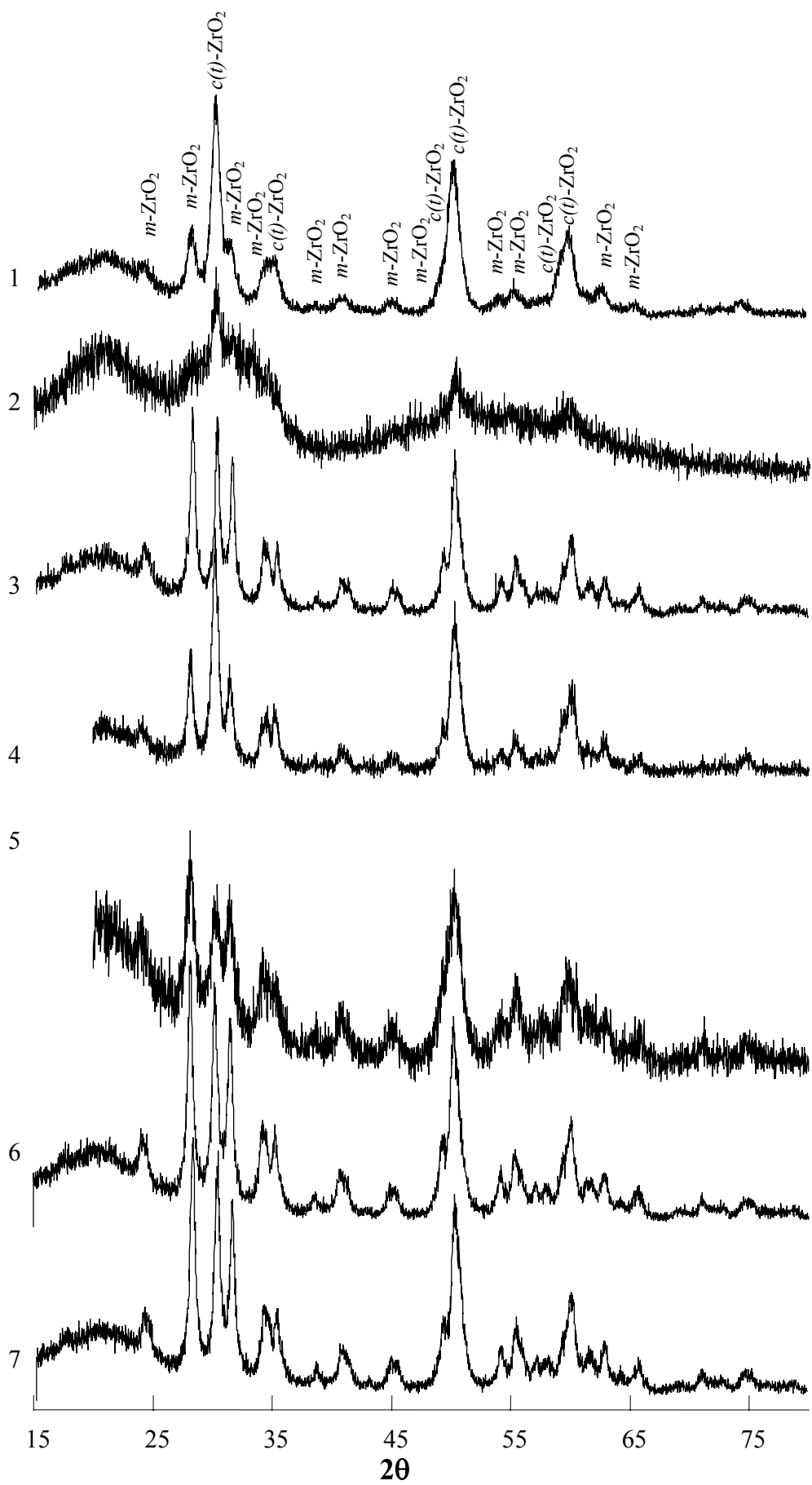


Рис. 2.

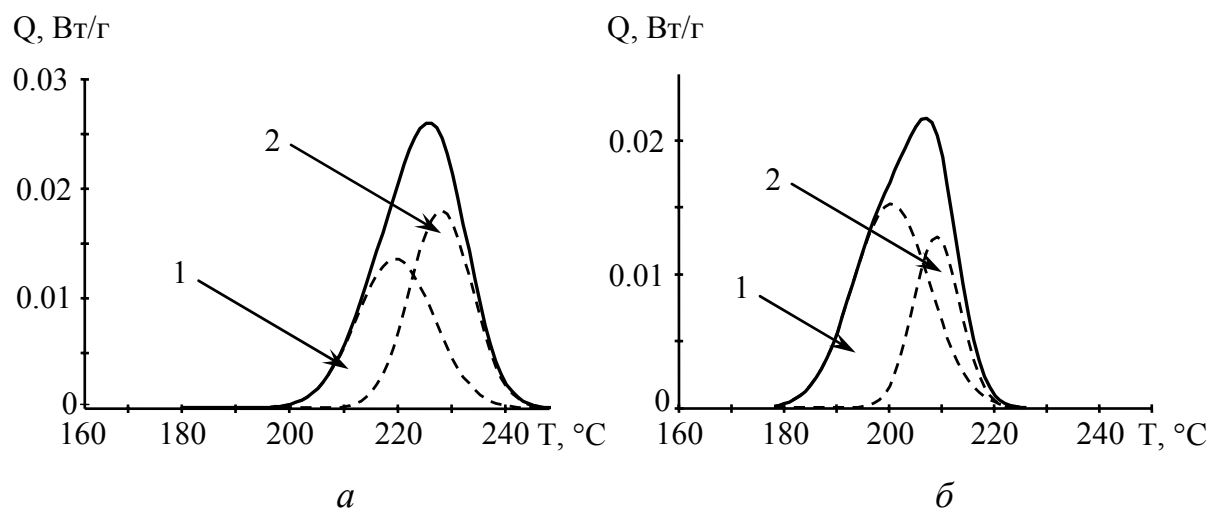


Рис. 3.