

УДК 544.032.7

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПРОКАЛИВАНИЯ НА СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНОГО ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

Д.Г. Селеменова, А.А. Кравцов, А.В. Блинов, М.А. Ясная
ФГАОУ ВПО «Северо-Кавказский федеральный университет»
355009, Россия, Ставрополь, ул. Кулакова, 2
Sanya-kravtsov@yandex.ru

Аннотация: Осуществлен синтез наноразмерного диоксида циркония золь-гель методом. Определены оптимальные условия получения устойчивых гелей ZrO_2 , установлена точка гелеобразования. Полученные образцы нанокристаллического ZrO_2 исследованы методами инфракрасной спектроскопии и рентгенофазового анализа. Кислотно-основные свойства поверхности образцов исследованы индикаторным методом.

Ключевые слова: золь-гель метод, наночастицы ZrO_2 , инфракрасная спектроскопия, рентгенофазовый анализ, индикаторный метод.

Получение и исследование наноматериалов является одной из актуальных проблем науки о материалах [1]. Переход к наноразмерному уровню приводит к изменению многих свойств вещества: параметров кристаллической решетки, теплоемкости, температуры плавления, электропроводности и т. д. [2, 3]. Кроме того, возникают новые магнитные, оптические и электронные эффекты, изменяются реакционная способность и каталитические свойства [4, 5].

Синтез наноразмерного диоксида циркония, изучение его свойств и структуры представляют особый интерес благодаря сочетанию уникальных свойств данного материала (высокая температура плавления, низкая теплопроводность, химическая стойкость, высокое значение диэлектрической проницаемости и т.д.) и возможности широкого его использования в различных областях науки и техники [1, 6].

Рентгенографические исследования проводились на дифрактометре «PANalytical Empyrean», образцы исследовали методом ИК-спектроскопии с помощью спектрофотометра модели ФСМ 1201 с фурье-преобразованием в рабочей области $400-4000\text{ см}^{-1}$. Количественное определение центров адсорбции проводилось на фотометре UNICO 2820(s). Для изучения кислотно-основных свойств использовались следующие индикаторы: бриллиантовый зеленый, фуксин основной, метиловый оранжевый, бромфеноловый синий, метиловый красный, бромкрезоловый пурпурный, бромтимоловый синий, нейтральный красный, фенолфталеин, ализариновый красный и индигокармин.

Синтез наноразмерного диоксида циркония состоял из следующих основных стадий: приготовление раствора цирконийсодержащего

прекурсора, синтез геля ZrO_2 , центрифугирование и отмывка геля, сушка и прокаливание полученных образцов. Для получения гелей гидратированного ZrO_2 к водному раствору азотнокислого циркониила при тщательном перемешивании медленно добавляли водный раствор аммиака вплоть до достижения определенного значения pH .

Полученный гель центрифугировали в течение пяти – шести минут при 2000 об/мин и трижды промывали дистиллированной водой для удаления оставшихся после проведения реакции примесных ионов. Далее гели высушивали и прокаливали при различных температурах от 125 до 850 °С.

Для изучения реологических свойств геля ZrO_2 определяли зависимость вязкости растворов от активной кислотности реакционной среды. Вязкость раствора в начальный момент времени составляла около 4 мПа·с ($pH \approx 0,8$). В процессе осаждения по мере возрастания pH вязкость оставалась практически постоянной до значения $pH = 2,0 - 2,5$. Дальнейшее добавление аммиака до $pH \approx 4$ приводило к резкому возрастанию вязкости системы и образованию геля. Полученный гель сильно гидратирован, наиболее близко его состав отвечает эмпирической формуле $ZrO(OH)_2 \cdot (60 - 70)H_2O$ [7].

Фазовый состав образцов исследовали с помощью рентгенофазового анализа; дифрактограммы образцов, прокаленных при температурах от 125 до 850 °С, представлены на рис. 1.

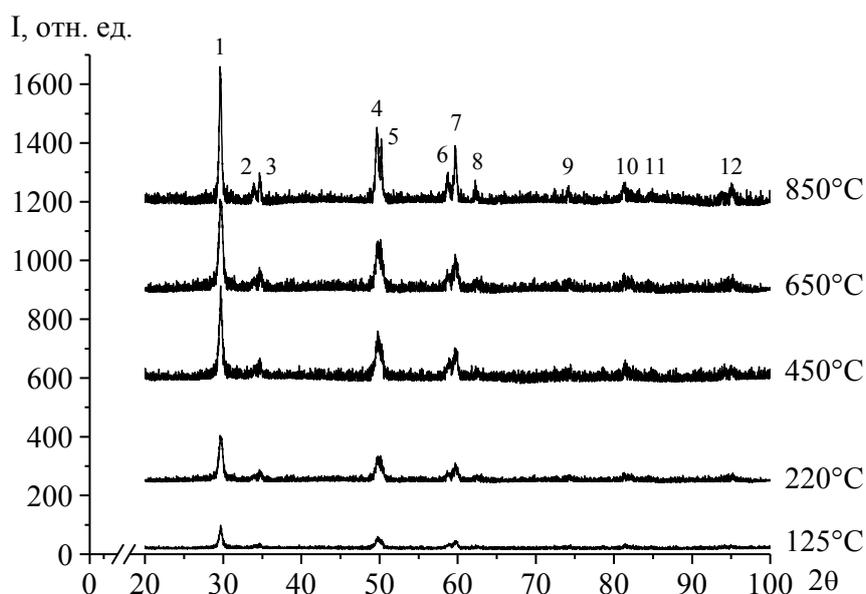


Рис. 1. Дифрактограммы образцов ZrO_2 , прокаленных при температурах от 125 до 850 °С.

Анализ литературных данных [7, 8] показал, что кристаллическая структура ZrO_2 зависит от температуры прокаливания. Разложение гидратированного диоксида циркония с удалением химической (кристаллизационной) воды происходит при температуре $290\text{ }^\circ\text{C}$, полное разложение до безводного ZrO_2 происходит при температурах выше $450\text{ }^\circ\text{C}$.

Причем, возможно образование ZrO_2 в двух модификациях – тетрагональной и моноклинной. Тетрагональная кристаллическая фаза является метастабильной и постепенно переходит в моноклинную при $T = 450\text{ }^\circ\text{C}$ или кубическую при $T \sim 800\text{ }^\circ\text{C}$.

Расшифровка дифрактограмм показала, что в результате прокаливания образуются нестехиометрические формы диоксида циркония $Zr_{0,95}O_2$ и $ZrO_{1,96}$, имеющие тетрагональную кристаллическую решетку (пики 1-4, 6, 8-12), и стехиометрический ZrO_2 в моноклинной фазе (пики 5 и 7).

Образцы наноразмерного диоксида циркония исследовались методом ИК-спектроскопии. На рис. 2 представлены ИК-спектры образцов, прокаленных при различных температурах. В ИК-спектрах синтезированных образцов можно выделить область валентных колебаний $3950\text{--}2100\text{ см}^{-1}$ (первая область на рис. 2) и область деформационных колебаний $2100\text{--}450\text{ см}^{-1}$ (вторая область на рис. 2). Характеристические колебания, выявленные в ИК-спектрах ZrO_2 , приведены в Таблице 1.

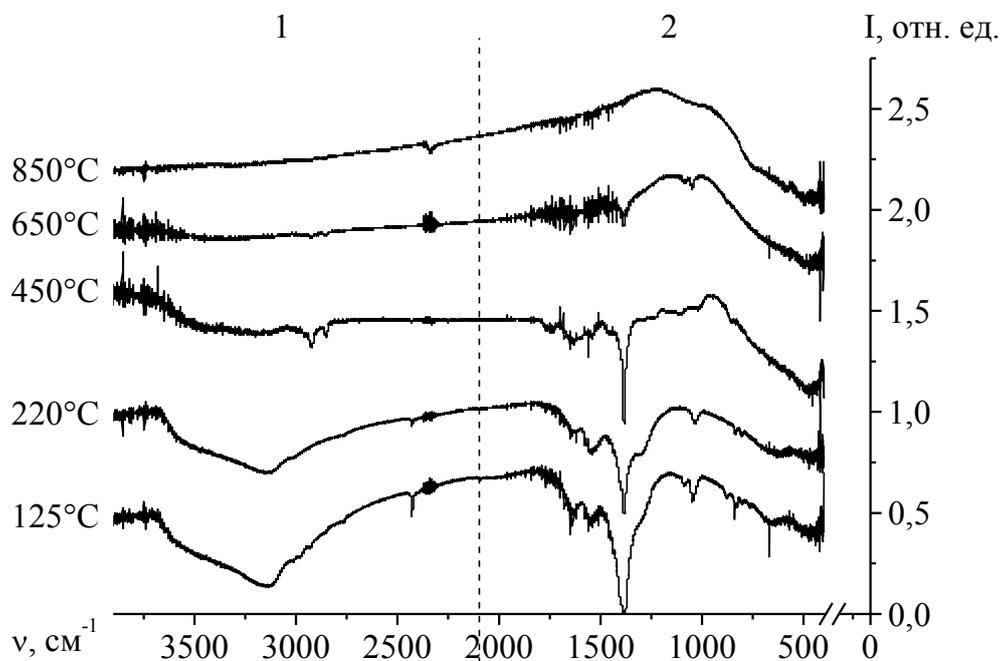


Рис. 2. ИК-спектры образцов ZrO_2 , прокаленных при температурах от 125 до $850\text{ }^\circ\text{C}$.

Таблица 1. Характеристические колебания в ИК-спектрах гидратированного ZrO_2 [9].

Характеристические колебания	Частота, cm^{-1}
Валентные колебания $-OH$ несвязанной водородной связью	3760
Димерно связанная водородными связями вода; антисимметричные и симметричные колебания $H-O-H$ в кристаллизационной воде	3540 – 3350
Деформационные колебания $H-O-H$ в кристаллизационной воде	1653
Деформационные колебания $H-O$ связанной воды	1558
Деформационные колебания гидроксидов $-OH$	1378
Деформационные и валентные колебания $Zr-OH$	1057 – 1040
Колебания H_2O в аквакомплексах	840 – 420

Анализ ИК-спектров показал, что до температуры прокаливания $450\text{ }^\circ\text{C}$ в образцах находится значительное количество химически и физически связанной воды, гидроксидов циркония. С увеличением температуры прокаливания количество адсорбированной воды, гидроксидных групп уменьшается. При температурах выше $450\text{ }^\circ\text{C}$ образуется безводный ZrO_2 .

Для изучения структуры поверхности образцов ZrO_2 был использован индикаторный метод. На рис. 3 представлены результаты исследования кислотно-основных свойств поверхности образцов $ZrO(OH)_2 \cdot nH_2O$, прокаленных при температурах $T = 125, 220, 450\text{ }^\circ\text{C}$. На рис. 4 представлены результаты исследования кислотно-основных свойств поверхности образцов ZrO_2 , прокаленных при температурах 650 и $T = 850\text{ }^\circ\text{C}$.

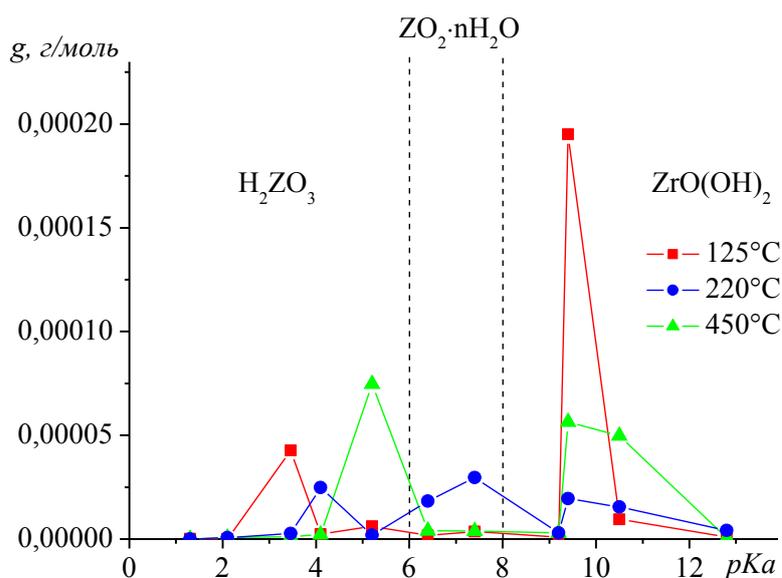


Рис. 3. Результаты исследования кислотно-основных свойств поверхности образцов гидратированного диоксида циркония, просушенных при температурах $125-450\text{ }^\circ\text{C}$.

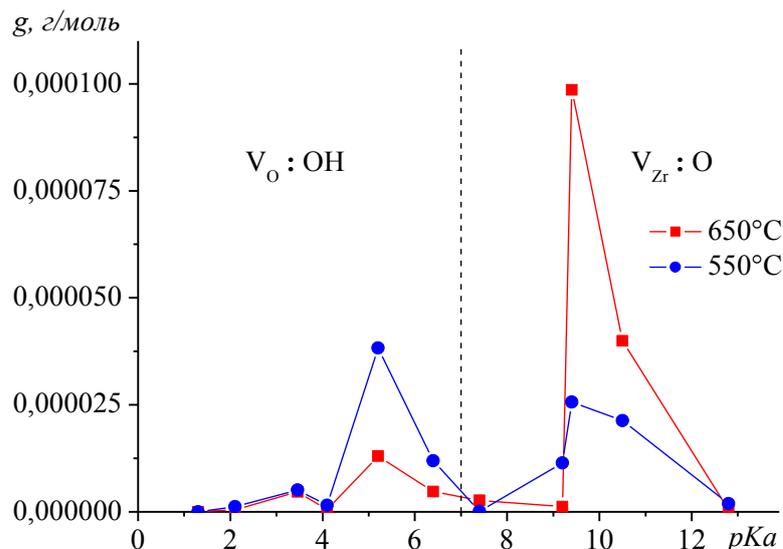


Рис. 4. Результаты исследования кислотно-основных свойств поверхности образцов ZrO_2 , просушенных при температурах 650 и $T = 850$ °C.

До температуры разложения гидратированный оксид циркония существует в виде дигидроксид-оксида (оксогидроксида) $ZrO(OH)_2$, который является амфотерным соединением. $ZrO(OH)_2$ может также принимать следующие формы: H_2ZrO_3 , $ZrO_2 \cdot nH_2O$.

Поверхность полученных при сушке образцов можно представить в виде набора Льюисовских и Бренстедовских кислотных и основных центров. Анализ экспериментальных данных показал, что концентрация кислотных центров на порядок ниже концентрации основных. Более 50% центров на поверхности проявляют основные свойства. С увеличением температуры концентрация кислотных центров уменьшается в 4–5 раз.

Исключение составляют центры с $pKa = 5,2$, концентрация которых увеличивается, что возможно связано с перестройкой кристаллической структуры диоксида циркония. Концентрация нейтральных и основных центров уменьшается с увеличением температуры, что связано с удалением физически и химически связанной H_2O и началом разложения оксогидроксида циркония.

Выше $T = 450$ °C происходит полное разложение оксогидроксида циркония до безводного диоксида. Роль кислот и оснований Льюиса и Бренстеда начинают выполнять вакансии кислорода и циркония. Концентрация вакансий кислорода выше, чем концентрация вакансий циркония, поскольку температура прокаливания недостаточно высока для начала испарения циркония.

В результате исследований было выяснено, что устойчивый гель ZrO_2 образуется при $pH = 4$. В результате прокаливания полученных гелей образуются нестехиометрические формы оксида циркония: $Zr_{0,95}O_2$ и $ZrO_{1,96}$, имеющие тетрагональную кристаллическую решетку, и стехиометрический ZrO_2 в моноклинной фазе.

В структуре геля содержится большое количество химически и физически связанной воды. Обезвоживание гидратированного ZrO_2 происходит при температурах выше $450\text{ }^\circ\text{C}$. Исследование кислотно-основных свойств показало изменение концентрации активных кислотных и основных центров в результате структурных изменений диоксида циркония и десорбции воды при прокаливании.

Библиографический список:

1. **Гусев, А.И.** Нанокристаллические материалы методы получения и свойства / А.И. Гусев. – Екатеринбург: УрО РАН, 1998. – 115 с.
2. **Коленько, Ю.В.** Синтез нанокристаллических материалов на основе диоксида титана с использованием гидротермальных и сверхкритических растворов: 02.00.01: дис. ... канд. хим. наук: защищена 24.12.2004 / Коленько Юрий Васильевич. – М.: МГУ, 2004. – 161 с.
3. **Рутман, Д.С.** Высокоогнеупорные материалы из диоксида циркония / Д.С. Рутман, Ю.С. Топоров, С.Ю. Плинер и др. – М.: Металлургия, 1985. – 137 с.
4. **Rittner, M.N.** Market analysis of nanostructured materials: new data // Fine, ultrafine and nanoparticles – new technologies, emerging applications and new markets, Chicago, Illinois USA, 14-17 October 2001: proceedings of the conference. Chicago, 2001. – P. 1-13.
5. **Капинович, Д.Ф.** Диоксид циркония: свойства и применение / Д.Ф. Капинович // Порошковая металлургия. – 1987. – № 11. – С. 98-103.
6. **Стенин, В.Я.** Перспективы использования диоксида циркония в наноструктурах электроники / В. Я. Стенин // Научная сессия МИФИ-2004, Москва, 26-30 января 2004: сборник трудов. Том 1. – М.: МИФИ, 2004. – С. 185-186.
7. **Чжу, Хунчжи** Исследование образования и структурных особенностей ультрадисперсного (нано-) диоксида циркония: дис. ... канд. физ.-мат. наук : 01.04.07 : защищена 25.02.2004 / Чжу Хунчжи. – М.: МИФИ, 2004. – 138 с.
8. **Фролова, Е.В.** Структурные особенности ZrO_2 и ZrO_2-GeO_2 , полученных золь-гель методом / Е.В. Фролова, М.И.Ивановская, И.И.Азарко // Химические проблемы создания новых материалов и технологий: сборник статей / под ред. О. А. Ивашкевича. – Минск: БГУ, 2003. – Вып. 2. – С. 152-167.
9. **Накамото, К.** ИК-спектры и спектры-КР неорганических и координационных соединений: учебное пособие / К. Накамото. – М.: МИР, 1991. – 536 с.