

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.

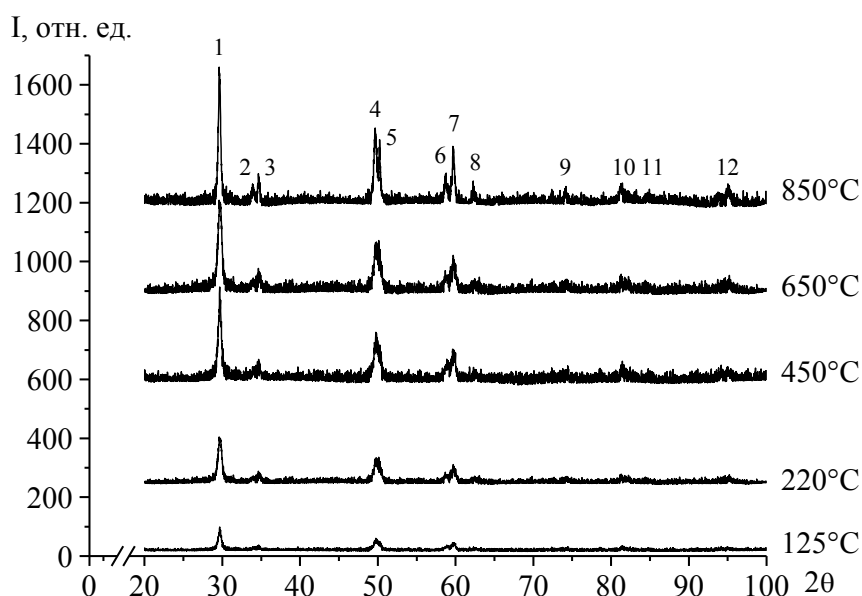


Рис. 1. Дифрактограммы образцов  $ZrO_2$ , прокаленных при температурах от 125 до 850 °С.

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.

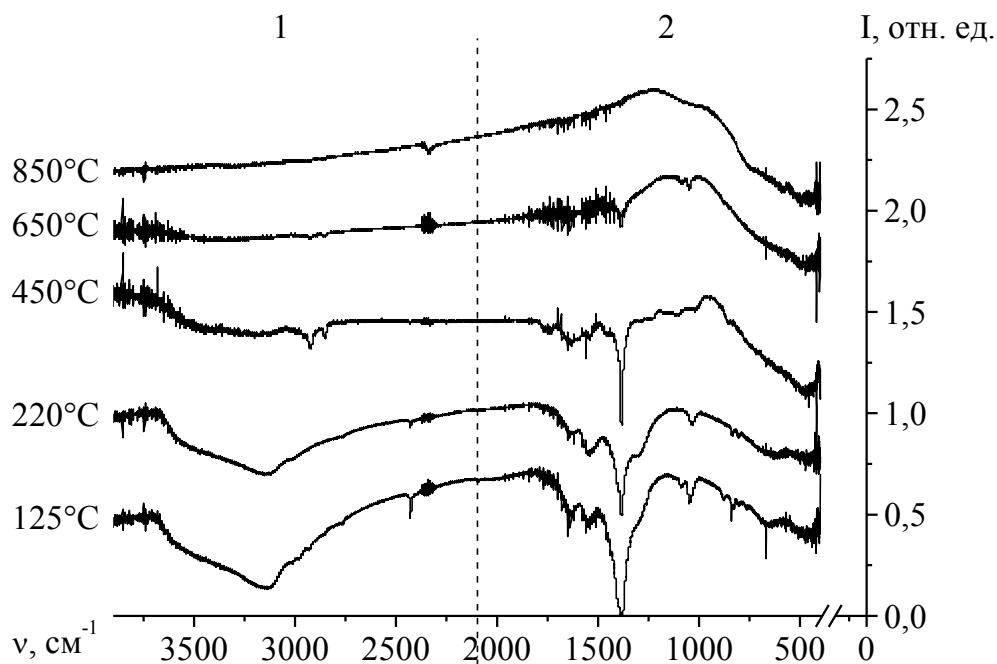


Рис. 2. ИК-спектры образцов  $ZrO_2$ , прокаленных при температурах от  $125$  до  $850\text{ }^\circ\text{C}$ .

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  $T = 850\text{ }^\circ\text{C}$ .

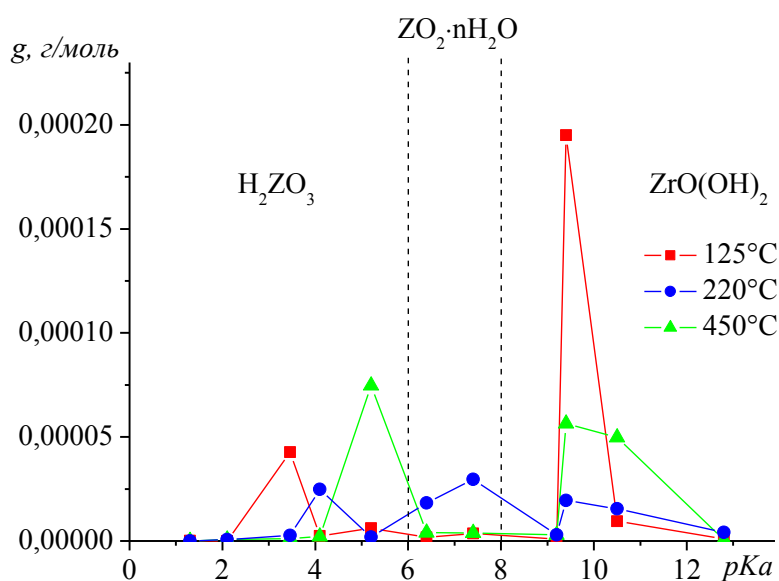


Рис. 3. Результаты исследования кислотно-основных свойств поверхности образцов гидратированного диоксида циркония, просушенных при температурах  $125-450\text{ }^\circ\text{C}$ .

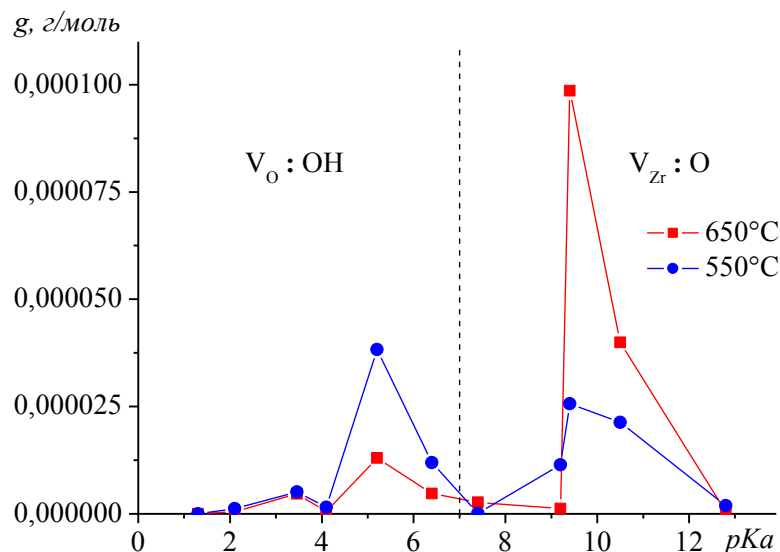


Рис. 4. Результаты исследования кислотно-основных свойств поверхности образцов  $ZrO_2$ , просушенных при температурах 650 и  $T = 850$  °С.

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  $T = 450$  °С 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.: Metallurgia, 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.