

УДК 661.883.1+66.061.4

Скоростной синтез наноструктурированного тетрагонального оксида циркония в механохимическом аппарате

П. Н. КУЗНЕЦОВ, Л. И. КУЗНЕЦОВА, А. М. ЖИЖАЕВ

*Институт химии и химической технологии Сибирского отделения РАН,
ул. К. Маркса, 42, Красноярск 660049 (Россия)**E-mail: kuzpn@krsk.infotel.ru*

Аннотация

Осуществлен скоростной синтез нанокристаллического оксида циркония тетрагональной модификации путем активации аморфного гидроксида циркония в механохимическом аппарате. Предварительная кратковременная механическая обработка гидроксида позволяет также значительно (на 150–200 °С) снизить температуру последующей термической кристаллизации в тетрагональную форму оксида.

ВВЕДЕНИЕ

Материалы на основе оксида циркония ZrO_2 находят широкое применение в качестве конструкционных и ионообменных материалов, селективных адсорбентов и катализаторов благодаря их высокой термической стабильности, механической прочности и уникальным свойствам поверхности. Оксид циркония существует в виде нескольких кристаллических модификаций: моноклинной (М), термодинамически стабильной при температурах ниже 1172 °С, тетрагональной (Т), стабильной при температурах в области 1172–2347 °С, кубической, стабильной выше 2347 °С. Синтезирована также метастабильная (при нормальных условиях) ромбическая модификация ZrO_2 высокого давления. Особый интерес вызывает метастабильный тетрагональный ZrO_2 , который в последние годы используется как компонент кислотных катализаторов, способных эффективно катализировать многие реакции органических соединений. Открытие и разработка этого нового семейства гетерогенных кислотных катализаторов явились важным достижением катализа за последнее десятилетие [1]. Они позволяют осуществлять изомеризацию *n*-парафинов при

низкой температуре с высоким выходом высокоразветвленных изомеров [1–4]. В промышленности кислотные катализаторы на основе тетрагонального ZrO_2 все шире применяются вместо менее эффективных цеолитов и токсичных и экологически опасных галогенидов алюминия и жидких суперкислот.

Тетрагональную форму ZrO_2 можно получать путем разложения некоторых соединений циркония при высокой температуре (выше 1200 °С) с последующим быстрым закачиванием. Удельная поверхность при таком способе обычно очень низка. Известны [2–5] способы получения высокодисперсного тетрагонального ZrO_2 при значительно более низких температурах, чем отмеченные выше, которые основаны на применении стабилизирующих добавок анионов и/или двух- и трехвалентных катионов некоторых металлов. Распространенные способы включают приготовление гидроксида, его модифицирование анионами SO_4^{2-} , MoO_4^{2-} и WO_4^{2-} и/или промотирование поливалентными катионами, такими как Y^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , сушку с последующим длительным прокачиванием при температуре выше 500 °С. При прокачивании катионы промотора внедряются в решетку ZrO_2 , генерируя кислородные вакансии. На-

личие таких дефектов, как полагают [2, 6], замедляет скорость роста кристаллитов тетрагональной формы и ее переход в стабильную моноклинную модификацию. Эту же роль, по-видимому, выполняют и модифицирующие анионы, закрепленные на поверхности оксидной фазы [3]. Согласно [7, 8], формирование тетрагонального ZrO_2 при низкой температуре в виде высокодисперсной фазы обусловлено более низкой поверхностной энергией ее частиц по сравнению с частицами моноклинной формы.

Для синтеза тетрагонального оксида циркония представляют интерес методы, основанные на применении импульсных механических воздействий. На многих примерах [9–15] показано, что с помощью этих методов можно осуществлять синтез высокодисперсных материалов и композитов в виде термодинамически неравновесных фаз. По данным авторов [15], обработка моноклинного ZrO_2 в шаровой мельнице при комнатной температуре приводит сначала к уменьшению размера кристаллитов. При продолжительном измельчении (в течение 30 ч) после уменьшения размера кристаллитов до 10 нм происходит частичный (45 %) фазовый переход в Т-форму. Обратный переход идет значительно легче: из Т-формы в тех же условиях образование М-формы начиналось уже через 5 мин, а через 1–2 ч фазовый переход Т → М завершался. Движущие силы, определяющие протекание фазового перехода, в работе [15] не установлены. Сделано предположение, что один из факторов может быть связан с “размерным эффектом”.

В настоящей работе представлены данные по механохимическому синтезу тетрагонального оксида циркония из аморфного гидроксида в центробежно-планетарной мельнице, позволяющей в сравнении с шаровой мельницей реализовать механические импульсные воздействия значительно большей мощности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гидроксид циркония получали путем осаждения из водного раствора хлористого циркония квалификации х.ч. раствором аммиака при $pH\ 9.5 \pm 0.5$ и комнатной температуре. По-

лученные при осаждении гели после старения в течение 3 ч промывали декантацией дистиллированной водой, затем отфильтровывали и отмывали до отрицательной реакции на ионы Cl^- в промывных водах. Осадок сушили сначала на воздухе, затем в сушильном шкафу при 110 °С в течение 15 ч. В отдельных экспериментах использовали кристаллический оксид циркония стабильной моноклинной модификации квалификации ч.

Термическую активацию гидроксида циркония проводили в кварцевом реакторе на воздухе при температурах в интервале 300–700 °С в течение 3 ч. Механохимическую активацию осуществляли в мельнице-активаторе АГО-2 центробежно-планетарного типа с двумя герметичными стальными барабанами. Во время работы барабаны орошали водой для исключения разогрева обрабатываемого материала. Скорость вращения барабанов составляла $1820\ \text{мин}^{-1}$, что соответствовало ускорению, развиваемому мелющими телами, $600\ \text{м/с}^2$. Образцы активировали в виде сухого порошка и водной суспензии. В барабан загружали 106 г стальных шаров диаметром 3 мм, 3 г гидроксида (или оксида) циркония. При “влажном” режиме активации в барабан добавляли 3 мл дистиллированной воды. Величину механической нагрузки варьировали продолжительностью обработки от 0.5 до 22 мин. Для сравнения в отдельных экспериментах образцы обрабатывали также в вибрационной мельнице КМ-1 продолжительностью от 5 мин до 15 ч.

Рентгенограммы полученных образцов записывали на дифрактометре ДРОН-3, используя отфильтрованное CuK_{α} -излучение, при скорости сканирования 1 град/мин. Динамику механохимических процессов характеризовали по относительному изменению интенсивности основных дифракционных пиков кристаллических фаз. Размер кристаллитов (область когерентного рассеяния рентгеновских лучей) оценивали по уширению линий на рентгенограммах по формуле Дебая–Шеррера. Размер частиц определяли по микрофотографиям, полученным с помощью сканирующего электронного микроскопа РЭММА 200 М. Распределение по размерам рассчитывали при общем числе частиц не менее 2 тыс. Удельную поверхность определяли методом

тепловой десорбции аргона по БЭТ. По удельной поверхности оценивали средний размер частиц D , принимая их форму как сферическую (кубическую), по формуле $D = 6/(rS)$, где r – плотность вещества (для тетрагонального ZrO_2 $r = 6.1 \text{ г/см}^3$).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Термическая кристаллизация оксидных фаз из рентгеноаморфного гидроксида начинается при температуре около 500 °С. Сначала образуются две формы оксида – моноклинная (преобладающая, наиболее интенсивные рефлексы соответствуют $d = 3.165$ и 2.841) и метастабильная тетрагональная (наиболее интенсивный рефлекс с $d = 2.96$) (рис. 1). При дальнейшем повышении температуры увеличивается содержание моноклинной модификации и уменьшается тетрагональной. При температуре в интервале 600–700 °С кристаллический продукт представлен практически одной формой моноклинного ZrO_2 (размер кристаллитов 20–30 нм), тетрагональная форма присутствует на уровне незначительной примеси. Процесс кристаллизации сопровождается увеличением размера частиц, что наблюдается на электронно-микроскопических снимках (рис. 2). Полученные данные согласуются с общими закономерностями поведения

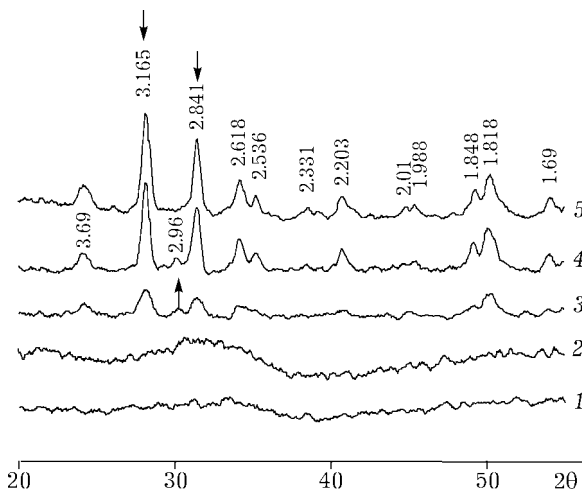


Рис. 1. Дифрактограммы исходного гидроксида циркония (1) и продуктов прокаливания при 300 (2), 500 (3), 600 (4) и 700 °С (5). Символами \uparrow и \downarrow отмечены интенсивные и характеристичные рефлексы моноклинной и тетрагональной форм оксида соответственно.

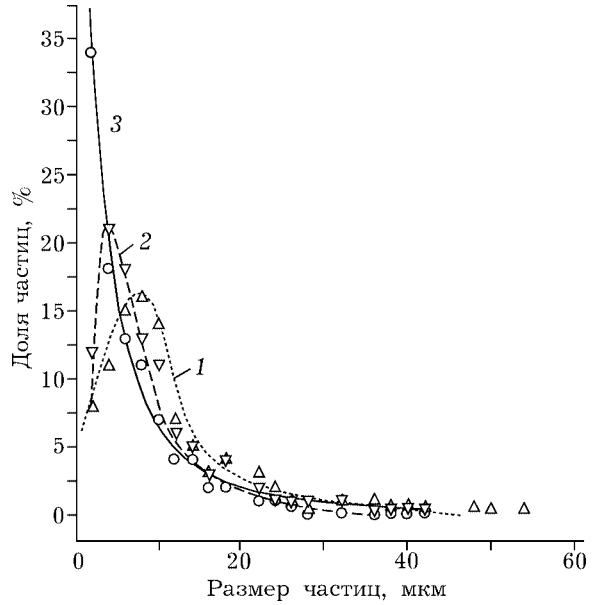


Рис. 2. Распределение частиц по размерам для исходного гидроксида (2), продуктов прокаливания при 600 °С (1) и механоактивации суспензии в течение 5 мин (3).

гидроксидной циркониевой системы при термическом воздействии [2, 3].

На рис. 3 представлены дифрактограммы продуктов механохимической активации сухого порошка рентгеноаморфного гидроксида циркония в центробежно-планетарной мельнице. Уже после кратковременной обработки (в течение 30 с) на дифрактограмме регистрируются слабые сильно уширенные рефлексы кристаллического оксида моноклинной

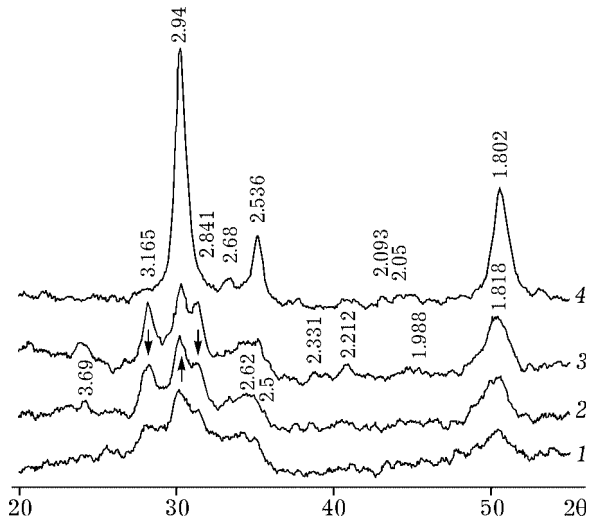


Рис. 3. Дифрактограммы продуктов механохимической обработки гидроксида циркония в сухом виде в течение 0.5 (1), 2 (2), 5 (3) и 15 мин (4). Обозначения см. в подписи к рис. 1.

ТАБЛИЦА 1

Характеристика дисперсности продуктов механохимической активации гидроксида циркония

Продолжительность активации, мин	Режим активации	Удельная поверхность, м ² /г	Размер* частиц, нм	Размер** кристаллитов Т-формы, нм
0 (исходный гидроксид)	–	127	–	–
2	Сухой	25	39	–
5	»	19	51	–
15	»	20	49	16
2	Влажный	–	–	9
5	»	72	14	12
15	»	–	–	14

*Оценка по удельной поверхности.

**По уширению рентгеновских линий.

и тетрагональной модификаций (кривая 1). Возможно также присутствие кубической модификации. Надежная идентификация затруднена из-за сходства ее дифракционной картины с тетрагональной и значительного уширения линий. Увеличение механической нагрузки приводит к повышению степени окристаллизованности. Через 15 мин этот процесс завершается: в продукте преобладает тетрагональный ZrO_2 с размером кристаллитов не более 16 нм и удельной поверхностью 19–20 м²/г (табл. 1). Содержание М-формы отмечалось лишь на уровне примеси. Других кристаллических фаз, по данным РФА, не наблюдалось.

На рис. 4 приведены рентгенограммы продуктов, полученных при механообработке

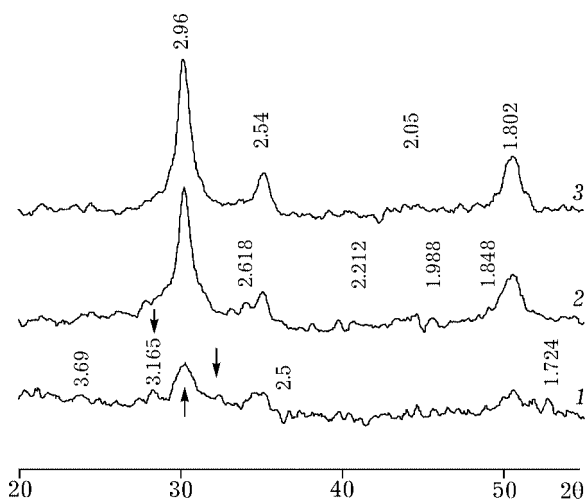


Рис. 4. Дифрактограммы продуктов механохимической обработки водной суспензии гидроксида циркония в течение 2 (1), 5 (2) и 15 мин (3).

суспензии гидроксида. В присутствии растворителя механоиндуцированные напряжения, возникающие в результате накопления дефектов, релаксируют в большей степени путем хрупкого дробления [12]. Опыты показали, что после механообработки суспензии распределение частиц по размерам, судя по электронно-микроскопическим снимкам, смещается в сторону меньших размеров (см. рис. 2). Удельная поверхность через 5 мин обработки возрастает до 72 м²/г против 19 м²/г после сухой активации (см. табл. 1). По данным рентгеновской дифракции (см. рис. 4), кристаллический продукт активации суспензии на всех стадиях представлен преимущественно наноразмерным оксидом Т-формы, в то время как при сухой активации на начальных этапах образовывалась также М-форма. Через 5 мин размер кристаллитов Т-формы оксида составляет 12 нм, что практически соответствует среднему размеру частиц, рассчитанному по удельной поверхности (14 нм) (см. табл. 1).

Для сравнения были проведены опыты по обработке гидроксида циркония в вибрационной мельнице. Даже после длительной обработки в течение 10 ч образование оксидных фаз, по данным РФА, не происходило.

Полученные данные фазового анализа показывают, что активация аморфного гидроксида циркония в центробежно-планетарной мельнице мощными механическими импульсными воздействиями вызывает не только процессы дегидратации и кристаллизации оксидных фаз, но также быстрый фазовый переход оксида моноклинной модификации в

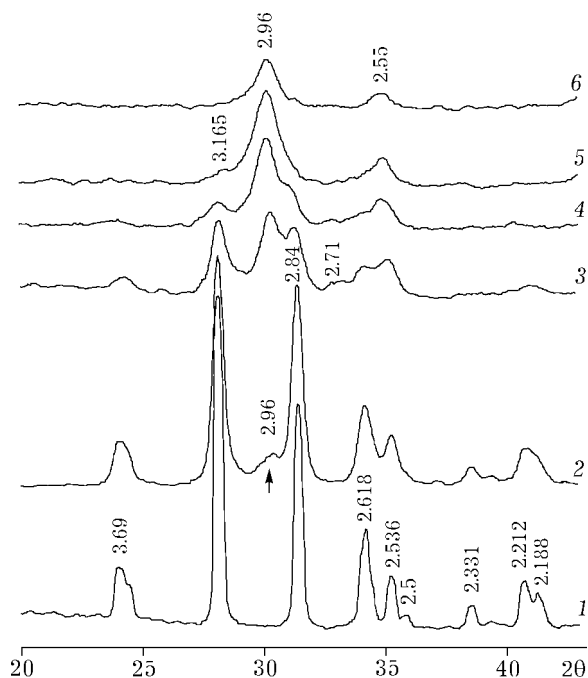


Рис. 5. Дифрактограммы моноклинного оксида циркония (1) и продуктов его механохимической обработки в сухом виде в течение 0.5 (2), 2 (3), 5 (4), 15 (5) и 22 мин (6).

тетрагональную. Протекание М @ Т перехода в данных условиях подтверждено специальными экспериментами, в которых механической активации подвергали хорошо окристаллизованный моноклинный ZrO_2 . Уже через 30 с активации сухого порошка на рентгенограмме появлялись слабые уширенные рефлексы Т-формы и уменьшалась интенсивность пиков исходной (рис. 5). Через 15 мин фазовый переход М @ Т практически завершился, размер кристаллитов новой модификации составлял около 10–12 нм. Продолжение механического воздействия приводило к частичной аморфизации, что проявлялось в уменьшении интенсивности рефлексов. При сравнительных испытаниях в вибрационной мельнице фазовый переход не происходил даже после 15 ч обработки сухого порошка моноклинного ZrO_2 . Размер кристаллитов после обработки уменьшался до 40 нм, наблюдалось уменьшение интенсивности дифракционных пиков вследствие аморфизации.

Влияние условий механохимической активации на динамику накопления тетрагонального оксида показано на рис. 6. Наиболее высокая скорость достигается при активации сухого моноклинного ZrO_2 . С меньшей скорос-

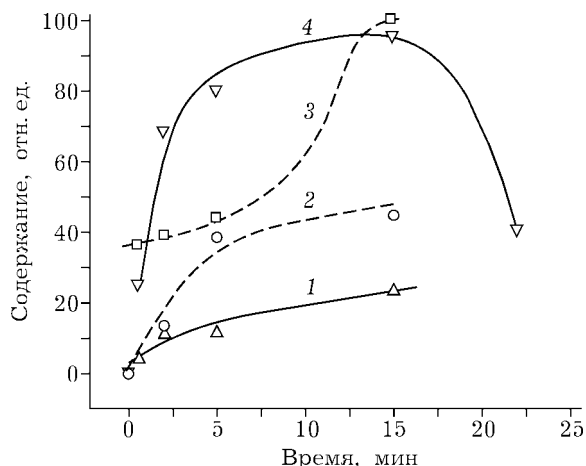


Рис. 6. Динамика накопления тетрагонального оксида циркония при механохимической активации аморфного гидроксида (2, 3) и моноклинного оксида (1, 4): 1, 2 – водная суспензия; 3, 4 – сухой порошок.

тью Т-форма образуется из сухого аморфного гидроксида. В водной среде скорость существенно замедляется, однако синтез идет селективно, практически без побочного образования М-формы. Важно отметить, что механохимический процесс кристаллизации характеризуется немонотонной зависимостью от величины нагрузки. Особенно показательна динамика накопления Т-формы из сухого гидроксида: после достижения определенного уровня механической нагрузки (более 5 мин) имеет место скачкообразный рост скорости – характерный признак механохимической реакции.

На рис. 7 приведены дифрактограммы, иллюстрирующие термическое поведение

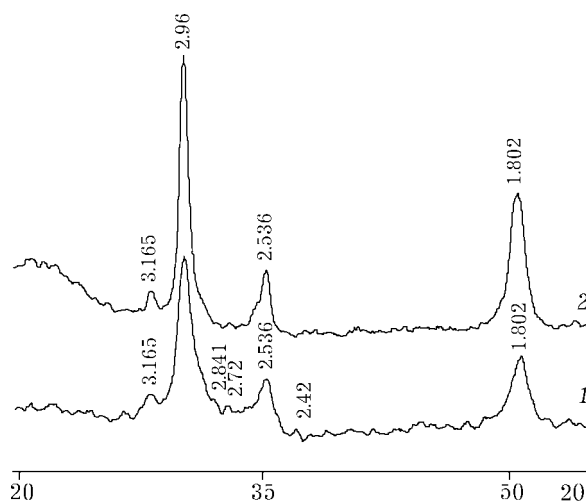


Рис. 7. Дифрактограммы продуктов прокаливания механоактивированного гидроксида при 320 (1) и 600 °С (2).

гидроксидного образца, предварительно подвергнутого кратковременной “влажной” механоактивации. Видно, что механоактивированный гидроксид, в отличие от неактивированного (см. рис. 1), термически кристаллизуется уже при 320 °С с образованием преимущественно Т-формы. При 600 °С степень окристаллизованности в Т-форму существенно возрастает. Содержание М-формы остается на уровне примеси, в то время как в случае гидроксида, не подвергнутого механообработке, при этой же температуре М-форма преобладала (см. рис. 1). Размер кристаллитов Т-формы увеличивается с температурой прокаливания от 13 до 22 нм. Присутствия других кристаллических веществ методом РФА не обнаружено.

Таким образом, активация аморфного гидроксида циркония в высокоэнергонапряженном механохимическом аппарате стимулирует быстрые реакции образования наноразмерного оксида тетрагональной модификации при низкой температуре. По-видимому, нет оснований полагать, что наблюдаемые механохимические реакции синтеза Т-формы вызваны термической активацией в результате локального разогрева до высокой температуры (выше 1172–1200 °С). При обработке суспензии, когда резко уменьшается вероятность локальных разогревов за счет рассеяния тепла жидкой фазой, Т-форма также образуется (хотя и с меньшей скоростью, чем в сухом порошке), но при этом синтез идет более селективно без образования М-формы. Из этого наблюдения следует, что если в принятых условиях термическая активация вносит вклад в развитие процессов механохимической кристаллизации, то она скорее приводит к моноклинной форме.

Многие авторы [7, 8] связывают формирование тетрагональной модификации оксида циркония при низкой температуре с переводом его в высокодисперсное состояние. Поверхностная энергия частиц Т-формы существенно меньше (770 эрг/см² [16]), чем частиц моноклинной (1130 эрг/см² [8]). По этой причине при малых размерах, т. е. большой удельной поверхности, М-форма становится энергетически менее выгодной в сравнении с Т-формой. По оценкам [7, 8], критический размер кристаллитов составляет 30 нм. В

механохимическом аппарате достижение малого размера обеспечивается интенсивным механическим диспергированием, размер кристаллитов в полученном тетрагональном оксиде составляет 9–16 нм, т. е. соответствует области, предпочтительной для тетрагональной формы. Благодаря интенсивному механическому воздействию синтез протекает с высокой скоростью в течение нескольких минут. Для сравнения отметим, что в работе [15] фазовый переход М-формы в Т-форму в шаровой мельнице наблюдали при меньшем размере кристаллитов (8–10 нм). При этом через 30 ч только 45 % моноклинного оксида превращалось в тетрагональный, полного превращения не достигалось даже через 50 ч. В вибрационной мельнице в наших опытах фазовое превращение не наблюдалось через 15 ч.

Сопоставление показывает, что при термической активации исходного и кратковременно механохимически обработанного гидроксида получались разные продукты: в первом случае образовывалась стабильная М-форма, а во втором легко получалась метастабильная Т-форма (уже при температуре 320 °С). Эта особенность в термическом поведении механоактивированного образца может быть связана с его дефектностью и/или с присутствием зародышей Т-формы, генерированных механообработкой. Нельзя исключить также влияния примесей от измельчающих шаров и барабана на механохимическую кристаллизацию, однако их роль, по-видимому, второстепенна. В цитированной выше работе [15] моноклинный оксид циркония обрабатывали в шаровой мельнице с барабанами и шарами, изготовленными из различных материалов – карбида вольфрама, корунда и стали. Фазовый переход наблюдался во всех трех аппаратах. Для более обоснованного заключения о влиянии этого фактора на механохимическую кристаллизацию необходим детальный анализ.

Переход М-формы в Т-форму сопровождается уменьшением молярного объема примерно на 7 %. Можно ожидать, что высокое давление в сочетании с повышенной температурой, которые развиваются в локальных областях твердого тела под действием мощного механического импульса, могут обуславливать термодинамическую вероятность об-

разования Т-формы. Согласно термодинамическим расчетам [17], для оксидной циркониевой системы выполняется линейное соотношение между приложенным внешним статическим давлением и температурой фазового перехода: $dT/dP = -0.032$ °С/бар. Из этого соотношения следует, что при давлении 2 ГПа, которое, согласно [12, 13], может достигаться в локальных участках твердого вещества в механохимическом аппарате, температура фазового перехода М ↔ Т должна снижаться на 640 °С, т. е. до уровня 535–565 °С. Возможность достижения такого температурного уровня при механоактивации установлена на многих примерах [12]. Экспериментальные данные о влиянии внешнего статического давления на фазовые равновесия показывают [18], что переход моноклинного ZrO_2 в плотную ромбическую модификацию (тоже метастабильную при нормальных условиях по отношению к моноклинной) происходит при давлении 2.0–2.5 ГПа и температуре 450 °С. При повышении давления до 3.0–3.5 ГПа температура снижается до 400 °С. Переход в Т-форму при 3.7 ГПа наблюдался при комнатной температуре [19].

Приведенные данные показывают, что формирование тетрагонального ZrO_2 в механохимическом аппарате под действием мощного механического импульса давления может быть обусловлено созданием в отдельных участках твердого вещества термодинамически благоприятных условий по температуре и давлению. Быстрое снятие импульса “закаливает” образовавшуюся Т-форму, неравновесную по отношению к нормальным условиям. При последующих импульсах процесс может распространяться на значительную часть объема твердого тела и далее на весь его объем. Накопление различного рода дефектов в оксидных частицах может значительно облегчать его протекание.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Активация аморфного гидроксида циркония в высокоэнергонапряженном механохимическом аппарате стимулирует быстрые реакции образования наноразмерного оксида

циркония тетрагональной модификации при низкой температуре. Его формирование может быть связано с диспергированием частиц, индуцированием дефектов, реализацией термодинамически благоприятных условий синтеза в механохимическом аппарате (высокое давление и температура в локальных участках).

Механохимический синтез отличается гибкостью: Т-форма оксида циркония может быть приготовлена как из аморфного гидроксида, так и из кристаллического оксида стабильной моноклинной модификации путем энантиотропного фазового перехода. Предварительная непродолжительная механообработка гидроксида дает также возможность снизить температуру последующей термической кристаллизации наноразмерной Т-формы.

Работа выполнена при поддержке Красноярского краевого фонда науки (грант 9F0112).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 В. Н. Davis, I. Wender, *Top. Catal.*, 10 (2000) 1.
- 2 G. D. Yadav, J. J. Nair, *Microporous and Mesoporous Materials*, 33 (1999) 1.
- 3 А. В. Иванов, Л. М. Кустов, *Рос. хим. журн.*, XLIV, 2 (2000) 21.
- 4 В. Н. Davis, R. A. Keogh, *Catal. Today*, 20 (1994) 219.
- 5 С. Morterra, G. Cerrato, L. Ferroni, L. Montanaro, *Mater. Chem. Phys.*, 37 (1994) 243.
- 6 P. D. L. Mercera, V. J. G. Ommen, E. B. M. Doesburgh, *J. Mater. Sci.*, 57 (1990) 127.
- 7 R. Gopalan, C.-H. Chang, Y. S. Lin, *Ibid.*, 30 (1995) 3075.
- 8 R. C. Garvie, *J. Phys. Chem.*, 69 (1965) 1238.
- 9 V. V. Boldyrev, *Mater. Sci. Forum*, 225–227 (1996) 511.
- 10 В. В. Болдырев, *Механохимический синтез неорганических веществ*, Наука, Новосибирск, 1991.
- 11 Т. Ф. Григорьева, В. В. Болдырев, *ДАН*, 340, 2 (1995) 195.
- 12 Е. Г. Аввакумов, *Механохимические методы активации химических процессов*, Наука, Новосибирск, 1986.
- 13 Г. Хайнике, *Трибохимия*, Мир, Москва, 1987.
- 14 Л. Г. Каракчиев, Е. Г. Аввакумов, О. Б. Винокурова и др., *Химия в интересах устойчивого развития*, 9 (2001) 1.
- 15 J. E. Bailey, D. Lewis, Z. M. Librant and L. J. Porter, *Trans. J. Brit. Ceram. Soc.*, 71 (1972) 25.
- 16 D. T. Livey and P. Murray, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 39 (1956) 363.
- 17 E. D. Whitney, *Ibid.*, 45 (1962) 612.
- 18 Л. М. Литягина, С. С. Кабалкина, Т. А. Пашкина, А. Я. Хозяинов, *Физика твердого тела*, 20 (1978) 3475.
- 19 G. L. Kulcinski, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 51 (1968) 582.