

УДК 54.057

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ Cr_2O_3 В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

А. Н. Бугров¹, О. В. Альмяшева^{1,2}

¹Институт высокомолекулярных соединений РАН

²Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет)

bugrov.an@mail.ru, almjasheva@mail.ru

PACS 61.46.Nk

Показано влияние химической предыстории гидроксида хрома на процессы дегидратации и кристаллизации в системе $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ в условиях термо- и гидротермальной обработки. Определены условия гидротермальной обработки, позволяющие получить нанокристаллы Cr_2O_3 .

Ключевые слова: наночастицы, нанопорошок, оксид хрома, гидротермальный синтез.

1. Введение

Оксид хрома Cr_2O_3 являясь огнеупорным материалом с высокой температурой плавления и стойкостью к окислению [1], широко применяется для получения керамики [2], служит носителем для катализаторов или входит в их состав, что дает возможность применять такие катализаторы вплоть до 1000°C , без заметного изменения состава [3].

В работе [4] отмечается, что использование в качестве исходного наноразмерного порошка Cr_2O_3 , позволяет получать материалы со значительно большей площадью поверхности, улучшенными механическими, структурно-прочностными и каталитическими свойствами.

В связи с этим представляет интерес изучение процессов формирования нанокристаллического оксида хрома и исследования его свойств.

Для синтеза наноразмерных материалов в настоящее время используется ряд методов [5–10], в том числе метод дегидратации гидроксидов металлов в гидротермальных условиях, позволяющий получать нанокристаллические слабоагломерированные оксидные материалы с достаточно узким распределением частиц по размерам [9, 10]. Вместе с тем, как можно заключить из анализа результатов работ [11, 12], существует некоторая несогласованность данных относительно условий дегидратации в системе $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ при повышенном давлении. Таким образом, уточнение Р-Т-диаграммы химических превращений в системе $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ и получение нанокристаллов оксида хрома является актуальной задачей.

2. Экспериментальная часть

В качестве исходных веществ, для гидротермальной обработки использовали гидроксид хрома, полученный различными методами: 1) осаждением из 0.3 М раствора хлорида (хч) хрома, 12 М раствором NH_4OH (осч); 2) осаждением из 0.3 М раствора нитрата (чда) хрома, 12 М раствором NH_4OH (осч). Осадок $\text{Cr}(\text{OH})_3$ промывали до нейтрального рН и отрицательной реакции на хлорид или нитрат ионы, затем сушили при температуре 75°C .

Дегидратацию гидроксида хрома в гидротермальных условиях проводили в широком диапазоне значений температуры ($T = 300\text{--}500^\circ\text{C}$), давления ($p = 0.1\text{--}50$ МПа) и продолжительности изотермической выдержки ($\tau = 1\text{--}24$ ч) по методике, описанной в [9]. В качестве гидротермальной среды использовалась дистиллированная вода.

Для определения элементного состава образцов использовали метод энергодисперсионного микрорентгеноспектрального анализа (микронзондовая приставка к сканирующему электронному микроскопу Oxford Link). Погрешность определения содержания элементов составляла в среднем ± 0.3 мас. %.

Фазовый состав полученных образцов определяли методом рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН-3М (CuK_α -излучение).

Размер частиц определяли в соответствии с рекомендациями работы [13] по уширению линий рентгеновской дифракции образцов с использованием формулы Шеррера и методом просвечивающей электронной микроскопии (микроскоп ЭМ-125 с $U_{\text{уск}}=75$ кВ).

Исследование влияния температурной обработки на фазовый состав и структуру наночастиц Cr_2O_3 проводили методом комплексного термического анализа, включающего дифференциально-сканирующую калориметрию, термогравиметрию, масс-спектрометрию, (синхронный термоанализатор STA 429 CD фирмы NETZSCH, совмещенный с масс-спектрометром QMS 403C), а также путем нагрева образца до заданной температуры со скоростью $10^\circ/\text{мин}$, быстрого охлаждения и дальнейшего рентгенофазового анализа.

Площадь удельной поверхности определяли методом тепловой десорбции азота.

3. Результаты и обсуждение

Результаты рентгенофазового анализа образцов, полученных осаждением гидроксида хрома из растворов хлорида и нитрата хрома, свидетельствуют, что в обоих случаях образцы являются рентгеноаморфными. Данные комплексного термического анализа (рис. 1) показывают, что при нагревании образца, полученного осаждением из раствора CrCl_3 , на кривой ДСК (рис. 1.1а) в диапазоне температур $75\text{--}500^\circ\text{C}$ наблюдается широкий эндотермический эффект сопровождающийся значительной потерей массы (рис. 1.1б, $\Delta m = 33\%$) и двумя накладывающимися пиками на кривой масс-спектрометрии (рис. 1.1в), соответствующими соединению с молекулярной массой 18, что, по-видимому, отвечает выделению воды. При этом, судя по результатам рентгенофазового анализа, образец остается рентгеноаморфным. Таким образом, при нагревании гидроксида хрома, полученного из раствора CrCl_3 в диапазоне температур $75\text{--}500^\circ\text{C}$ наблюдается протекание процесса дегидратации с образованием аморфного Cr_2O_3 . Причем, следует отметить, что удаление воды, по-видимому, происходит в два этапа: $\text{Cr}(\text{OH})_3 \xrightarrow{80\text{--}310^\circ\text{C}} \text{CrOOH} \xrightarrow{310\text{--}500^\circ\text{C}} \text{Cr}_2\text{O}_3$ (см. рис. 1.1).

Дальнейшее повышение температуры до 590°C приводит к появлению на термограмме интенсивного экзотермического эффекта сопровождающегося достаточно резкой, однако не значительной ($\Delta m = 0.43\%$) потерей массы (рис. 1.1б) и фиксацией на кривой масс-спектрометрии (рис. 1.1в) пиков соответствующих выделению воды и следового количества соединения с молярной массой 32, возможно кислорода. По-видимому, удаление из оксида хрома воды и кислорода инициировано процессом кристаллизации Cr_2O_3 .

При нагревании образца, полученного осаждением из $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$, характер кривой ДСК сохраняется (рис. 1.2а). В диапазоне температур соответствующих эндотермическому эффекту на кривых потери массы и масс-спектрометрии фиксируются накладывающиеся пики, отвечающие удалению воды: $\text{Cr}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{CrOOH}$ — до 250°C и $\text{CrOOH} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3$ — $250\text{--}400^\circ\text{C}$, а также пики, по-видимому, соответствующие выделению примесных ионов, вошедших в структуру в ходе осаждения $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Следует отметить, что температурный

диапазон протекания первого процесса, т.е. дегидратации гидроксида хрома, полученного осаждением из нитрата хрома, совпадает с температурным диапазоном протекания процесса дегидратации в случае нагревания $\text{Cr}(\text{OH})_3$, полученного осаждением из раствора хлорида хрома. Тогда как температура начала второго этапа дегидратации ($\text{CrOOH} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3$) значительно ниже ($200\text{--}400^\circ\text{C}$), по сравнению с образцом, полученным из хлорида хрома ($350\text{--}500^\circ\text{C}$).

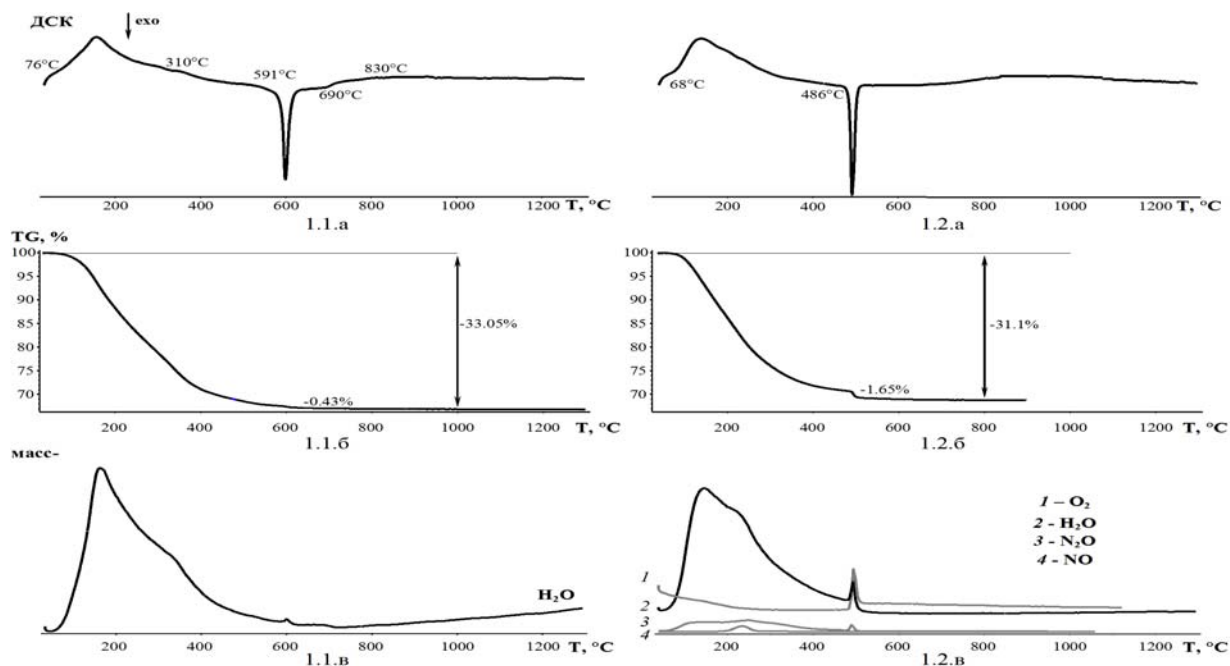


РИС. 1. Результаты комплексного термического анализа $\text{Cr}(\text{OH})_3$, полученного осаждением из растворов CrCl_3 (1) и $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ (2): а — дифференциальная сканирующая калориметрия; б — термогравиметрический анализ; в — масс-спектрометрический анализ газовой фазы при нагревании $\text{Cr}(\text{OH})_3$.

Интенсивный экзотермический эффект также смещается в область более низких температур примерно на 110°C (490°C). Экзотермический эффект в данном случае сопровождается более ярко выраженной степенью потери массы $\Delta m = 1.65\%$, по сравнению с гидроксидом хрома, полученным из раствора CrCl_3 . На кривой масс-спектрометрии, данный эффект сопровождают пики соответствующие выделению воды, кислорода, оксидов азота I и II (рис. 1.2в).

Появление в масс-спектре обоих образцов линий, отвечающих выделению кислорода, может быть вызвано процессами восстановления Cr^{6+} , находящегося в поверхностном слое, инициированными кристаллизацией Cr_2O_3 .

Смещение тепловых эффектов на кривой ДСК в более высокотемпературную область в случае $\text{Cr}(\text{OH})_3$, полученного из раствора CrCl_3 , по-видимому, можно объяснить наличием в его структуре ионов хлора, которые вероятно стабилизируют CrOOH , замещая часть OH^- -групп ($\text{CrO}(\text{OH})_{1-x}\text{Cl}_x$).

Гидроксид хрома, полученный осаждением из раствора хлорида хрома, подвергался гидротермальной обработке при температуре $450\text{--}500^\circ\text{C}$, давлении $30\text{--}50$ МПа и продолжительности изотермической выдержки от 0.5 до 4 часов. На основании результатов РФА можно заключить, что в случае гидротермальной обработки, также как и при термообработке на воздухе процесс образования нанокристаллов оксида хрома протекает в две

стадии. При температуре 450°C и изотермической выдержки от 1 до 3 час на рентгеновской дифрактограмме фиксируются рефлексы соответствующие оксигидроксиду хрома (рис. 2, кривые 2–5), через 3.5 часа появляются пики, отвечающие следовому количеству оксида хрома, а выдержка в течение 4 часов приводит к образованию в качестве кристаллической модификации только оксида хрома (рис. 2, кривая 7). Однако, фиксируемое на кривой 7 в области малых углов гало, как правило, соответствующее наличию вещества в аморфном состоянии и анализ данных электронной микроскопии (рис. 3а), по-видимому, свидетельствуют о том, что в указанных условиях после дегидратации CrOOH кристаллизуется лишь незначительная часть Cr_2O_3 . Следует отметить, что согласно диаграмме фазовых превращений $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$, представленной в [15], формирование кристаллического оксида хрома начинается при более высокой температуре — 500°C , а при повышении давления до 50МПа, температура дегидратации CrOOH повышается до 600°C .

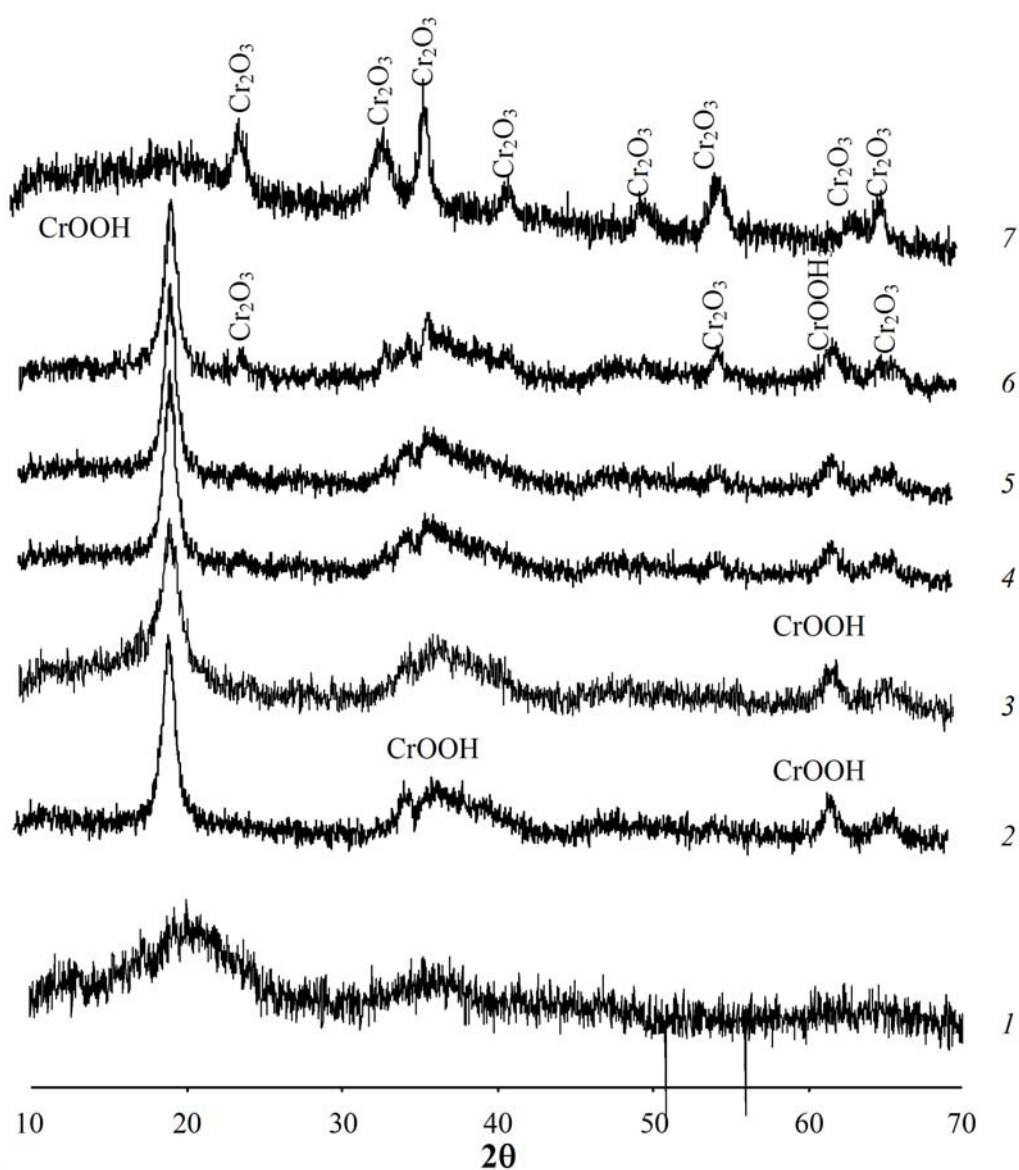


РИС. 2. Рентгеновские дифрактограммы образцов, полученных в ходе гидротермальной обработки $\text{Cr}(\text{OH})_3$ при температуре 450°C в течение: 1 — 0.5 ч; 2 — 1 ч; 3 — 1.5 ч; 4 — 2 ч; 5 — 3 ч; 6 — 3.5 ч; 7 — 4 ч.

Повышение температуры гидротермальной обработки до 500°C при изотермической выдержке в течение 3 ч приводит к образованию нанокристаллического оксида хрома (рис. 4, кривая 2). Наночастицы имеют форму сплюснутого эллипса со средним размером около 35 нм (рис. 3б). Следует отметить, что размер ОКР полученных наночастиц, рассчитанный на основании анализа уширения рентгеновских максимумов, составляет 30 нм и в пределах погрешности совпадает с данными электронной микроскопии (рис. 3).

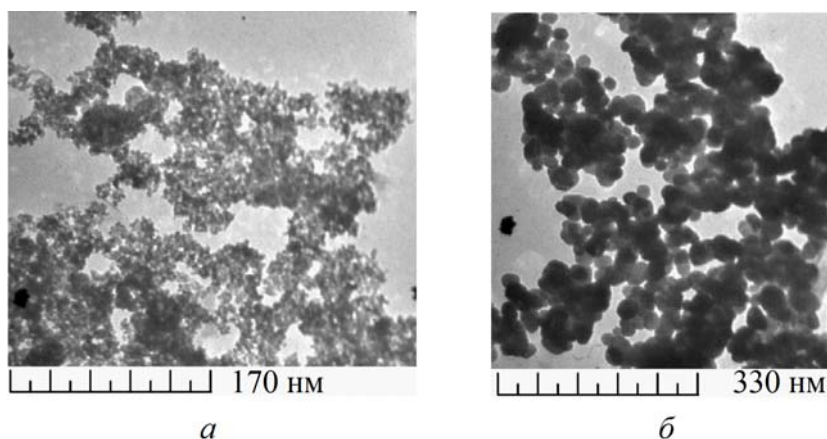


Рис. 3. Микрофотографии Cr_2O_3 после гидротермальной обработки при температуре 400°C (а) и 500°C (б) в течение 4 и 3 часов соответственно.

Исследование влияния давления на процесс кристаллизации Cr_2O_3 в гидротермальных условиях проводилось при температуре обработки 500°C и продолжительности изотермической выдержки 3 часа. Рентгеновские дифрактограммы образцов прошедших обработку при давлении 0.1 МПа (термообработка при атмосферном давлении), 10 МПа и 50 МПа представлены на рис. 4. Анализ результатов представленных на рис. 4 свидетельствует о том, что фазовый состав конечного продукта в большой степени зависит от давления гидротермальной обработки.

Так термообработка гидроксида хрома при атмосферном давлении приводит к образованию исключительно кристаллического Cr_2O_3 с размером частиц около 40 нм. При увеличении давления до 10 МПа фазовый состав продуктов реакции не изменяется, на рентгеновской дифрактограмме фиксируются пики отвечающие оксиду хрома, однако размер ОКР заметно уменьшается до 20 нм. В случае гидротермальной обработки $\text{Cr}(\text{OH})_3$ при давлении 50 МПа на рентгеновских дифрактограммах наряду с максимумами Cr_2O_3 наблюдается появление пиков соответствующих оксигидроксида хрома (рис. 4). Причем размер ОКР как Cr_2O_3 , так и CrOOH несколько выше, чем в случае гидротермальной обработки при меньшем давлении и составляет 47 нм (Cr_2O_3), 20 нм (CrOOH).

В случае дегидратации гидроксида хрома, полученного осаждением из раствора $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$, скорость процесса дегидратации и средний размер образующихся частиц Cr_2O_3 значительно выше, чем при дегидратации $\text{Cr}(\text{OH})_3$, полученного осаждением из раствора CrCl_3 . Это, по-видимому, вызвано тем, что при гидротермальной обработке данного образца в гидротермальный раствор переходят ионы NO_3^- в значительной степени изменяя pH раствора и ускоряя процессы перекристаллизации, приводящие к росту частиц оксида хрома.

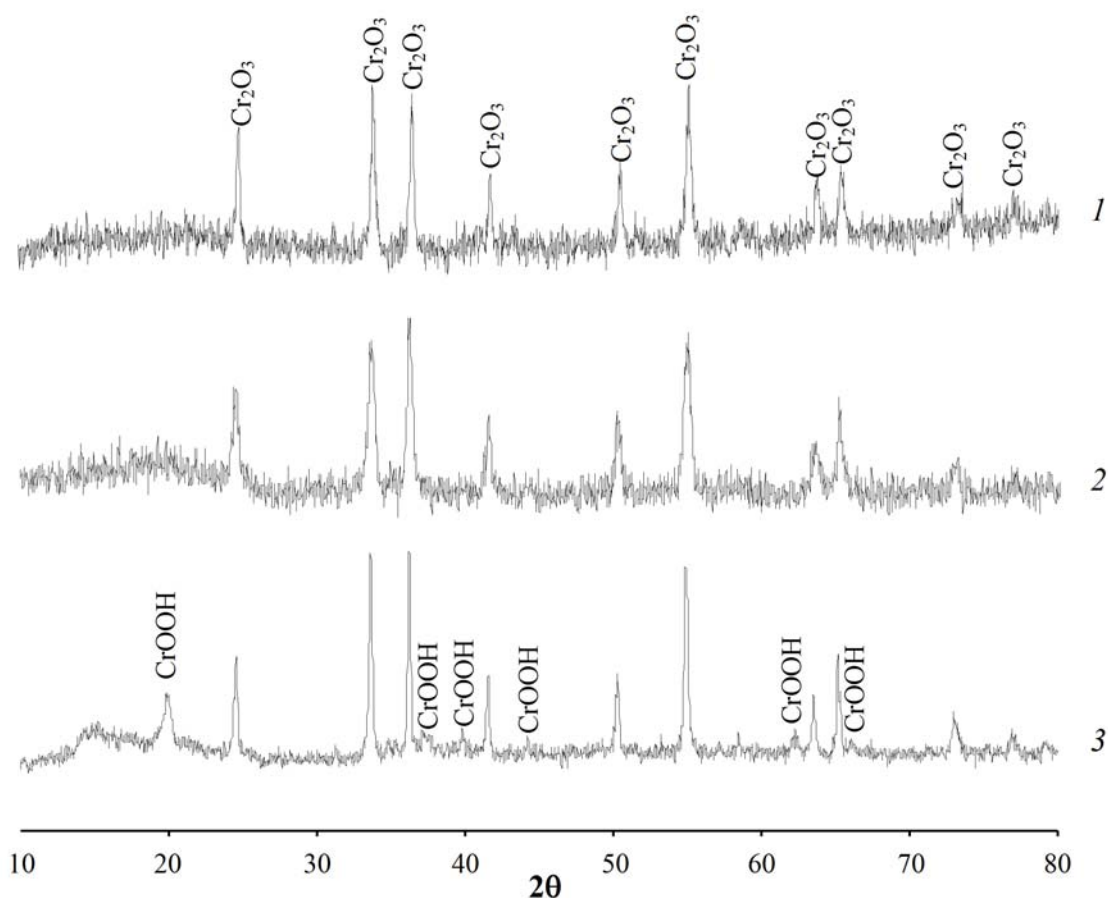


РИС. 4. Рентгеновские дифрактограммы Cr_2O_3 , полученного в ходе обработки гидроксида хрома при температуре 500°C , времени изотермической выдержки 3 ч, и давлении: 1 — 1 атм; 2 — 100 атм; 3 — 500 атм.

4. Заключение

Таким образом, показано влияние химической предыстории гидроксида хрома на процессы дегидратации и кристаллизации в системе $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ в условиях термо- и гидротермальной обработки. Определены условия образования Cr_2O_3 в ходе гидротермальной обработки. Показано, что образование нанокристаллического Cr_2O_3 в гидротермальных условиях наблюдается при более низкой температуре, чем указано в работе [14].

Авторы выражают искреннюю благодарность В. В. Гусарову за помощь в обсуждении и трактовке результатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (Федеральная целевая программа «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы», ГК №. 16.516.11.6082) и Российского фонда фундаментальных исследований (грант №. 10-08-00267).

Литература

- [1] Ocana M. Nanosized Cr_2O_3 hydrate spherical particles prepared by the urea method // J. European Ceram. Soc. — 2001. — V. 21. — P. 931–939.

- [2] Li T., Brook R. J., Derby B. Fabrication of reaction-bonded Cr₂O₃ ceramics // J. European Ceram. Soc. — 1999. — V. 19. — P. 1651–1664.
- [3] Стайлз Э.Б. Носители и нанесенные катализаторы. Теория и практика. — М.: Химия, 1991. — 232 с.
- [4] Роде Т.В. Кислородные соединения хрома и хромовые катализаторы. — М.: Изд-во АН СССР, 1962. — 278 с.
- [5] Lima M.D., Bonadimann R., de Andrade M.J., Toniolo J.C., Bergmann C.P. Nanocrystalline Cr₂O₃ and amorphous CrO₃ produced by solution combustion synthesis // J. European Ceram. Soc.. — 2006. — V. 26. — P. 1213–1220.
- [6] Tsuzuki T., McCormick P.G. Synthesis of Cr₂O₃ nanoparticles by mechanochemical processing // Acta Materialia. — 2000. — V. 48. — P. 2795–2801.
- [7] Kim D.-W., Shin S.-I., Lee J.-D., Oh S.-G. Preparation of chromia nanoparticles by precipitation–gelation reaction // Materials Letters. — 2004. — V. 58. — P. 1894–1898.
- [8] Pei Z., Zhang Y. A novel method to prepare Cr₂O₃ nanoparticles // Materials Letters. — 2008. — V. 62. — P. 504–506.
- [9] Пожидаева О.В., Корыткова Э.Н., Романов Д.П., Гусаров В.В. Формирование нанокристаллов диоксида циркония в гидротермальных средах различного химического состава // Журн. общей химии. — 2002. — Т. 72, № 6. — С. 910–914.
- [10] Альмяшева О.В., Гусаров В.В. Образование наночастиц и аморфного оксида алюминия в системе ZrO₂-Al₂O₃-H₂O в гидротермальных условиях // Журн. неорганической химии. — 2007. — Т. 52, № 8. — С. 1194–1196.
- [11] Shafer M.W., Rustum R. Verbindungsbildung und phasengleichgewicht in den systemen Cr₂O₃-H₂O, Sc₂O₃-H₂O und Ti₂O₃-H₂O // Z. Anorg. Allg. Chem. — 1954. — V. 276. — P. 275–288.
- [12] Laubengayer A.W., McCune H.W. New crystalline phases in the system chromium (III) oxide-water // Depart. Chem. Cornell University. — 1951. — V. 74. — P. 2362–2364.
- [13] Альмяшева О.В., Федоров Б.А., Смирнов А.В., Гусаров В.В. Размер, морфология и структура частиц нанопорошка диоксида циркония, полученного в гидротермальных условиях // Наносистемы: физика, химия, математика. — 2010. — Т. 1, № 1. — С. 26–37.
- [14] Торопов Н.А., Барзаковский В.П., Лапин В.В., Курцева Н.Н. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. — Л.: Наука, 1965. — Вып. 1. — 546 с.