

ОСОБЕННОСТИ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ ZrO_2-TiO_2 В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

А. К. Василевская, О. В. Альмяшева

Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), Санкт-Петербург, Россия

a.k.vasilevskaya@gmail.com, almjasheva@mail.ru

PACS 61.46.-w

Исследовано влияние химической предыстории исходных реагентов на протекание химических реакций в системе ZrO_2-TiO_2 в гидротермальных условиях. Показано, что формирование фазы $(Zr,Ti)_2O_4$ с флюоритоподобной структурой возможно при температуре 240 °С, причем определяющим является процесс зародышеобразования на стадии соосаждения гидроксидов.

Ключевые слова: наночастицы, нанокompозиты, фазовые равновесия, структурные превращения, ZrO_2 , TiO_2 , гидротермальный синтез.

1. Введение

В последнее время нанокристаллические порошки оксидов переходных металлов становятся все более привлекательными для исследователей вследствие перспективности их применения в катализе, мембранах с селективной проницаемостью, сенсорных датчиках, миниатюризированных электронных и магнитных устройствах [1, 2]. Способы получения подобных материалов можно разделить на несколько групп: осаждение из растворов солей, золь-гель метод, гидротермальный синтез, осаждение из газовой фазы, плазмохимический метод и другие [1–5]. При этом физико-химические свойства образующихся продуктов существенно зависят от многих факторов: тип процесса, состав, структура, размеры и морфология исходных веществ, их концентрация, порядок и скорость смешения компонентов, рН-среды, температура, давление продолжительность синтеза и т.д. Немаловажным фактором, влияющим на конечные свойства системы является взаимное влияние компонентов друг на друга, так, например, в работах в [6, 7] обнаружено, что при гидротермальной обработке композиций в системе $ZrO_2-Al_2O_3-H_2O$, полученных осаждением гидроксида одного из компонентов на оксидные наночастицы другого существует возможность образования термически устойчивого аморфного оксида алюминия. Такое необычное для Al_2O_3 поведение, авторы объясняют наличием пространственных затруднений в виде наночастиц ZrO_2 , препятствующих кристаллизации оксида алюминия.

Диоксиды циркония и титана ZrO_2 , TiO_2 являются веществами способными к обратимым и необратимым полиморфным превращениям. Диоксид циркония при атмосферном давлении может кристаллизоваться в трех модификациях: моноклинной ($m-ZrO_2$), тетрагональной ($t-ZrO_2$) и кубической ($c-ZrO_2$). При комнатной температуре стабильной является моноклинная модификация, которая с повышением температуры обратимо переходит сначала в тетрагональную, а затем в кубическую. Экспериментально установлена возможность метастабильного существования при комнатной температуре высокотемпературных модификаций $t,c-ZrO_2$, особенно характерная для нанокристаллического диоксида циркония [8, 9]. Оксид титана в природе встречается в четырех полиморфных модификациях:

брукита, относящегося к орторомбической сингонии, анатаза и рутила, относящихся к тетрагональной сингонии и TiO_2 , относящегося к моноклинной сингонии [10]. Считается, что для TiO_2 термодинамически стабильной является только модификация рутила [10]. Также экспериментально установлено, что с уменьшением размера частиц наблюдается обратное изменение относительной стабильности полиморфных модификаций [3].

Фазообразование в системе $\text{ZrO}_2\text{—TiO}_2$ изучалось в ряде работ [1, 2, 11–14], но подробно описана лишь высокотемпературная область фазовой диаграммы, как правило, выше 1000–1200 °С. Исследований поведения данной системы в низкотемпературной области, а так же учитывающих размер частиц компонентов крайне мало. Вместе с тем, для создания новых материалов в том числе, на основе композиций $\text{ZrO}_2\text{—TiO}_2$, могут быть перспективны наноразмерные композиции реакционная активность, поведение, строение и свойства которых определяется в большой степени размерами составляющих их частиц [15].

Таким образом, целью настоящей работы является определение влияния химической предыстории прекурсоров и взаимного влияния компонентов на закономерности образования и полиморфные превращения в наноразмерной композиции на основе системы $\text{ZrO}_2\text{—TiO}_2$, полученной в условиях гидротермальной и термообработки.

2. Экспериментальная часть

В качестве исходных использовались композиции полученные методом осаждения гидроксидов циркония и титана из растворов солей ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (чда), TiCl_4 (хч)) 12М раствором NH_4OH (осч). Осаждение проводилось двумя путями. В первом случае осаждение $\text{ZrO}(\text{OH})_2$ осуществлялось в суспензии предварительно синтезированных частиц $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (образец №1), во втором — образец №2 — осуществлялось совместное осаждение гидроксидов циркониила и титана из смеси растворов соответствующих солей, причем концентрация раствора TiCl_4 вирировалась от концентрированного раствора — образец №2а, до раствора с концентрацией 0,445 моль/л (разбавленный раствор) — образец №2б. Концентрация раствора оксихлорида циркония оставалась постоянной и составляла 0,5 моль/л.

Полученные композиции подвергали гидротермальной обработке в автоклавах с фторопластовым вкладышем объемом 16 см³ при температуре 200 и 240 °С. Значение давления соответствовало 70 МПа. В качестве гидротермальной среды использовалась дистиллированная вода. Продолжительность изотермической выдержки варьировалась от 2 до 24 ч. По окончании изотермической выдержки и полного остывания автоклавов образцы извлекались и просушивались при 100 °С.

Термообработка исходных композиций проводилась в корундовых тиглях в муфельной печи при температуре 1100 °С. Скорость нагрева составляла 10 °С/мин. Продолжительность изотермической выдержки варьировалась от 2 до 6 ч.

Микроструктуру и элементный состав образцов определяли методами сканирующей электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа на сканирующем электронном микроскопе FEI Company Quanta 200 с приставкой рентгеновского микроанализа EDAX с беззотным охлаждением GENESIS XM 2 60 — Imaging SEM with APOLLO 10.

При проведении рентгенофазового анализа использовали метод порошка. Съемку рентгеновских дифрактограмм проводили на дифрактометре Shimadzu XRD-700 с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения ($\lambda_{\text{CuK}\alpha}=0,54056$ нм) в диапазоне углов 2θ 15–70 градусов. Для идентификации фаз полученные рентгеновские дифрактограммы сравнивали с данными картотеки ICDD. Размер областей когерентного рассеяния определяли по уширению линий рентгеновской дифракции с использованием формулы Шеррера.

3. Результаты и их обсуждение

По данным элементного анализа соотношение компонентов в образце №1 близко к эквимольному с небольшим избытком TiO_2 и в пересчете на оксиды составляет $ZrO_2:TiO_2 = (44,7 \pm 0,7):(55,3 \pm 0,2)$.

В ходе гидротермальной обработки данной композиции при температуре $200\text{ }^\circ\text{C}$ в течение двух часов на дифрактограмме фиксируются рентгеновские максимумы, отвечающие TiO_2 со структурой анатаза и размером ОКР 10 нм, и аморфное гало в области 100% пиков, отвечающих диоксиду циркония моноклинной, кубической и тетрагональной модификаций. При увеличении продолжительности обработки до 4 ч на дифрактограмме на фоне аморфного гало появляется 100%-ый пик, соответствующий тетрагональной и кубической (флюоритоподобной) модификации диоксида циркония ($t,c-ZrO_2$), а после 6 ч гидротермальной обработки фиксируется и $m-ZrO_2$. Образование фазы на основе упорядоченных двойных оксидов $(Zr,Ti)_2O_4$ не наблюдается (рис. 1, кривые 1–3). При увеличении температуры гидротермальной обработки до $230\text{ }^\circ\text{C}$ кристаллизация всех перечисленных выше фаз происходит уже после двух часов изотермической выдержки (рис. 1, кривая 4), причем дальнейшее увеличение продолжительности гидротермальной обработки до 8 ч практически не сказывается ни на размере ОКР полученных оксидов, ни на соотношении $t,c-ZrO_2$ и $m-ZrO_2$. Термообработка образца серии №1 на воздухе при температуре $1100\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 100 мин приводит к образованию $m-ZrO_2$ и рутильной формы TiO_2 (рис. 1, кривая 5), а при увеличении продолжительности изотермической выдержки до 160 мин на дифрактограмме фиксируется максимум, отвечающий следовому количеству соединения $(Zr,Ti)_2O_4$ (рис. 1, кривая 6). По-видимому, в случае образцов серии №1, в связи с тем, что в качестве прекурсора использовался предварительно полученный $TiO_2 \cdot nH_2O$, реагенты оказываются пространственно разделены и слабо влияют на процессы дегидратации и кристаллизации друг друга. Следует отметить, что подобное влияние степени пространственного сопряжения компонентов на ход химических реакций и фазовых превращений наблюдалось и для случая взаимодействия других оксидов [16–19].

Анализ элементного состава образцов, полученных соосаждением из смеси растворов соответствующих солей свидетельствует, что в образце №2а (концентрированный раствор $TiCl_4$) соотношение элементов в пересчете на оксиды близко к эквимольному и составляет $ZrO_2:TiO_2 = (54,6 \pm 0,6):(45,4 \pm 0,6)$, а в образце №2б (разбавленный раствор $TiCl_4$) — $ZrO_2:TiO_2 = (77,4 \pm 0,8):(22,6 \pm 0,6)$. Оба исходных образца являлись рентгеноаморфными.

Согласно анализу рентгеновских дифрактограмм образцов, относящихся к серии №2, гидротермальная обработка при температуре $240\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 4 ч (рис. 2) в случае соотношения оксидов близкого к эквимольному (образец №2а) приводит к кристаллизации только TiO_2 в модификации анатаза, а ZrO_2 остается в рентгеноаморфном состоянии (рис. 2, кривая 1), в случае же соотношения оксидов $ZrO_2:TiO_2 = 3,5:1$ на рентгенограмме вообще не фиксируются пики кристаллических модификаций, т.е. образец остается полностью рентгеноаморфным (рис. 2, кривая 3), тогда как в соответствии с результатами работ [9, 20, 21] гидротермальная обработка индивидуальных гидроксидов титана и циркония в указанных условиях приводит к полной дегидратации и кристаллизации соответствующих оксидов. Такое поведение системы, вероятно, связано с тем, что в данном случае процессом, определяющим формирование продуктов химических реакций является зародышеобразование, которое, по-видимому, сдерживается отсутствием зародышеобразующих комплексов. Подтверждением данного заключения могут быть результаты работ, посвященных исследованию механизма формирования наночастиц диоксида циркония

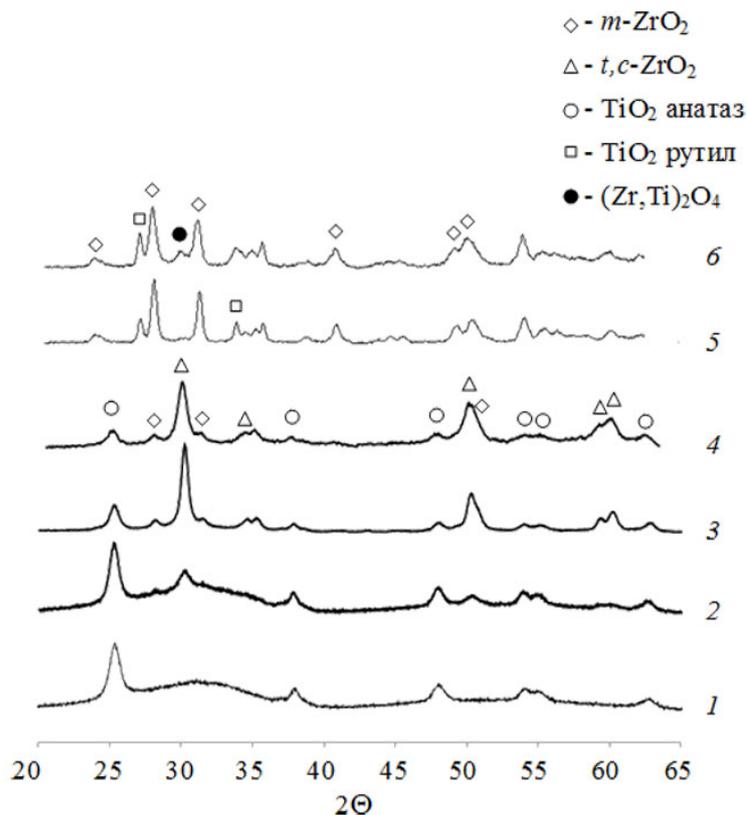


РИС. 1. Рентгеновские дифрактограммы образцов серии №1 (осаждение $Zr(OH)_4$ на частицы $TiO_2 \cdot nH_2O$). 1–3 — образцы получены гидротермальной обработкой исходной композиции при температуре $200\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2, 4 и 6 ч, соответственно; 4 — образец получен гидротермальной обработкой исходной композиции при температуре $230\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2 ч; 5, 6 — образцы получены термической обработкой исходной композиции при температуре $1100\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 100 и 160 мин

в гидротермальных условиях [22, 23], в которых было показано, что на стадии осаждения формируется гидроксокомплекс $[Zr(OH)_2 \cdot 4H_2O]_4^{8+}(OH)_8^-$, имеющий структуру, близкую к структуре $t,c\text{-}ZrO_2$, и являющийся зародышеобразующим центром для дальнейшего формирования наночастиц диоксида циркония. Отмечалось, что варьируя химический состав раствора-осадителя или химический состав гидротермальных растворов можно либо стабилизировать, либо разрушить структуру гидроксокомплекса и тем самым управлять структурой получаемых наночастиц ZrO_2 . В данном случае формирование твердого раствора на основе $t,c\text{-}ZrO_2$ (или как отмечается в работах [14] соединения переменного состава $(Zr,Ti)_2O_4$ с упорядоченной структурой флюорита) происходит как раз на стадии формирования гидроксокомплекса. Причем, следует отметить, что предел растворимости оксида титана в структуре $[Zr(OH)_2 \cdot 4H_2O]_4^{8+}(OH)_8^-$ несколько выше 23 мол.%, но значительно ниже 45 мол.%. Это объясняет появление при гидротермальной обработке композиции с содержанием TiO_2 45 мол.% наряду с аморфным гало в области существования 100 % пиков $t,c\text{-}ZrO_2$ и $(Zr,Ti)_2O_4$ рентгеновских максимумов анатазной модификации TiO_2 (рис. 2, кривая 1), кристаллизующейся при обычных для процесса формирования анатаза параметрах

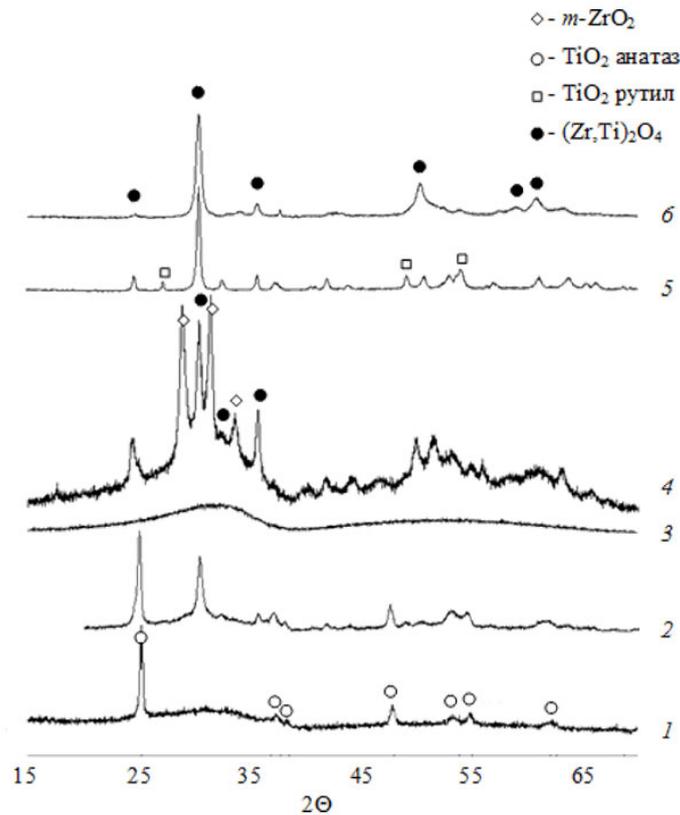


РИС. 2. Рентгеновские дифрактограммы образцов серии №2 после гидротермальной и термической обработки. 1, 2 — образцы получены гидротермальной обработкой композиции №2а ($ZrO_2-TiO_2 \approx 1:1$) при температуре $240^\circ C$ в течение 4 и 24 ч; 3, 4 — образцы получены гидротермальной обработкой композиции №2б ($ZrO_2-TiO_2 \approx 3,5:1$) при температуре $240^\circ C$ в течение 4 и 24 ч; 5 — образец полученный термической обработкой на воздухе композиции №2а ($ZrO_2-TiO_2 \approx 1:1$) при температуре $1100^\circ C$ в течение 2 ч; 6 — образец полученный термической обработкой на воздухе композиции №2б ($ZrO_2-TiO_2 \approx 3,5:1$) при температуре $1100^\circ C$ в течение 2 ч

гидротермальной обработки [20]. При увеличении продолжительности изотермической выдержки до 24 ч в случае гидротермальной обработки образца 2а помимо рефлексов, относящихся к оксиду титана в виде анатаза, появляются рентгеновские максимумы характерные как для $t,c-ZrO_2$, так и для $(Zr,Ti)_2O_4$ (рис. 3, кривая 2).

В случае содержания в системе 23 мол% оксида титана, по-видимому, он весь входит в структуру гидрокомплекса, о чем свидетельствует присутствие на рентгеновской дифрактограмме образца прошедшего гидротермальную обработку при температуре $240^\circ C$ в течение 2 ч лишь аморфного гало в области 100% пиков $t,c-ZrO_2$ и $(Zr,Ti)_2O_4$ (рис. 2, кривая 3). Увеличение продолжительности изотермической выдержки приводит к фиксации на рентгеновских дифрактограммах пиков отвечающих титанату циркония $(Zr,Ti)_2O_4$ и кристаллизации $m-ZrO_2$ (рис. 2, кривая 4), что согласуется с диаграммой фазовых равновесий в системе ZrO_2-TiO_2 [14] и свидетельствует о том, что в случае использования процесса соосаждения с последующей гидротермальной обработкой состояние равновесия достигается значительно быстрее, нежели в случае твердофазного синтеза.

При термической обработке образцов серии №2 на воздухе при 1100 °С в течение 2 ч наблюдается образование флюоритоподобного $(\text{Zr,Ti})_2\text{O}_4$ (рис. 2, кривые 5, 6). Причем в случае образца с соотношением оксидов близким к эквимольному (образец №2а) кроме пиков, отвечающих $(\text{Zr,Ti})_2\text{O}_4$, фиксируются максимумы TiO_2 в рутильной модификации, что соответствует равновесному состоянию и совпадает с данными фазовой диаграммы [14]. В случае значительного избытка диоксида циркония (образец №2б) состояние соответствующее равновесному, т.е. наличие, помимо пиков фазы на основе $(\text{Zr,Ti})_2\text{O}_4$, пиков $m\text{-ZrO}_2$ наблюдается лишь после 6 ч изотермической выдержки.

4. Заключение

Полученные данные показывают, что процесс зародышеобразования лимитирует химические превращения в низкотемпературной области в исследуемой системе. Т.е. к формированию соединения переменного состава $(\text{Zr,Ti})_2\text{O}_4$ со структурой флюорита при низких температурах приводит образование на стадии осаждения гидроксокомплекса $[\text{Zr}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]_4^{8+}(\text{OH})_8^-$ в структуре которого растворены ионы Ti^{4+} . Причем предельное замещение ионов Zr^{4+} на ионы Ti^{4+} в аморфном гидроксокомплексе значительно ниже 45 мол%.

Таким образом, полученные в работе результаты подтверждают перспективность подхода к управлению твердофазными химическими превращениями и фазовыми трансформациями в наноструктурированных системах, базирующегося на формировании предзародышевых кластеров с заданным строением (см., например, работы [18, 22]).

Авторы выражают благодарность В. В. Гусарову за помощь в 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 № 16.516.11.6073)) и Российского фонда фундаментальных исследований (грант 11-08-90461-Укр_ф_а).

Литература

- [1] Bae D-S., Han K-S., Choi S-H. Fabrication and microstructure of $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ composite membranes // J.Mat.Sci.Lett. — 1997. — V. 16, No. 8. — P. 658–660.
- [2] Wang C. L., Lee H. Y., Azough F., Freer R. The microstructure and microwave dielectric properties of zirconium titanate ceramics in the solid solution system $\text{ZrTiO}_4\text{-Zr}_5\text{Ti}_7\text{O}_{24}$ // J.Mat.Sci. — 1997. — V. 32, No. 7. — P. 1693–1701.
- [3] Carp O., Huisman C.L., Reller A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide // Prog. Solid State Chem. — 2004. — V. 32. — P. 33–177.
- [4] Мескин П.Е., Баранчиков А.Е. И др. Синтез высокодисперсных оксидных порошков в гидротермальных условиях при одновременном ультразвуковом воздействии // Неорган. матер. — 2004. Т. 40, № 10. — С. 1208–1215.
- [5] Yongfa Zhu, Li Zhang, Chong Gao, Lili Cao The synthesis of nanosized TiO_2 powder using a sol-gel method with TiCl_4 as a precursor // J. Mat. Sci. — 2000. — V. 35. — P. 4049–4054.
- [6] Альмяшева О.В., Гусаров В.В. Зародышеобразование в средах с распределенными в них наночастицами другой фазы // ДАН. — 2009. — Т. 424, № 5. — С. 641–643.
- [7] Альмяшева О.В., Гусаров В.В. Образование наночастиц и аморфного оксида алюминия в системе $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ в гидротермальных условиях // Журн. неорган. химии. — 2007. — Т. 52, № 8. — С. 1194–1196.
- [8] Шариков Ф.Ю., Альмяшева О.В., Гусаров В.В. Термический анализ процесса образования наночастиц ZrO_2 в гидротермальных условиях // Журн. неорган. химии. — 2006. — Т. 51, № 10. — С. 1538–1543.
- [9] Пожидаева О.В., Корыткова Э.Н., Дроздова И.А., Гусаров В.В. Влияние условий гидротермального синтеза на фазовое состояние и размер частиц ультрадисперсного диоксида циркония // Журн. общей химии. — 1999. — Т. 69, № 8. — С. 1265–1269.

- [10] Хазин Л. Г. Двуокись титана — Л.: Химия, 1970. — 176 с.
- [11] Coughanour, L.W., Roth, R.S., DeProse, V.A. Phase equilibrium relations in the systems lime-titania and zirconia-titania // J. Res. Natl. Bur. Standards. — 1954. — V. 52, No. 1. — P. 37–42.
- [12] Noguchi, T., Mizuno, M. Phase changes in solids measured in a solar furnace O_2-TiO_2 system // Sol. Energy. — 1967. — V. 11, No. 1. — P. 56–61.
- [13] McHale, A.E., Roth, R.S. Low-temperature phase relationships in the system ZrO_2-TiO_2 // J. Am. Ceram. Soc. — 1986. — V. 69, No. 11. — P. 827–832.
- [14] Troitzsch, U., Christy, A.G., Ellis, D.J. The crystal structure of disordered $(Zr,Ti)O_2$ solid solution including srilankite: evolution towards tetragonal ZrO_2 with increasing // Zr. Phys. Chem. Miner. — 2005. — V. 32, No. 7. — P. 504–514.
- [15] Андриевский Р.А., Рагуля А.В. Наноструктурные материалы — М.: Изд. центр «Академия», 2005. — 192 с.
- [16] Альмяшева О.В., Гусаров В.В. Влияние нанокристаллов ZrO_2 на стабилизацию аморфного состояния оксидов алюминия и кремния в системах $ZrO_2-Al_2O_3$, ZrO_2-SiO_2 // Физика и химия стекла. — 2006. — Т. 32, № 2. — С. 224–229.
- [17] Трисветов А.А., Ишутина Ж.Н., Гусаров В.В. Малков А.А., Малыгин А.А. Совместное влияния компонентов на твердофазные химические реакции в системе $Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$ // Журн. общей химии. — 1997. — Т. 67, № 11. — С. 1795–1798.
- [18] Гусаров В.В. Быстропротекающие твердофазные химические реакции // Журн. общей химии. — 1997. — Т. 67, № 12. — С. 1959–1964.
- [19] Гусаров В.В., Ишутина Ж.Н., Малков А.А., Малыгин А.А. Особенности твердофазной химической реакции образования муллита в наноразмерной пленочной композиции // ДАН. — 1997. Т. 357, № 2. — С. 203–205.
- [20] Kolen'ko Yu.V., Maximov V.D. etc. Synthesis of ZrO_2 and TiO_2 nanocrystalline powders hydrothermal process // Matr. Sci. and Eng. C. — 2003. — V. 23. — P. 1033–1038.
- [21] Мескин П.Е., Гаврилов А.И. и др. Гидротермально-микроволновой и гидротермально-ультразвуковой синтез нанокристаллических диоксидов титана, циркония и гафния // Журн. неорганической химии. — 2007. — Т. 52, № 11. — С. 1755–1764.
- [22] Альмяшева О.В. Гидротермальный синтез, структура и свойства нанокристаллов и нанокомпозитов в системе $ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2$ // Автореф. дис. канд. хим. наук. — СПб., 2007. — 24 с.
- [23] Пожидаева О.В., Корыткова Э.Н. и др. Формирование нанокристаллов диоксида циркония в гидротермальных средах различного химического состава // Журн. общей химии. — 2002. — Т. 72, № 6. — С. 910–914.