

. «Мягкие» методы химического получения твердофазных материалов основаны на синтезе из водных и неводных растворов при относительно невысоких температурах и давлениях. Они позволяют в широких пределах варьировать размер, морфологию и кристалличность синтезируемых продуктов. При этом названные характеристики существенно зависят от выбора метода и условий синтеза. В настоящей работе показана возможность направленного формирования микроморфологии порошков  $Y_{0.1}Zr_{0.9}O_2$ , синтезируемых методами быстрого осаждения водным раствором аммиака, гидротермального микроволнового синтеза в присутствии гексаметилентетрамина и с использованием целлюлозной технологии.

: допированный диоксид циркония, наночастицы, «мягкая» химия, гидротермальный микроволновый синтез, гексаметилентетрамин, целлюлоза, осаждение.

1. . Термин «мягкая» химия (англ. soft chemistry) является устоявшимся названием и включает в себя совокупность химических методов получения твердофазных материалов, основанных на синтезе из водных и неводных растворов при относительно невысоких температурах, подразумевающих минимальное использование высоких температур и давлений. К методам мягкой химии обычно относят гидротермальный микроволновой синтез, гидротермально-микроволновый синтез, осаждение из растворов и другие методы «мокрой» химии, а также методы, основанные на химическом осаждении из газовой фазы (парофазный гидролиз и термическое разложение паров металлоорганических соединений).

Подобные методы активно используются для получения нанопорошков оксидов и халькогенидов. Механизм формирования наночастиц в этих условиях является достаточно сложным с физико-химической точки зрения и может включать процессы гомогенного гидролиза, образования и трансформации гетерофаз, закономерности протекания которых на сегодняшний день слабо изучены.

Существующие методы контроля процессов формирования частиц в мягких условиях позволяют в широких пределах управлять размером и кристалличностью синтезируемых продуктов. Анализ размерных, морфологических и структурных характеристик наночастиц свидетельствует о том, что они в значительной степени зависят от метода и условий получения наноструктур.

Химическое осаждение широко применяется для получения твердых материалов из растворов. Этот метод основан на жидкофазной реакции, в результате которой образуются нерастворимые соединения, представляющие собой кристаллические или аморфные осадки. Метод соосаждения позволяет получать образцы более или менее однородного состава с развитой поверхностью.

Альтернативой методам быстрого осаждения с применением аммиака может быть использование соединений, способных медленно гидролизаться и не приводящих к возникновению локальных градиентов концентраций, что позволяет контролировать степень пресыщения растворов и дает возможность получения менее агломерированных частиц меньшего размера.

В связи с этим актуальной задачей является разработка новых методик синтеза, позволяющих контролировать микроморфологию получаемых порошкообразных материалов, поскольку именно морфология во многом определяет функциональные характеристики. Одной из перспективных методик синтеза монодисперсных порошков различных оксидов является высокотемпературный медленный гидролиз водных растворов солей соответствующих металлов в присутствии гексаметилентетрамина (ГМТА). Следует отметить, что в настоящее время использование данной методики весьма ограничено тем, что практически нет исследований, посвященных изучению влияния параметров синтеза на микроморфологию и мезоструктуру формирующихся порошков.

В ходе настоящей работы были получены образцы  $Y_{0.1}Zr_{0.9}O_2$  методами быстрого осаждения водным раствором аммиака, гидротермального микроволнового синтеза в присутствии гексаметилентетрамина и с использованием целлюлозной технологии. Показана возможность направленного формирования микроморфологии синтезируемых порошков  $Y_{0.1}Zr_{0.9}O_2$ .

2. . Была получена серия образцов состава  $Y_{0.1}Zr_{0.9}O_2$  следующими методами:

1. В качестве исходных реагентов были использованы растворы солей  $ZrO(NO_3)_2 \cdot H_2O$  (Merck 99.5%),  $Y(CH_3COO)_3 \cdot 4H_2O$  (Merck 99.5%). В качестве основного агента использовали водный раствор аммиака. Осаждение проводили одновременным добавлением по каплям раствора солей и концентрированного раствора аммиака к первоначальному объему 0.5 л дистиллированной воды при постоянном перемешивании. Были использованы растворы солей и осадителя концентрацией 0.1 М, скорость подачи реагентов подбирали таким образом, чтобы значение pH на протяжении всего процесса осаждения составляло  $\sim 9.5$ , осаждение проводили при энергичном перемешивании. Полученный гидрогель отделяли от маточного раствора, многократно промывали водой и спиртом и высушивали на воздухе при 50 С в течение 48 часов. Высушенный гидрогель прокаливали на воздухе при температуре 450 С в течение 3.5 часов.

2. Рассчитанные навески  $ZrO(NO_3)_2 \cdot H_2O$  (Merck 99.5%),  $Y(CH_3COO)_3 \cdot 4H_2O$  (Merck 99.5%) и гексаметилентетрамина (Merck 99.5%) растворяли в бидистиллированной воде. Полученный раствор помещали в тефлоновый сосуд. Синтез проводили в микроволновом реакторе закрытого типа (ERTEC 02-02). На исходные компоненты, помещенные в камеру реактора объемом 110 мл, воздействовали микроволновым излучением мощностью 300 Вт на частоте 2.45 МГц. Помимо активации взаимодействий между исходными компонентами, воздействие микроволнового излучения приводит к росту температуры и давления, т.е. микроволновое излучение является и источником нагрева реактора, и способом увеличения реакционной способности реагентов. Параметры синтеза: 250 С и 42 атм., продолжительность реакции 25 мин. Полученный осадок центрифугировали, промывали водой и сушили на воздухе при 50 С в течении 48 ча-

сов. Высушенный осадок прокаливали на воздухе при температуре 450 С в течение 3.5 часов.

3. Целлюлозу обрабатывали 70%-ной азотной кислотой до образования соединения Кнехта  $(C_6H_{10}O_5)_n \cdot nHNO_3$ , промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе. При гидролизе реактива Кнехта образуется структурно-модифицированная целлюлоза. Рассчитанные навески  $ZrO(NO_3)_2 \cdot H_2O$  (Merck 99.5%),  $Y(CH_3COO)_3 \cdot 4H_2O$  (Merck 99.5%) растворяли в бидистиллированной воде. Полученным раствором пропитывали активированную целлюлозу. Оставляли на ночь, затем добавляли раствор щавелевой кислоты в этаноле. Пропитанные растворами и высушенные целлюлозные волокна сжигали на воздухе при 450°C.

Площадь удельной поверхности полученных образцов определяли по низкотемпературной адсорбции азота, методом БЭТ (прибор TriStar II 3020, Micromeritics). Фазовый состав исходных и спеченных образцов контролировали методом рентгенофазового анализа на дифрактометре Rigaku Ultima IV ( $CuK\alpha$  – излучение, Ni - фильтр) в диапазоне углов  $15 < 2\theta < 100$  град., скорость счетчика 1°C/мин., шаг сканирования  $0.02^\circ$ . Размер и структуру частиц  $Y_{0.1}Zr_{0.9}O_2$  изучали при помощи просвечивающего электронного микроскопа JEM-2100.

3. В последнее время возрос интерес к получению и применению высокодисперсных систем и нанокристаллических материалов. Установлено, что большинство свойств твердых тел становятся размерно-зависимыми при уменьшении размера частиц до нескольких межатомных расстояний в одном, двух или трех измерениях. Одним из способов регулирования дисперсности и фазового состава оксидных систем может быть изменение соотношения ионных радиусов вводимого и основного катионов. Другим возможным способом регулирования размера частиц гидроксидных и оксидных систем может быть синтез. Нами была поставлена задача выяснить влияние способа получения на морфологические и текстурные свойства получаемых оксидных систем.

Нами был осуществлен синтез  $Y_{0.1}Zr_{0.9}O_2$  тремя методами: быстрым осаждением водным раствором аммиака, гидротермальным микроволновым и целлюлозным. В качестве прекурсоров использовали нитраты и ацетаты, которые могут быть легко удалены прокаливанием при умеренных температурах. Мы отказались от использования цирконил хлорида, широко применяемого при приготовлении твердых растворов на основе циркония, так как полученные оксиды могут быть загрязнены трудно удаляемыми хлорид ионами, негативно влияющими на значение площади удельной поверхности.

1

Структурно-морфологическая характеристика синтезированных образцов

$Y_{0.1}Zr_{0.9}O_2$	S, м <sup>2</sup> /г	Средний размер кристаллитов, нм	Пространственная группа
Образец 1	78	20	Fm3m
Образец 2	176	45	Fm3m
Образец 3	45	100	Fm3m

В табл. 1 приведены значения площади удельной поверхности, определенной по методу низкотемпературной адсорбции азота, и размера частиц, также указан тип кристаллической решетки синтезированных образцов  $Y_{0.1}Zr_{0.9}O_2$ .

Ввиду того, что индивидуальный оксид циркония и твердые растворы на его основе могут существовать при нормальном давлении в виде аморфной, тетрагональной и кубической фаз, для выяснения фазового состава нами был проведен рентгенофазовый анализ синтезированных оксидных систем. Для всех трех образцов получена сходная картина, типичная дифрактограмма приведена на рис. 1.

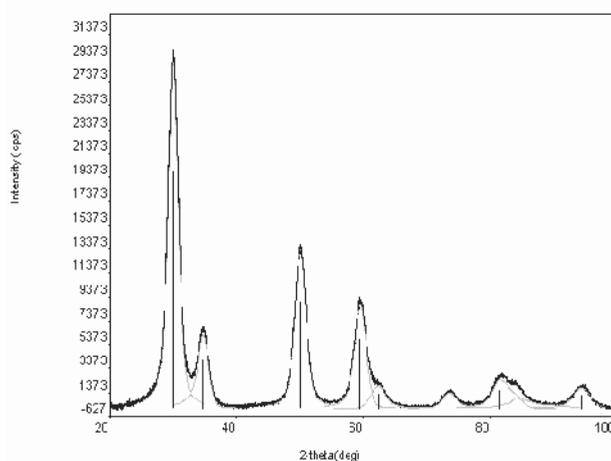


Рис. 1. Дифрактограмма синтезированного  $Y_{0.1}Zr_{0.9}O_2$ .

Линии на дифрактограмме несколько уширены, что обусловлено размером частиц. Тип симметрии кристаллической решетки однозначно интерпретировать сложно, поскольку для тетрагональной и кубической модификаций кристаллической решетки оксида циркония, являющихся структурообразующим компонентом, характерно очень близкое расположение наиболее интенсивных рефлексов (рис.1, табл. 2). Вблизи углов  $2\theta \approx 35^\circ$ ,  $50^\circ$  и  $60^\circ$  наблюдаются синглетные линии кубической (Fm-3m, № 811550 ICDD PDF-2) и тетрагональной (P42/nmc, № 811547 ICDD PDF-2) фаз. Заметим, что для тетрагональной фазы рефлекссы наблюдаются при углах  $2\theta \approx 34^\circ$ ,  $49^\circ$  и  $59^\circ$ , то есть разница между соответствующими рефлекссами кубической и тетрагональной фаз составляет  $\approx 1^\circ$ . Для уточнения структуры полученных образцов применяли метод Ритвельда. Метод основан на нахождении степени соответствия между экспериментально полученной и теоретической дифрактограммой, вычисленной по модели предполагаемой структуры. Вычисление параметров кристаллической решетки, межплоскостных расстояний и углов между атомными плоскостями исследуемого кристаллического вещества проводили с использованием статистических моделей. Теоретическая шрих-диаграмма рассчитывалась по стандартной методике [1]. Степень совпадения теоретической и экспериментальной рентгенограмм оценивали с помощью профильного и брэгговского факторов недостоверности, а также критерия  $\chi^2$ .

Этот метод также может быть использован для идентификации отдельных фаз в смесях сложного состава.

Положение и интенсивность рефлексов на дифрактограмме синтезированного оксида циркония

№ рефлекса	2θ (град)	Межплоскостное расстояние d (Е)	Интенсивность, %
1	29.99	2.977	100.00
2	34.69	2.584	20.73
3	50.11	1.819	44.71
4	59.54	1.551	29.39
5	62.44	1.486	6.47
6	73.69	1.285	4.67
7	81.53	1.180	8.29
8	84.19	1.149	3.17
9	94.46	1.049	6.09

Рассчитанные значения периодов элементарной решетки синтезированного  $Y_{0.1}Zr_{0.9}O_2$  представлены в табл. 3. Результирующие факторы не достоверности составили  $R_b=3.07$ ,  $R_p= 2.28$   $\chi^2= 2.5207$ .

Рассчитанные в настоящей работе межатомные расстояния и параметры теплового движения атомов достаточно хорошо согласуются с базой данных порошковых стандартов ICDD PDF4+.

Значения периодов элементарной решетки синтезированного  $Y_{0.1}Zr_{0.9}O_2$

a(Å)	b(Å)	c (Å)	α	β	γ
5.1408	5.1408	5.1408	90.0000	90.0000	90.0000

Таким образом, для всех синтезированных образцов  $Y_{0.1}Zr_{0.9}O_2$  характерна кубическая гранецентрированная решетка (Fm3m).

Метод быстрого осаждения водным раствором аммиака давно и успешно применяется для получения допированного диоксида циркония и позволяет получать образцы более или менее однородного состава с развитой поверхностью. В зависимости от начальных условий осаждение твердой фазы может ограничиваться образованием золь или сопровождаться образованием осадков, гелеобразных структур. Химическое осаждение из концентрированных растворов характеризуется возникновением высоких степеней пресыщения, уменьшением поверхностной энергии. Рост частиц реализуется при коагуляции частиц. Направление процесса и свойства коллоидной системы, ее агрегативная устойчивость зависят от начальных условий синтеза (концентрации и условий смешения исходных компонентов, pH, наличия примесей, природы продуктов реакции, температуры). На рис. 2 приведено изображение частиц  $Y_{0.1}Zr_{0.9}O_2$ , полученного с помощью этого метода (образец 1).

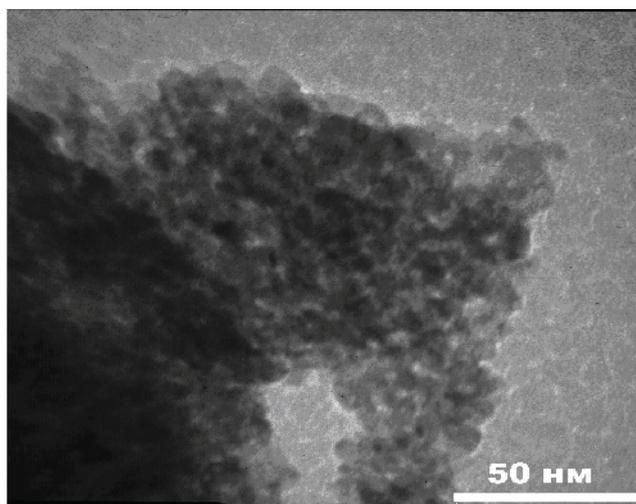


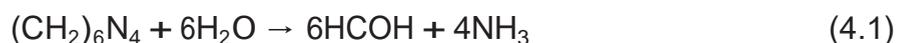
Рис. 2. ПЭМ-изображение частиц  $Y_{0.1}Zr_{0.9}O_2$ , полученного осаждением водным раствором аммиака.

Использование водного раствора аммиака приводит к образованию частиц сферической формы с размером 15-25 нм, собранных в довольно плотные образования неправильной формы с размерами до 300 нм. Площадь удельной поверхности таких агломератов составляет  $78 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Образец 2 был получен гидротермальным микроволновым методом. Гидро-термальным синтезом принято называть метод получения различных неорганических соединений за счет химических реакций в закрытых системах, протекающих в водных растворах при температурах выше 100 С и давлениях выше 1 атм. [2].

Микроволновой синтез является сравнительно новой областью неорганической химии. Микроволновое излучение представляет собой неионизирующее электромагнитное излучение с частотой от 300 МГц до 300 ГГц. Применение микроволновой обработки позволяет проводить такие важнейшие физико-химические процессы, как дегидратация, разложение солевых и гидроксидных прекурсоров, синтез многокомпонентных соединений и спекание керамики, существенно снижая временные и энергетические затраты по сравнению с традиционными методиками реализации этих процессов. В ряде случаев использование микроволнового воздействия позволяет добиться результатов, которые невозможно достичь при помощи других методов [3, 4]. В сравнении с обычными методами нагревания конденсированных сред микроволновая обработка имеет целый ряд преимуществ, таких как быстрота и низкая инерционность нагревания, отсутствие контакта «нагреваемое тело – нагреватель», равномерность нагревания материала по всему объему, возможность избирательного нагревания компонентов смеси веществ и высокий коэффициент полезного действия [5].

Гексаметиленetetрамин (ГМТА) – хорошо растворимый в воде неионогенный циклический амин, способный выступать в роли тетраденатного комплексообразователя. При нагревании гидролизуется согласно уравнению (1).



Таким образом микроволновое излучение позволяет нагреть быстро до необходимой температуры реакционную смесь, кроме того возможна дополнительная активация связей молекул. ГМТА разлагается с выделением молекулы аммиака, не создавая локальных пресыщений. На рис. 3 приведено изображение частиц  $Y_{0.1}Zr_{0.9}O_2$ , полученное при помощи просвечивающего электронного микроскопа.

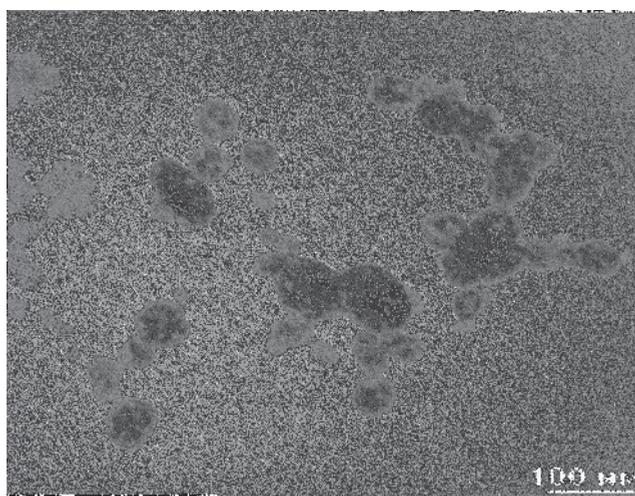


Рис. 3. ПЭМ-изображение частиц  $Y_{0.1}Zr_{0.9}O_2$ , полученного гидротермальным микроволновым методом.

Частицы имеют сферическую форму размером 20-50 нм, не образуют плотных и крупных агломератов. Площадь удельной поверхности имеет значение  $176 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Образец 3 был синтезирован с использованием целлюлозной технологии. Данная методика характеризуется простотой и хорошей воспроизводимостью. Волокна целлюлозы играют роль армирующего носителя по отношению к солевым компонентам и препятствуют их агрегации при термообработке. В то же время целлюлозная матрица играет роль диспергатора образующегося оксида за счет бурного газовыделения при ее пиролизе. Использование этанола в качестве растворителя щавелевой кислоты способствует разрушению гидратной оболочки ионов и ускоряет транспорт молекул щавелевой кислоты вглубь волокон целлюлозы. Получаемый в результате термообработки оксид представляет собой рыхлые хлопья, сохраняющие фрагментами фактуру исходного целлюлозного сырья и диспергирующиеся в мелкий порошок.

Частицы  $Y_{0.1}Zr_{0.9}O_2$  имеют вытянутую палочкообразную форму размером 70-150 нм (рис. 4). Значение площади удельной поверхности составило  $45 \text{ м}^2/\text{г}$ , что значительно ниже по сравнению с образцами 1 и 2.

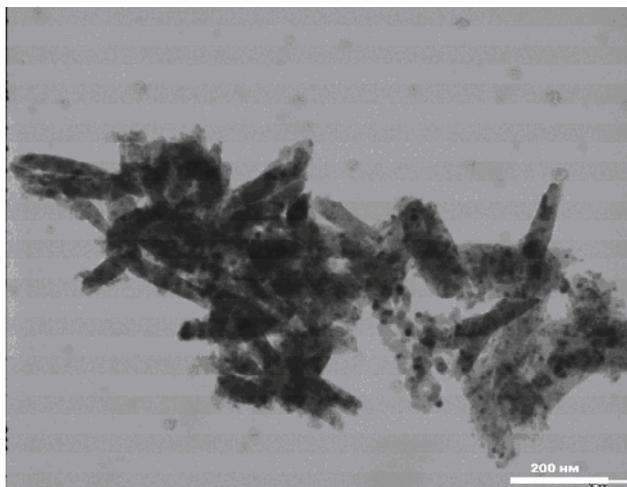


Рис. 4. ПЭМ-изображение частиц  $Y_{0.1}Zr_{0.9}O_2$ , синтезированного по целлюлозной технологии.

Анализ размерных, морфологических и структурных характеристик твердых растворов  $Y_{0.1}Zr_{0.9}O_2$  свидетельствует о том, что они в значительной степени зависят от метода и условий получения. Химическое осаждение из раствора смеси соответствующих солей растворами оснований позволяет получать образцы более или менее однородного состава с развитой поверхностью. Использование водного раствора аммиака приводит к образованию частиц со средним размером 15-25 нм, собранные в довольно плотные образования неправильной формы с размерами до 400 нм. Площадь удельной поверхности составляет  $78 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Использование микроволнового гидротермального метода и ГМТА, склонного к медленному гидролизу, позволяет получать твердый раствор  $Y_{0.1}Zr_{0.9}O_2$  с размером частиц от 20 до 50 нм и снизить степень их агломерации. Образец 2 характеризуется высоко развитой поверхностью, площадь удельной поверхности  $176 \text{ м}^2/\text{г}$ .

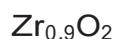
Использование целлюлозной технологии позволяет получать частицы палочкообразной формы, размером 70-150 нм. Образец 3 характеризуется высоко развитой поверхностью, площадь удельной поверхности  $45 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ, договор № 13.G.25.31.0006 на оборудовании ЦКП НИУ «БелГУ» (16.552.11.7004)

1. Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н. Рентгенографический и электронно-оптический анализ / М., 2002. – 360 с.
2. Byrappa K., Yoshimura M. Handbook of hydrothermal technology. A technology for crystal growth and materials processing / New Norwich, USA.: William Andrew Publishing, LLC, 2001. – 870 p.

3. Microwave processing of materials / ed.: D.E. Stein / Washington D.C.: National Academy Press, 1994. –150 p.
4. Clark D.E., Folz D.C., Oda S.J., Silbergliit R. Microwaves: theory and application in material processing // Ceramic Transc. – 1995. – 59. – P.24-28.
5. Risman P. Terminology and notation of microwave power and electromagnetic energy // J. of Microwave Power and Electromagnetic Energy. – 1991. – 20;1. – P.243-250.

SOFT SYNTHESIS OF NANOCRYSTALLINE  $Y_{0.1}$



O.N. Ivanov, E.V. Krytsyna, R.A. Lyubushkin, Ya.V. Trusova

Belgorod State

University,

Pobedy St., 85, Belgorod, 308015, Russia, e-mail:

[lyubushkin@bsu.edu.ru](mailto:lyubushkin@bsu.edu.ru)

**Abstract.** “Soft” chemistry of inorganic solids based on synthesis of solid materials from aqueous and non-aqueous solutions at relatively low temperatures and pressures. Soft methods allow to vary particle size and their crystallinity in the wide range. Analysis shows strong influence of methodology and synthesis conditions on size, morphology and structure of nanoparticles. In present work, it is shown the possibility of directional formation of synthesized  $Y_{0.1}Zr_{0.9}O_2$  powders micromorphology using the method of fast precipitation with aqueous ammonia, the hydrothermal-microwave synthesis in the hexamethylenetetramine and the cellulosic technology.

**Key words:** doped zirconium dioxide, nanoparticles, “soft”chemistry, hydrothermal-microwave synthesis, hexamethylenetetramine, cellulose, deposition.