

Работа выполнена в Воронежском государственном университете и Институте химии силикатов РАН им. И.В. Гребенщикова (г. Санкт-Петербург)

Научный руководитель:

- доктор химических наук, профессор Миттова Ирина Яковлевна

Научный консультант:

- доктор химических наук, профессор,
член - корр. РАН Гусаров Виктор Владимирович

Официальные оппоненты:

- доктор химических наук, профессор Вережников Виктор Николаевич
- кандидат химических наук, доцент Кузнецова Ирина Владимировна

Ведущая организация:

- Институт общей и неорганической химии РАН им. Н.С. Курнакова

Защита состоится " 16 " декабря 2004 г. в 14⁰⁰ час
на заседании диссертационного совета Д 212.038.08
при Воронежском государственном университете по адресу:
394006, Воронеж, Университетская пл., 1, ауд. 243

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке
Воронежского государственного университета

Автореферат разослан « 12 » ноября 2004 г.

Ученый секретарь диссертационного
совета Д 212.038.08, д.х.н., профессор



Семенова Г.В.

Актуальность темы. Исследование нанокристаллических систем является важнейшим этапом в создании материалов нового поколения. В настоящее время применяются такие основные методы синтеза наноматериалов как золь-гель технология, криохимическая кристаллизация, механохимический и электрохимический синтезы. Сравнительно недавно появился перспективный метод получения различных классов неорганических материалов в нанокристаллическом состоянии — гидротермальный синтез. Он позволяет получать монодисперсный материал с заданными размером частиц и кристаллической структурой за счет возможности широкого варьирования условий процесса - температуры, давления, продолжительности обработки.

В последние годы особое внимание уделяется получению и исследованию наночастиц и наноматериалов на основе диоксида циркония. Такие композиции наиболее широко применяются в виде конструкционной и функциональной керамики (в основном в качестве твердых электролитов и сенсоров), носителей катализаторов, для которых необходимо осуществлять синтез высокодисперсных порошков. Возможность создания функциональных материалов со столь различными свойствами базируется, прежде всего, на легировании диоксида циркония добавками оксидов металлов II и III групп, имеющих ионный радиус, близкий к ионному радиусу циркония. Это приводит к стабилизации высокотемпературных модификаций ZrO_2 , которые и представляют наибольший интерес¹.

Для успешного синтеза новых наноматериалов, установления влияния различных факторов на их структуру, состав и свойства, необходимо исследование фундаментальных закономерностей и особенностей механизма процессов, протекающих в наноразмерных системах.

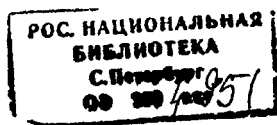
Работа выполнена в рамках совместной лаборатории «Физикохимия наноразмерных систем» в Воронежском государственном университете и Институте химии силикатов РАН им. И.В. Гребенщикова (г. Санкт-Петербург).

Цель работы: Синтез новых нанокристаллических и нанокерамических композиций на основе диоксида циркония; установление влияния стабилизирующего компонента (In_2O_3) на их структуру и свойства.

Для достижения цели требовалось выполнение следующих задач:

1. Разработка методики получения однородного и ультрадисперсного прекурсора гидроксидов циркония и индия золь-гель методом.
2. Синтез наноразмерных кристаллических порошков различного состава на основе диоксида циркония в гидротермальных условиях. Установление влияния оксида индия на стабилизацию высокотемпературной модификации диоксида циркония.
3. Определение режимов кристаллизации для получения нанокристаллических композиций в системе $ZrO_2 - In_2O_3$, с оптимальным содержанием оксида индия.

¹ Исследование метастабильных высокодисперсных фаз, формируемых на основе ZrO_2 / Н.Н. Олейников [и др.] // Журнал неорганической химии. – 2001. – Т. 46, № 9. – С. 1413-1420.



4. Получение нанокерамических композиций на основе диоксида циркония методом спекания и определение оптимальных условий синтеза.

5. Изучение прочностных характеристик и электрофизических свойств полученных композиций.

Методы исследования. Для исследования качественного и количественного состава, а также структуры и размера частиц полученных композиций в работе использовались: рентгенофлуоресцентный анализ (VRA-30), дифференциально-термический и термогравиметрический анализ (Paulik-Paulik-Erdey Q-1500C), рентгенофазовый анализ (D-500HS), просвечивающая электронная микроскопия (ЭМ-125 с $V_{\text{эск}} = 75\text{KV}$), сканирующая электронная (СТМ-4) и сканирующая зондовая (Solvel - P 47) микроскопии.

Научная новизна. Выявлена роль оксида индия как основного фактора стабилизации высокотемпературной кубической модификации диоксида циркония в нанокристаллах твердых растворов $\text{ZrO}_2 - \text{In}_2\text{O}_3$, образующихся в условиях гидротермального синтеза, размерный эффект проявляется в увеличении области растворимости (до 21 мол.%) оксида индия в твердом растворе.

Установлено, что фазовый состав системы $\text{ZrO}_2 - \text{In}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ находится в прямой зависимости от температуры и продолжительности гидротермальной обработки, а также от содержания оксида индия в исходном прекурсор. Строение вещества-предшественника решающим образом сказывается на структуре формирующихся нанокристаллов, механизме и скорости их образования. Определены условия лавинообразного протекания процесса кристаллизации наночастиц.

Использование нанокристаллических порошков твердых растворов $\text{ZrO}_2 - \text{In}_2\text{O}_3$ на основе кубической модификации диоксида циркония позволяет получать нанокерамические материалы с высокими прочностными характеристиками, что связано с оптимальным количеством оксида индия в составе композиций. Обнаружена высокая ионная проводимость полученных керамических образцов.

Практическая значимость: Результаты комплексного исследования нанокерамических композиций в системе $\text{ZrO}_2 - \text{In}_2\text{O}_3$ показывают, что полученная керамика является перспективным конструкционным материалом для космической техники и атомной энергетики, где важное значение имеют высокие прочностные характеристики материалов.

Обнаруженные высокие ионная проводимость и прочностные характеристики исследуемых нанокерамических композиций позволяют использовать данный материал для разработки и производства высокотемпературных электрохимических датчиков кислорода в газовых средах.

Результаты, полученные в данной работе, используются в специальных курсах: «Химия наноразмерных частиц», «Химическое материаловедение», «Современные проблемы химии», «Кинетика и механизм твердофазных реакций» (ВГУ). Результаты работы могут также быть использованы в организациях, применяющих методы синтеза неорганических веществ и

материалов с использованием гидротермальных растворов: ИХС РАН, ИОНХ РАН, ИК РАН, ГЕОХИ РАН и др.

Апробация работы: Материалы диссертационной работы были представлены на 4 международных и одной Всероссийской конференциях: «7 International Conference on Intermolecular and Magnetic Interactions in Matter». 2003. 4-7 September. Poland; III Международная научная конференция «Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии». 2003. 14-19 сентября, Кисловодск; Topical meeting «Nanoparticles, nanostructures and nanocomposites» of the European Ceramic Society. 2004. 5-7 July. Saint-Petersburg; IV Международная научная конференция «Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии». 2004. 19-24 сентября, Кисловодск; II Всероссийская конференция «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах». 2004. 11-15 октября, Воронеж.

Публикации. По результатам проведенных исследований опубликовано 2 статьи и 5 тезисов докладов Всероссийской и международных научных конференций.

На защиту выносятся:

1. Представление о стабилизирующей роли оксида индия, обеспечивающего образование нанокристаллов твердого раствора на основе диоксида циркония преимущественно высокотемпературной кубической модификации.
2. Экспериментальные данные об увеличении содержания оксида индия в составе твердого раствора до 21 мол. % по сравнению с областью растворимости на равновесной фазовой диаграмме для системы $ZrO_2 - In_2O_3$.
3. Установление влияния состава прекурсора и режимов синтеза на размер и стабилизируемую модификацию нанокристаллов твердых растворов $ZrO_2 - In_2O_3$.
4. Модифицированный синтез нанокерамических композиций с улучшенными прочностными характеристиками по сравнению с чистым ZrO_2 (микротвердость, трещиностойкость и прочность на сжатие), обеспеченными вводимым в систему оксидом индия.

Структура и объем работы: Текст диссертации состоит из введения, трех глав, списка литературы, включающего 120 наименований источников и приложения. Содержание работы изложено на 123 страницах, включает 34 рисунка, 10 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе представлен анализ литературных данных по проблеме исследования. Рассмотрены особенности структуры и свойств вещества в наноразмерном состоянии, в частности, влияние размера нанокристаллов на их структуру, физико-химические свойства и химическую активность. Особое внимание уделено влиянию размерного эффекта на спекание и прочностные характеристики нанокерамики. Представлена сравнительная характеристика методов получения нанопорошков, нанокристаллов, наноструктур на основе диоксида циркония, наиболее детально обсуждены золь-гель и гидротермальный методы синтеза, рассмотрены их преимущества и недостатки. Проанализированы фазовые соотношения, структура и физико-химические

свойства в системе ZrO_2 - In_2O_3 , а также применение материалов на основе оксидов циркония и индия. В заключение литературного обзора дано обоснование выбора объекта исследования и методов синтеза.

Вторая глава посвящена описанию методики получения прекурсоров гидроксидов циркония и индия золь-гель методом, нанокристаллов в системе ZrO_2 - In_2O_3 - H_2O в гидротермальных условиях, а также изучению их структуры и свойств.

Для получения высококачественных нанокерамических композиций в системе ZrO_2 - In_2O_3 с улучшенными характеристиками необходимо синтезировать исходные наноразмерные, однофазные и не агломерированные порошки на основе диоксида циркония, поэтому вся работа разделена на три основных этапа:

- синтез и разработка методики получения однородных и ультрадисперсных прекурсоров гидроксидов индия и циркония золь - гель методом;
- гидротермальный синтез и выбор оптимальных режимов получения смешанных нанокристаллов в системе ZrO_2 - In_2O_3 , которые должны быть однофазными, наноразмерными и не агломерированными;
- получение новых нанокерамических композиций на основе диоксида циркония, изучение их прочностных и электрофизических свойств.

Анализ литературных данных обусловил выбор для синтеза прекурсоров золь - гель технологии (в частности, соосаждение аморфных осадков из растворов реагентов), обеспечивающей высокую гомогенность распределения вводимых добавок (In_2O_3) в смеси, а также ультрадисперсность получаемых образцов. Этим методом получен однородный и ультрадисперсный прекурсор гидроксидов индия и циркония.

Использовали реагенты: индий квалификации "0000", соляная кислота квалификации ОСЧ, перманганат калия квалификации ЧДА, оксохлорид циркония $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ квалификации ХЧ, водный раствор аммиака квалификации ОСЧ, дистиллированная вода. Исходными компонентами для совместного осаждения гидроксидов циркония и индия служили солянокислые растворы хлоридов индия и циркония. Для достижения практически одновременного осаждения гидроксидов, процесс проводили в сильно щелочной среде (рН=9) методом обратного титрования. Совместно осажденные гели гидроксидов циркония и индия перемешивали в течение 30 минут. Полученные осадки фильтровали, промывая дистиллированной водой до отсутствия ионов Cl^- (тест на $AgNO_3$), и высушивали при $T=120^\circ C$ в течение 18 часов. Синтезировали композиции следующих составов: 2,4, 6, 8, 10, 15, 20, 25 мол.% оксида индия.

Для диагностики синтезированных образцов использовали следующие методы исследования: рентгенофлуоресцентный анализ (РФЛА), дифференциально-термический и термогравиметрический анализы (ДТА/ТГА), рентгенофазовый анализ (РФА), просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ).

Методами РФЛА и ДТА/ТГА контролировали количественный состав совместно соосажденных композиций гидроксидов индия и циркония. Из полученных данных РФЛА (табл.1) следует, что в процессе синтеза можно свести к минимуму взаимное влияние компонентов при совместном осаждении, в ре-

зультате чего теоретически рассчитанные значения составов практически совпадают с экспериментально полученными. Анализируя данные ДТА/ТГА (табл.2), можно отметить повышение температуры кристаллизации исследованных смесей по сравнению с индивидуально осажденным гидроксидом циркония, что связано с введением оксида индия в данную систему.

Таблица 1
Результаты рентгенофлуоресцентного анализа соосажденных композиций гидроксидов циркония и индия

Состав	$I_{\text{отн. ед.}}(\text{In}(\text{OH})_3)$	$C_{\text{теор.}}(\text{In}_2\text{O}_3),$ мол. %	$C_{\text{пр.}}(\text{In}_2\text{O}_3),$ мол. %	$I_{\text{отн. ед.}}(\text{ZrO}(\text{OH})_2)$	$C_{\text{теор.}}(\text{ZrO}_2),$ мол. %	$C_{\text{пр.}}(\text{ZrO}_2),$ мол. %
1	32821	2	2,61	482215	98	99,01
2	47650	4	4,03	4721530	96	96,83
3	68094	6	5,98	4579455	94	93,75
4	90469	8	8,11	4504594	92	92,13
5	110299	10	10,00	4409206	90	90,06
6	162245	15	14,96	4255056	85	86,72
7	215857	20	20,07	3989822	80	80,97
8	268592	25	25,12	3722173	75	75,16

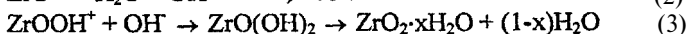
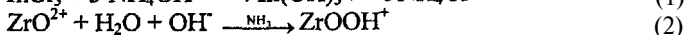
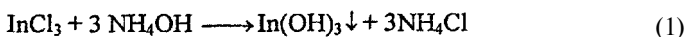
Таблица 2
Данные ДТА и ТГА соосажденных композиций гидроксидов циркония и индия

Состав $\text{In}_2\text{O}_3,$ мол. %: $\text{ZrO}_2,$ мол. %	Содержание структурных единиц воды, $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Содержание воды, %	Температура дегидратации, °C	Температура фазового превращения $\text{ZrO}_2,$ °C
$\text{ZrO}(\text{OH})_2$	$\text{ZrO}_2 \cdot 1,65\text{H}_2\text{O}$	19,48	100-340	ZrO_2 : 405-425
$\text{In}(\text{OH})_3$	$\text{In}_2\text{O}_3 \cdot 3,52\text{H}_2\text{O}$	18,58	150-340	In_2O_3 : 330-350
2:98	6,08 H_2O	21,47	100-340	440-470
4:96	7,29 H_2O	24,69		450-470
6:94	6,18 H_2O	21,74		440-470
8:92	6,12 H_2O	21,57		455-475
10:90	5,42 H_2O	19,60		460-480
15:85	6,46 H_2O	22,50		450-475
20:80	4,97 H_2O	18,28		450-470
25:75	4,96 H_2O	18,22		450-470

По данным рентгенофазового анализа исходный материал является рентгеноаморфным, однако для составов 20 мол.% In_2O_3 — 80 мол.% ZrO_2 и 25 мол.% In_2O_3 - 75 мол.% ZrO_2 проявляются рефлексы фазы гидроксида индия.

Размер частиц соосажденных гидроксидов циркония и индия, оцененный методом электронной микроскопии, варьируется от 54 до 150 нм. С увеличением концентрации оксида индия в смеси размер частиц возрастает, что, вероятно, связано с увеличением размера зародыша кристаллизации.

При добавлении гидроксида аммония к водным растворам солей хлоридов циркония и индия образуется студенистый осадок. Процессы, протекающие в данной системе, можно выразить следующими уравнениями:



Приведенные уравнения химических реакций отражают раздельное осаждение гидроксидов индия и циркония, в то время как процесс совместного осаждения протекает более сложно. При образовании соосажденных композиций отдельные структурные единицы диоксида циркония сростаются друг с другом и получается кристаллический скелет, в котором ион ZrOOH^+ замещает молекулу ZrO_2 как структурную единицу. При неограниченном росте такого кристаллического скелета образуется полимерная цепь. Также возможно вхождение индия в кристаллическую решетку путем замещения циркония, так как ионные радиусы этих металлов очень близки.

Таким образом, золь-гель технология (в данном случае соосаждение аморфных осадков из растворов реагентов), обеспечивая высокую гомогенность распределения вводимого оксида индия, позволяет получать однородные, ультрадисперсные и не агломерированные порошки прекурсора для синтеза нанокристаллов.

Гидротермальным методом на следующем этапе работы получены наноразмерные кристаллы в системе ZrO_2 - In_2O_3 заданного состава. Гидротермальный синтез осуществляли в платиновых тиглях, заполненных соосажденными гидроксидами и дистиллированной водой, которые загружали в печи. Обработку проводили при значениях температуры 250, 350, 400°C, продолжительности синтеза от 0,25 до 4 ч и давлении 70 МПа. Точность регулирования температуры изотермической выдержки составляла $\pm 5^\circ\text{C}$. Продолжительность термообработки фиксировали по длительности изотермической выдержки. Продукты синтеза высушивали при 120°C в течение 12 ч.

Гидротермальная обработка соосажденных гидроксидов индия и циркония при температуре 250°C и выдержках 2, 3 и 4 ч. приводит, по данным рентгенофазового анализа, к формированию аморфного продукта, то есть при данном режиме обработки процесс дегидратации в системе протекает не полностью. Гидротермальный синтез при температурах 350 и 400°C, по данным РФА (рис. 1), приводит к образованию кристаллов для всех исследованных составов. Это свидетельствует о том, что при выбранных температурах (350, 400°C) во всех случаях реакции разложения гидроксидов до оксидов протекают практически до конца.

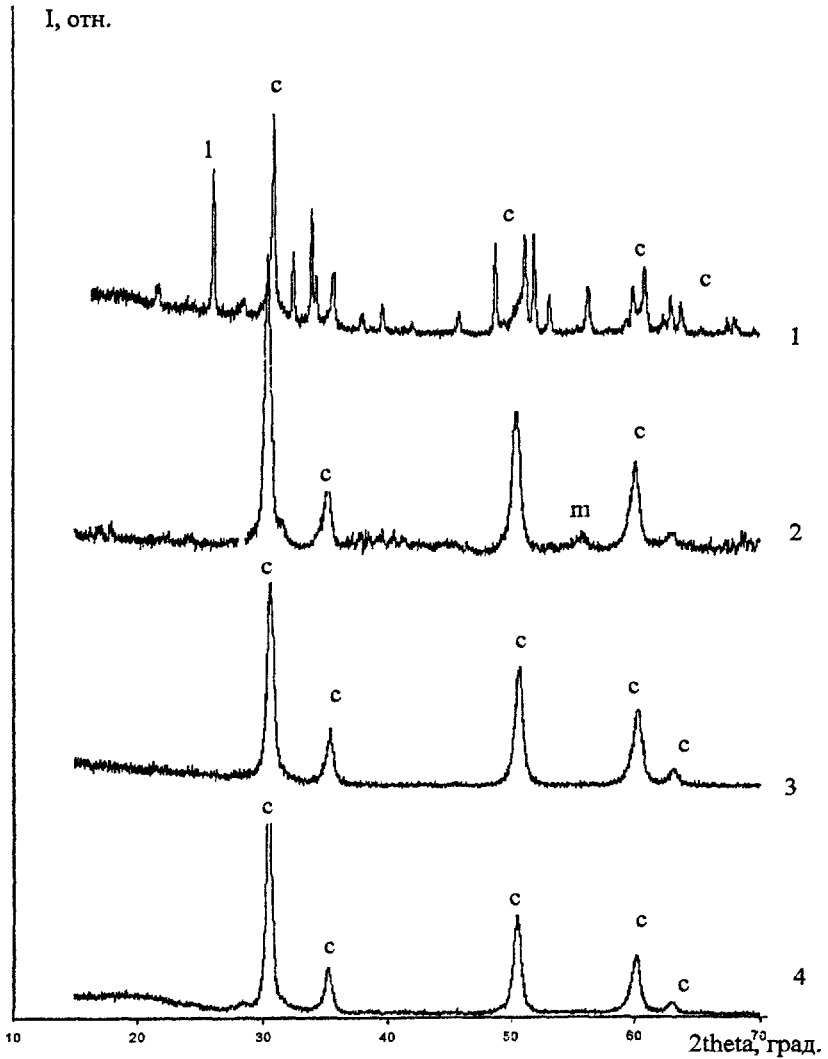


Рис. 1 Дифрактограммы композиций оксидов циркония и индия: 1 - 75мол.% ZrO_2 -25мол.% In_2O_3 ; 2 - 80мол.% ZrO_2 -20мол.% In_2O_3 ; 3 - 85мол.% ZrO_2 -15мол.% In_2O_3 ; 4 - 90мол.% ZrO_2 -10мол.% In_2O_3 , при $T=400^\circ C$ и времени гидротермальной обработки 2 часа. m - моноклинная модификация ZrO_2 ; c - кубическая модификация ZrO_2 ; пики 1 и 2 - $InOОН$ и In_2O_3 , соответственно.

Фазовый состав Установлено, что в системе ZrO_2 - In_2O_3 - H_2O при температурах гидротермального синтеза 350 и 400°C, по данным РФА, образуется смесь моноклинной (τ) и кубической (ϵ) модификаций диоксида циркония. Их относительное содержание рассчитывали по формуле, предложенной в работе ². Показано, что оно варьируется в широких пределах в зависимости от температуры и продолжительности синтеза и состава образца (Табл. 3). Для состава Юмол.% In_2O_3 - 90мол.% ZrO_2 при температуре 350°C при 2, 3ч. выдержки, а также при 400°C и продолжительности термообработки 15, 30, 45мин., 1 и 2ч. стабилизируется только высокотемпературная кубическая модификация ZrO_2 . Количество низкотемпературной моноклинной модификации ZrO_2 увеличивается в пределах каждого состава с ростом продолжительности выдержки и температуры.

Параметры элементарной ячейки (ПЭЯ). На полученных рентгеновских дифрактограммах (рис. 1) обнаруживается смещение дифракционных максимумов на величину $2\Theta = \sim 0,3^\circ$ влево, что свидетельствует об образовании твердых растворов на основе кубического диоксида циркония ². Образование твердых растворов на основе кубического ZrO_2 в системе ZrO_2 - In_2O_3 подтверждается также расчетами ПЭЯ по данным рентгеновской дифракции (таблица 4). Полученные значения ПЭЯ для системы ZrO_2 - In_2O_3 , выше, чем у чистого кубического ZrO_2 , поскольку ионный радиус In^{3+} (0.092 нм) больше, чем Zr^{4+} (0.082 нм). Выявлены следующие закономерности: при малом содержании (2, 4 мол.%) оксида индия в смеси параметры элементарной ячейки меняются незначительно, тем не менее, начиная уже с концентрации 6 мол.% In_2O_3 , их величины начинают постепенно увеличиваться (до 22 мол.%), а при 25мол.% оксида индия практически не меняются. Данные закономерности являются косвенным доказательством возможности образования твердых растворов в диапазоне концентраций 2 - 21 мол.% In_2O_3 в системе ZrO_2 - In_2O_3 , так как происходит постепенное изменение (увеличение) ПЭЯ.

Системы, содержащие 25% оксида индия, после гидротермальной обработки при $T=350 - 400^\circ C$ и $P=70MPa$, по данным РФА, состоят из большого числа фаз: $InOОН$, $m-ZrO_2$, $\epsilon-ZrO_2$ и In_2O_3 (в незначительных количествах), следовательно, этот состав выходит за пределы твердых растворов в системе ZrO_2 - In_2O_3 . Дополнительные эксперименты по определению предела смешения двух компонентов показали, что в системе ZrO_2 — In_2O_3 , по данным РФА, образуются твердые растворы преимущественно на основе кубического ZrO_2 ; максимальная концентрация оксида индия, содержащегося в системе, составляет 21 мол.%. Полученная в данной работе область твердых растворов для системы In_2O_3 — ZrO_2 не совпадает с таковой для равновесной фазовой диаграммы макросистемы ³. Это можно связать с проявлением размерного эффекта в данной системе.

² Пентин И.В. Стабильность тетрагонального ZrO_2 при внешних воздействиях / И.В. Пентин, Н.Н. Олейников, Г.П. Муравьева // Неорганические материалы. – 2002. – Т. 38, № 10. – С. 1203-1206.

Фазовый состав нанокристаллических порошков на основе ZrO_2 ,
полученных в различных гидротермальных режимах

Режим гидротермального синтеза			Относительное содержание (с - ZrO_2), %	Относительное содержание (m - ZrO_2), %
Содержание In_2O_3 , мол.%	Температура, °C	Время, ч		
2	350	1	85.1	14.9
2	350	2	71.4	28.6
2	350	3	69.6	30.4
4	350	1	87.3	12.7
4	350	2	74.9	25.1
4	350	3	71.6	28.4
6	350	1	92.8	7.2
6	350	2	91.3	8.7
6	350	3	76.4	23.6
8	350	1	94.9	5.1
8	350	2	91.7	8.3
8	350	3	88.9	11.1
10	350	2	100	-
10	350	3	100	-
10	350	4	96.5	3.5
10	400	0.25	100	-
10	400	0.50	100	-
10	400	0.75	100	-
10	400	1	100	-
10	400	2	96.5	3.5
10	400	3	95.4	4.6
10	400	4	90.7	9.3
15	400	2	100	-
15	400	3	95.5	4.5
15	400	4	85.3	14.7
20	400	2	88.3	11.7
20	400	3	79.5	20.5
20	400	4	69.1	30.9
21	400	4	79.4	20.6

Параметры элементарной ячейки наноразмерных образцов твердых растворов на основе кубического ZrO_2 при различном содержании оксида индия в разных условиях гидротермального синтеза

Режим гидротермального синтеза			Параметры элементарной ячейки	
Содержание In_2O_3 , мол.%	Температура, °C	Время, ч	a, Å	V, Å ³
0	-	-	5.0900	131.8722
2	350	1	5.1013	132.7525
2	350	2	5.1012	132.7447
2	350	3	5.1015	132.7681
4	350	1	5.1019	132.7993
4	350	2	5.1017	132.7837
4	350	3	5.1028	132.8696
6	350	1	5.1037	132.9399
6	350	2	5.1046	133.0102
6	350	3	5.1087	133.3310
8	350	1	5.1134	133.6993
8	350	2	5.1246	134.5798
8	350	3	5.1412	135.8919
10	350	2	5.1623	137.5719
10	350	3	5.1658	137.8519
10	350	4	5.1697	138.1644
10	400	0.25	5.1213	134.3199
10	400	0.50	5.1300	135.0057
10	400	0.75	5.1375	135.5987
10	400	1	5.1495	136.5511
10	400	2	5.1524	136.7819
10	400	3	5.1678	138.0121
10	400	4	5.1766	138.7185
15	400	2	5.1709	138.2606
15	400	3	5.1799	138.9838
15	400	4	5.1894	139.7474
20	400	2	5.1812	139.0884
20	400	3	5.1901	139.8064
20	400	4	5.1979	140.4399
21	400	4	5.1991	140.5350
22	400	4	5.2068	141.1603
25	350	2	5.2077	141.2325
25	350	3	5.2075	141.2173
25	350	4	5.2076	141.2254
25	400	2	5.2070	141.1766
25	400	3	5.2072	141.1928
25	400	4	5.2071	141.1873

Размер частиц Средний размер частиц полученных нанокристаллических порошков рассчитывали по формуле Селякова-Шеррера (по данным уширения линий рентгеновской дифракции), а также оценивали методом просвечивающей электронной микроскопии (рис 2)

Значения размеров частиц, полученных этими двумя методами, сведены в таблицу 5, которая размер демонстрирует хорошую корреляцию между ними

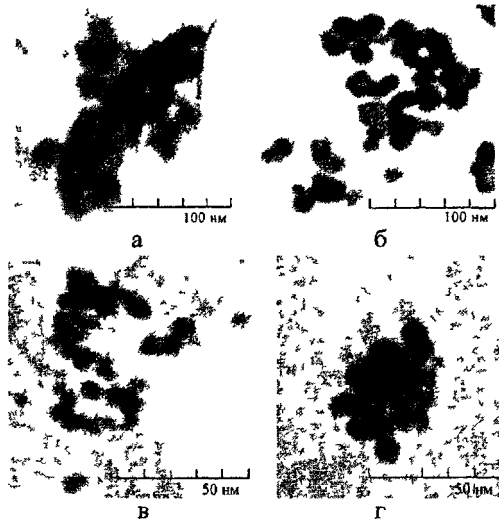


Рис. 2 Микрофотографии частиц нанокристаллических порошков ZrO_2 - In_2O_3 после гидротермальной обработки для различных составов Продолжительность синтеза 3 ч, температура 350°C (а, в), 400°C (б, г) а) 2 мол % In_2O_3 -98 мол % ZrO_2 , б) 20 мол % In_2O_3 -80 мол % ZrO_2 , в,г) 10 мол % In_2O_3 -90 мол % ZrO_2

В системе ZrO_2 - In_2O_3 получены высокодисперсные частицы размером 6-40 нм Из табл 5 следует, что параметры гидротермального синтеза (T , τ) и состав системы ZrO_2 - In_2O_3 различным образом влияют на размер частиц Повышение температуры синтеза в пределах одного состава оказывает незначительное влияние С увеличением продолжительности выдержки размер частиц возрастает для всех составов одинаково, в зависимости от содержания оксида индия размеры частиц меняются не монотонно При температуре синтеза 350°C с увеличением содержания оксида индия от 2 до 10 мол % размер частиц уменьшается, так как с увеличением концентрации оксида индия уменьшается размер зародыша кристаллизации

³ Тихонов П А Фазы переменного состава с контролируемыми электрическими свойствами в системах на основе тугоплавких оксидов автореф дис д-ра хим наук / П А Тихонов – С-Петербург, 1999 – 48 с

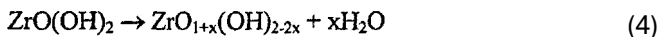
Данные определения размера частиц
нанокристаллических порошков различными методами

Режим гидротермального синтеза			По данным рентгеновской дифракции		По данным ПЭМ
Содержание In_2O_3 , мол.%	Температура, $^{\circ}\text{C}$	Время, ч	$D_{\text{ср}}$, нм Кубическая мо- дификация	$D_{\text{ср}}$, нм Моноклинная модификация	$D_{\text{ср}}$, нм
2	350	1	18	20	-
2	350	2	19	21	-
2	350	3	24	25	25±5
4	350	1	14	15	-
4	350	2	16	15	-
4	350	3	20	21	21±5
6	350	1	13	14	-
6	350	2	16	16	-
6	350	3	18	20	20±5
8	350	1	11	12	-
8	350	2	14	16	-
8	350	3	16	19	18±5
10	350	2	6	-	8±2
10	350	3	7	-	8±2
10	350	4	11	10	10±2
10	400	0.25	8	-	-
10	400	0.50	10	-	-
10	400	0.75	10	-	-
10	400	1	11	-	10±2
10	400	2	10	-	10±2
10	400	3	10	11	10±2
10	400	4	12	11	12±2
15	400	2	14	-	-
15	400	3	18	20	-
15	400	4	20	21	20±5
20	400	2	16	19	-
20	400	3	20	19	-
20	400	4	21	20	21±5
21	400	4	25	24	26±5
22	400	4	35	-	38±10
25	400	2	22	-	-
25	400	3	34	28	-
25	400	4	38	25	40±10

При температуре гидротермальной обработки 400°C с увеличением содержания оксида индия от 10 до 25 мол.% размер частиц увеличивается, что связано с влиянием кинетического фактора, который при этой температуре является доминирующим.

Таким образом, методом гидротермального синтеза из прекурсоров гидроксидов индия и циркония в системе ZrO_2 - In_2O_3 получены наноразмерные кристаллы твердого раствора на основе ZrO_2 , преимущественно кубической модификации, что иллюстрирует рис. 3. Максимальное содержание оксида индия в составе твердого раствора составляет 21 мол.%.

Наиболее вероятной моделью образования высокотемпературных модификаций ZrO_2 из аморфного геля является модель топотактической кристаллизации¹. При этом чистый ZrO_2 стабилизируется в тетрагональной модификации. Исследования кинетики перехода $t - ZrO_2 \rightarrow m - ZrO_2$ ⁴ свидетельствуют о том, что размерный фактор не является единственным, приводящим к стабилизации неравновесных фаз в подобных диоксиду циркония «гидрофильных» системах. Установлено, что вода удерживается в структуре неравновесной фазы до достаточно высоких температур, когда обычно и завершается процесс перехода $t - ZrO_2 \rightarrow m - ZrO_2$: заметный рост наночастиц ZrO_2 наблюдается, начиная с температур около 500°C, а заметное уменьшение количества t -модификации ZrO_2 - лишь с температур 850-900°C. Очевидно, что формирование диоксида циркония (как и подобных ему «гидрофильных» систем), происходящее в результате дегидратации прекурсора $ZrO(OH)_2$, связано с непрерывным, постепенным изменением состава конденсированной фазы (особенно в области, где $x \rightarrow 1$) и наглядно демонстрирует эффект топохимической памяти¹:



В нашем случае экспериментальное кинетическое исследование гидротермального синтеза нанокристаллов в системе ZrO_2 - In_2O_3 - H_2O показало, что введение оксида индия в систему ZrO_2 - H_2O приводит к повышению температуры дегидратации данной системы по сравнению с образованием нанокристаллов из чистого диоксида циркония приблизительно на 100°C.

В системе $ZrO_2 - In_2O_3$ методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) установлено, что общая потеря массы образца состава 10 мол.% In_2O_3 - 90 мол.% ZrO_2 при нагревании до температуры 1300°C равна 20 мол.%. При этом потери массы на участке 20 - 200°C, 200 - 400°C составляют 11.4 мол.% и 5.32 мол.% соответственно, что связано с удалением адсорбционной воды, которая характерна для этой гидрофильной системы. Остальная потеря массы вплоть до 1300°C составляет 4.2 мол.% и связана с удалением координационной воды, входящей в структуру системы $ZrO_2 - In_2O_3$. Таким образом, наличие воды в структуре фиксируется при достаточно высоких температурах, что связано с влиянием вводимого в систему оксида индия.

⁴ Формирование нанокристаллов диоксида циркония в гидротермальных средах различного химического состава / О.В. Пожидаева [и др.] // Журнал общей химии. – 2002. – Т. 72, вып. 6. – С. 910-914.

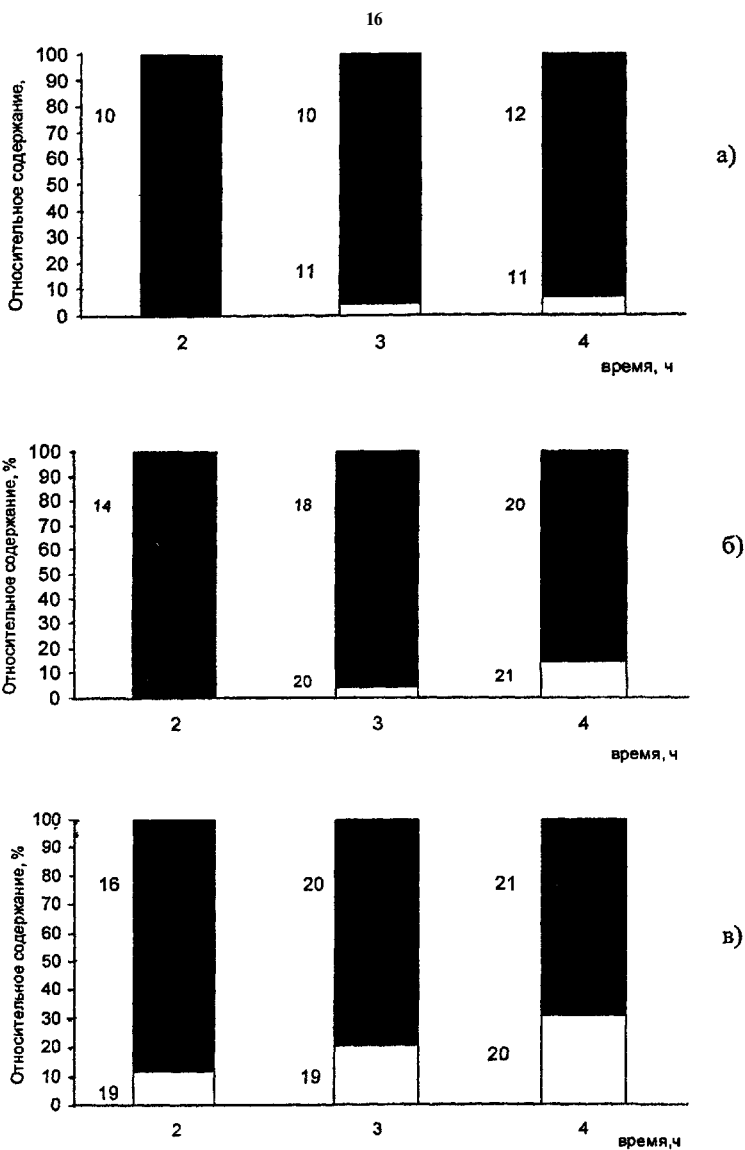


Рис. 3 Зависимость фазового состава и размера наночастиц твердого раствора на основе диоксида циркония в системе ZrO_2 - In_2O_3 от продолжительности обработки, при $T=400^\circ C$ для составов: а) 10 мол.% In_2O_3 - 90 мол.% ZrO_2 ; б) 15 мол.% In_2O_3 - 85 мол.% ZrO_2 ; в) 20 мол.% In_2O_3 - 80 мол.% ZrO_2 ; Светлая окраска - моноклинная, темная - кубическая модификации. Слева указаны размеры частиц (нм) соответствующих модификаций.

Из представленных результатов следует, что на формирование твердых растворов в системе ZrO_2 - In_2O_3 на основе высокотемпературной модификации диоксида циркония влияют три фактора:

- введение оксида индия как второго компонента в систему;
- размерный эффект;
- удерживание в структуре координационной воды.

Исходя из комплексного исследования нанокристаллических образцов в системе ZrO_2 - In_2O_3 , можно выделить два состава, наиболее подходящих для получения нанокерамических композиций: 90 мол.% ZrO_2 - 10 мол.% In_2O_3 и 85 мол.% ZrO_2 - 15 мол.% In_2O_3 , т.к. они являются самыми однородными по размерам ~10 - 15 нм (см. табл. 5) и монофазными (твердые растворы на основе кубического диоксида циркония, см. табл. 4). Оптимальный режим гидротермального синтеза порошков этих составов - температура 400°C, давление 70 МПа и продолжительность обработки 1 ч.

Третья глава посвящена получению нанокерамических материалов на основе ZrO_2 , стабилизированного оксидом индия. Синтез нанокерамических образцов по методу спекания заключался в следующем: навески оксидов массой 0.5 или 0.2 г прессовали при давлении 30 кгс/см² в таблетки диаметром ~5 мм, которые затем для удаления адсорбционной и слабосвязанной воды нагревали от комнатной температуры до 300°C и выдерживали при этой температуре в течение 30 минут. Просушенные образцы обжигали в атмосфере воздуха при температурах 1050, 1150, 1250 и 1350°C и продолжительности выдержки от 1 до 3 ч.

Исследовали влияние условий обжига (температуры и продолжительности) на параметры спекания (линейную усадку, изменение плотности, кажущуюся пористость). Экспериментальные данные для состава 10 мол.% In_2O_3 - 90 мол.% ZrO_2 представлены в таблице 6, где ΔY_{\varnothing} и ΔY_L - величины линейной усадки (по диаметру и толщине, соответственно), П - кажущаяся пористость образцов, которую рассчитывали по формуле:

$$П = \{(\rho_T - \rho_{\text{эксп}}) / \rho_T\} * 100\% \quad (5)$$

Таблица 6

Изменение массы, линейная усадка и кажущаяся пористость керамических образцов для состава 10 мол.% In_2O_3 - 90 мол.% ZrO_2 , полученных при различных температурах обжига и времени 3ч

Параметры	T=1350°C	T=1250°C	T=1150°C	T=1050°C
$\Delta T, \%$	23.31	13.64	8.52	4.55
$\Delta Y_{\varnothing}, \%$	25.76	21.85	12.52	7.38
$\Delta Y_L, \%$	25.75	19.23	9.58	10.08
П, %	-	0.54	4.17	4.54

Анализ полученных данных показал следующие особенности процесса спекания образцов в данной системе. Для состава 10 мол.% In_2O_3 -90 мол.% ZrO_2 при более низких температурах спекания (1050 и 1150°C) наблюдаются высокие величины пористости, что свидетельствует о недостаточном спекании образцов, а при температуре 1350°C происходит образование трещин на образцах, то есть начинается разрушение образца. Для состава 15 мол.% In_2O_3 -85 мол.% ZrO_2 вообще не удалось получить спеченных образцов при температуре 1350°C, так как они растрескиваются практически сразу после их помещения в печь. При низких температурах с повышением времени термообработки (сверх 3 ч.) на образцах также образуются трещины. Таким образом, оптимальная температура спекания для обоих составов 1250°C, при этой температуре керамические образцы хорошо спекаются, не образуя трещин (величина линейной усадки ~18 — 19 %), обладают наименьшей пористостью (для каждого из составов). Оптимальное время спекания 3 часа.

Для определения фазового состава и микроструктуры нанокерамических композиций их исследовали методами рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ); размер полученных зерен в керамических образцах оценивали методом сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ). Образцы для электронно-микроскопического исследования готовили в виде скола спеченной таблетки.

На рис. 4 представлены дифрактограммы исследуемых керамических образцов, которые иллюстрируют следующие основные закономерности:

1. Во всех исследуемых образцах фиксируется наличие четырех фаз: тетрагональная и моноклинная модификации ZrO_2 , кубическая и ромбоэдрическая модификации In_2O_3 . Кубическая модификация ZrO_2 , характерная для исходных нанокристаллических порошков, не сохраняется, впервые образуется t — модификация ZrO_2 .
2. С увеличением содержания оксида индия в смеси увеличивается количество его кубической и ромбоэдрической модификаций и уменьшается количество тетрагональной модификации диоксида циркония.
3. Для состава 15 мол.% In_2O_3 - 85 мол.% ZrO_2 с увеличением температуры и времени термообработки наблюдается увеличение количества кубической модификации оксида индия.

Для определения температуры начала распада твердого раствора на основе кубического диоксида циркония в системе In_2O_3 — ZrO_2 проведено дополнительное исследование по изучению термического поведения нанокристаллических порошков, полученных гидротермальным синтезом ($T=400^\circ\text{C}$, $\tau=1\text{ч}$) для состава 10 мол.% In_2O_3 - 90 мол.% ZrO_2 . Установлено, что распад твердого раствора на основе кубического диоксида циркония в системе 10 мол.% In_2O_3 - 90 мол.% ZrO_2 происходит при температуре $>550^\circ\text{C}$. При этом образуются кубические модификации диоксида циркония и оксида индия, однако в нанокерамических композициях при более высоких температурах спекания ($T=1250^\circ\text{C}$) кубическая модификация диоксида циркония переходит в тетрагональную, которая и фиксируется методом РФА.

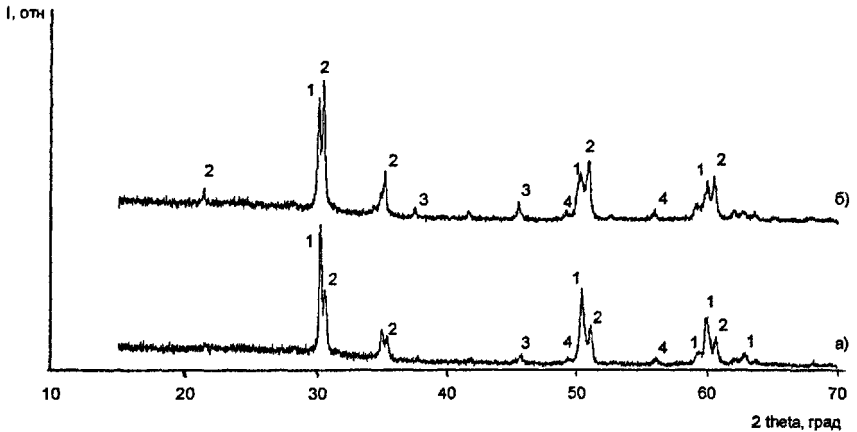


Рис. 4 Дифрактограммы нанокерамических композиций в системе In_2O_3 - ZrO_2 , спеченных при температуре 1250°C и продолжительности выдержки 3 ч: а) 10 мол.% In_2O_3 - 90 мол.% ZrO_2 , б) 15 мол.% In_2O_3 - 85 мол.% ZrO_2 . 1, 4-тетрагональная и моноклинная модификации ZrO_2 , соответственно, 2, 3—кубическая и ромбоэдрическая модификации In_2O_3 .

Методами СЭМ и СЗМ изучена микроструктура полученных композиций (рис. 5). Микрофотографии образцов позволяют сделать вывод, что в исследованных керамических композициях размер зерна меньше 1 мкм, то есть они представляют собой ультрадисперсные керамические композиции с субмикронным размером зерна.

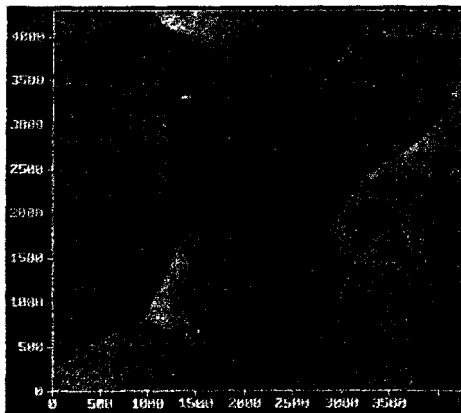


Рис. 5 Микрофотография нанокерамической композиции состава 10 мол.% In_2O_3 -90 мол.% ZrO_2 (по данным СЗМ), полученной при температуре обжига 1250°C и продолжительности обработки 3 ч.

В таблице 7 приведены прочностные характеристики исследуемых нанокерамических образцов. Полученные композиции обладают высокими значениями микротвердости, трещиностойкости и прочности на сжатие по сравнению с чистым диоксидом циркония, который характеризуется следующими значениями: микротвердость >10 кПа, трещиностойкость от 15 до 20 МПа \cdot м $^{1/2}$, прочность на сжатие 50 МПа.

Таблица 7

Прочностные характеристики нанокерамических композиций на основе оксидов циркония и индия, отвечающих различным режимам термообработки

Режим получения			Пористость, %	Микротвердость, кПа	Трещиностойкость, МПа \cdot м $^{1/2}$	Прочность на сжатие, МПа
Состав композиций, по отношению к оксиду индия в мол. %	температура, °С	Время термообработки, ч				
10	1050	3	4.54	31.77	-	-
10	1150	3	4.17	41.20	>25	700
10	1250	3	0.54	56.09	>25	900
10	1350	3	-	71.49	>25	900
15	1050	3	3.62	41.20	25	700
15	1150	1	3.90	71.00	-	-
15	1250	1	3.81	107.58	>25	700
15	1250	2	3.53	150.24	>25	700
15	1250	3	3.46	172.30	>25	700

Полученные данные для микроструктуры и прочностных характеристик нанокерамики на основе диоксида циркония, стабилизированного оксидом индия, позволяют сделать вывод о перспективности применения данного материала в качестве конструкционного.

Хорошо известна уникальная ионная проводимость систем на основе диоксида циркония, связанная с высокой дефектностью структур³, поэтому в работе проведено оценочное исследование электрических свойств керамических композиций состава 10 мол.% In_2O_3 - 90 мол.% ZrO_2 на переменном токе (частота 20 кГц) в интервале температур 20 - 900°С. Из представленных в этой главе результатов (рис. 4-6) установлено:

1. В низкотемпературной области ($T < 460^\circ\text{C}$) образцы обладают небольшой проводимостью, которая увеличивается с ростом температуры. С повышением температуры происходит смена механизма проводимости и, как следствие, изменение свойств материала; для высокотемпературной области ($T > 460^\circ\text{C}$) характерен смешанный тип проводимости (ионная и электронная p -типа). Так, величина эффективной энергии активации процесса проводимости чистого диоксида циркония в температурном интервале от 25 до 100°С составляет 0.05 эВ (для исследованной системы 0.04 ± 0.02 эВ), в температурном интервале 400 - 900°С составляет 1.72 эВ, что несколько ниже, чем в исследован-

ной системе (2.63 ± 0.1 эВ). Такое отличие в значениях эффективной энергии активации в высокотемпературной области можно объяснить влиянием введенного в систему оксида индия. В работе ⁴ установлено, что для состава 10 мол.% In_2O_3 - 90 мол.% ZrO_2 (макросистема) доля ионной проводимости при температурах 700 - 900°C составляет 65-67 %. Полученные величины эффективной энергии активации процесса проводимости позволяют предположить, что в данной системе существенен вклад электронной проводимости из-за присутствия оксида индия.

2. Влияние оксида индия заключается в стабилизации тетрагональной модификации диоксида циркония в нанокерамических композициях;

3. Размер зерна в исследованных нанокерамических образцах, по данным сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ), составляет 800 ± 50 нм.

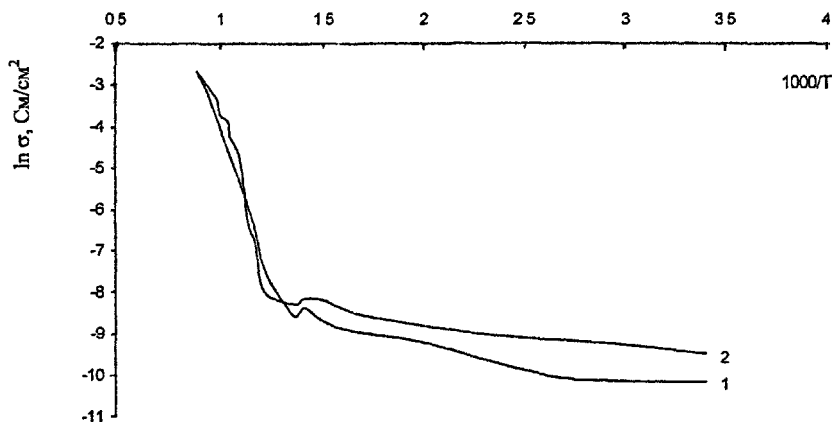


Рис. 6 Зависимость удельной электрической проводимости нанокерамического образца состава 10 мол.% In_2O_3 — 90 мол.% ZrO_2 , спеченного на воздухе при $T = 1250^\circ\text{C}$ (время термообработки 3ч.) от температуры в процессе нагревания (1) и охлаждения (2).

Таким образом, полученные данные для микроструктуры и электрофизических свойств исследуемой нанокерамики на основе диоксида циркония позволяют предположить перспективность применения данного материала для высокотемпературных электрохимических датчиков кислорода в газовых средах.

ВЫВОДЫ:

1. Получен однородный, ультрадисперсный прекурсор гидроксидов циркония и индия золь-гель методом. Показано, что этот метод обеспечивает высокую гомогенность распределения оксида индия в системе и позволяет получать порошки с пониженной степенью агломерации. Количественный состав образцов подтвержден методом рентгенофлуоресцентного анализа.
2. Синтез в гидротермальных условиях из прекурсоров гидроксидов индия и циркония обеспечивает получение наноразмерных кристаллов (6-40 нм) твердых растворов на основе диоксида циркония преимущественно кубической модификации (данные РФА, ПЭМ). Максимальное содержание оксида индия в составе твердого раствора составляет 21 мол. %.
3. Установлено, что In_2O_3 выступает в качестве стабилизатора высокотемпературной кубической модификации диоксида циркония. Обнаружена корреляция фазового состава получаемых нанокристаллических композиций с составом прекурсора и условиями синтеза дисперсных систем. Исследование закономерностей формирования нанокристаллов твердых растворов на основе диоксида циркония в гидротермальных условиях показало, что кристаллизация в системе $\text{ZrO}_2\text{-In}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ имеет лавинообразный характер при температурах 350 и 400°С.
4. Спеканием нанокристаллических порошков составов 10 мол. % In_2O_3 — 90 мол. % ZrO_2 и 15 мол. % In_2O_3 - 85 мол. % ZrO_2 получены нанокерамические композиции с размером зерна 800 ± 50 нм (по данным СЭМ). Определен оптимальный режим спекания ($T=1250^\circ\text{C}$, $\tau=3$ ч.) при котором образцы имеют оптимальную величину линейной усадки ~18 - 19 % и наименьшую пористость в пределах каждого из составов (3.46 % и 0.54 %, соответственно).
Полученные нанокерамические композиции обладают высокими прочностными характеристиками: значениями микротвердости (в диапазоне от 70 до 170 кПа), трещиностойкости (более 25 МПа*м^{1/2}) и прочности при сжатии (700 - 900 МПа), что связано с природой вводимого компонента (In_2O_3) и его оптимальным количеством в составе композиции.
5. Установлено, что первоначальное выделение оксида индия на границах зерен в структуре нанокерамических композиций стабилизирует в них тетрагональную модификацию диоксида циркония. При исследовании электрофизических свойств нанокерамических систем обнаружен эффект высокой ионной проводимости, что позволяет использовать данный материал в качестве высокотемпературного электрохимического датчика кислорода в газовых средах.

Публикации автора по теме диссертации:

1. Получение и исследование композиций гидроксидов циркония и индия, осажденных золь - гель методом / И.Я. Миттова [и др.] // Конденсированные среды и межфазные границы. — 2004. — Т. 6, № 1. — С. 87-91.
2. Гидротермальный синтез кристаллов на основе диоксида циркония в системе $\text{ZrO}_2 - \text{In}_2\text{O}_3$ / О.В. Артамонова [и др.] // Журнал неорганической химии. - 2004. - Т. 49, № 11. - С. 1651-1654.

3. Artamonova O.V. Synthesis of nanocrystals of $ZrO_2 - In_2O_3$ system under hydrothermal conditions / O.V. Artamonova, O.V. Aljmyasheva, V.V. Gusarov // 7 International Conference on Intermolecular and Magnetic Interactions in Matter. IMIM'2003, Miedzyzdroje, Poland, 4-7 September, 2003. - Miedzyzdroje, 2003.-P. 151.
4. Артамонова О.В. Синтез наноразмерных кристаллов $ZrO_2 - In_2O_3$ в гидротермальных условиях /О.В. Артамонова, О.В. Альмяшева, В.В. Гусаров // Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии : III Международ. науч. конф. : тез. докл., Кисловодск, 14-19 сент., 2003 г. -Кисловодск, 2003. - С. 9-10.
5. Hydrothermal synthesis of nanomaterials based on ZrO_2 / O. V. Artamonova [et al.] // Nanoparticles, nanostructures and nanocomposites of the European Ceramic Society : Topical meeting, Saint-Petersburg, 5-7 July, 2004. - Spb., 2004. - P. 41.
6. Артамонова О.В. Кинетика образования нанокристаллов в гидротермальных условиях в системе на основе ZrO_2 / О.В. Артамонова, О.В. Альмяшева, В.В. Гусаров // Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии : IV Международ. науч. конф. : тез. докл., Кисловодск, 19-24 сент., 2004 г. - Кисловодск, 2004. - С. 25-28.
7. Исследование структуры и свойств нанокристаллических композиций в системе $ZrO_2 - In_2O_3$ / О.В. Артамонова [и др.] // Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах : II Всерос. конф. : тез. докл., Воронеж, 11-15 окт., 2004 г. - Воронеж, 2004. - С. 329-330.

№23767