

СИНТЕЗ МОНОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ АМОРФНОГО ЦИРКОНА

И.В. Кривцов, М.В. Илькаева, С.А. Хайнаков, В.В. Авдин

Золь-гель методом с последующей обработкой в гидротермальных условиях получены образцы аморфного циркония. Фазовый состав и морфология синтезированных образцов изучены методами порошковой дифракции рентгеновских лучей, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии. Обнаружено, что гидротермальная обработка позволяет получать аморфный циркон со средним размером частиц 240 нм.

Ключевые слова: гидротермальный синтез, золь-гель метод, силикагель, цирконогель, циркон, композитные гели.

Введение

Интерес к аморфным и кристаллическим силикатам циркония обусловлен возможностью их применения в катализе, в качестве адсорбентов и при производстве керамики. Основными методами их получения являются гидротермальный синтез и золь-гель процесс. В данном сообщении представлено исследование влияния условий золь-гель синтеза прекурсора на формирование аморфного циркония, заключенного в матрицу диоксида кремния, в гидротермальных условиях.

Экспериментальная часть

Наиболее распространенными методами получения аморфных и кристаллических силикатов циркония является золь-гель процесс и гидротермальный синтез. Контроль дисперсности в золь-гель процессе является не простой задачей даже с применением структуронаправляющих агентов [1, 2]. Несмотря на всестороннее исследование кристаллических силикатов циркония [3–5], в проанализированной литературе не было обнаружено исследования влияния дисперсного состояния прекурсора (разбавленный золь, золь, гель) на образование силикатов циркония в гидротермальных условиях в кислой области pH.

К 0,1 М раствору оксихлорида циркония при постоянном перемешивании приливали 0,3 М раствор силиката натрия. Коррекцию pH осуществляли введением растворов соляной кислоты или едкого натра. После достижения требуемого pH реакционную смесь перемешивали в течение 1 часа и выдерживали в маточном растворе в течение суток. Полученный разбавленный золь, золь или гель переносили в автоклав, в котором осуществляли гидротермальную обработку при 180 °С в течение определённого времени, при саморегулирующемся давлении. Наполняемость автоклава составила 70 %. Прекурсор отделяли центрифугированием, отмывали от примесей солей и сушили в течение 72 часов при 50 °С. Условия синтеза приведены в таблице. Рентгеновский анализ выполняли на дифрактометре PAN analytical X'Pert Pro. СЭМ изображения и микроанализ выполнен на электронном микроскопе JEOL-6610LV с приставкой EDX. ПЭМ изображения получены на электронном микроскопе JEOL 1011.

Условия синтеза

Наименование образца	pH синтеза	Дисперсное состояние	Продолжительность гидротермальной обработки, ч
ГЦК-Г	>3,5	Гель	120
ГЦК-Р	<1,5	Разбавленный золь	120
1ГЦК-З	2,0–2,7	Слабоопалесцирующий золь	24
3ГЦК-З	2,0–2,7	Слабоопалесцирующий золь	72
5ГЦК-З	2,0–2,7	Слабоопалесцирующий золь	120

Краткие сообщения

Обсуждение результатов

Рентгеновский анализ позволил обнаружить зачатки кристаллических фаз в синтезированных материалах. Из рис. 1, а видно, что при гидротермальной обработке геля силиката циркония (ГЦК-Г) не происходит формирование фазы циркона. При низких значениях pH, как в случае с образцом ГЦК-Р, кремниевая кислота имеет низкую скорость полимеризации и слабую реакционную активность, что препятствует образованию связей с полиядерными фрагментами гидратированного циркония, таким образом, не препятствуя его кристаллизации. В итоге, после 120 часов гидротермальной обработки образуются зачатки моноклинной модификации диоксида циркония (рис. 1, б). Зачатки фазы циркона наблюдались у образцов, для синтеза которых в качестве прекурсоров использован стабильный золь силиката циркония. Интенсивность пика, отвечающего фазе циркона, растёт с увеличением времени гидротермальной обработки в ряду 24, 72, 120 ч (рис. 1, в-д). Дальнейшее увеличение продолжительности выдержки в гидротермальных условиях или повышение температуры не привели к повышению кристалличности.

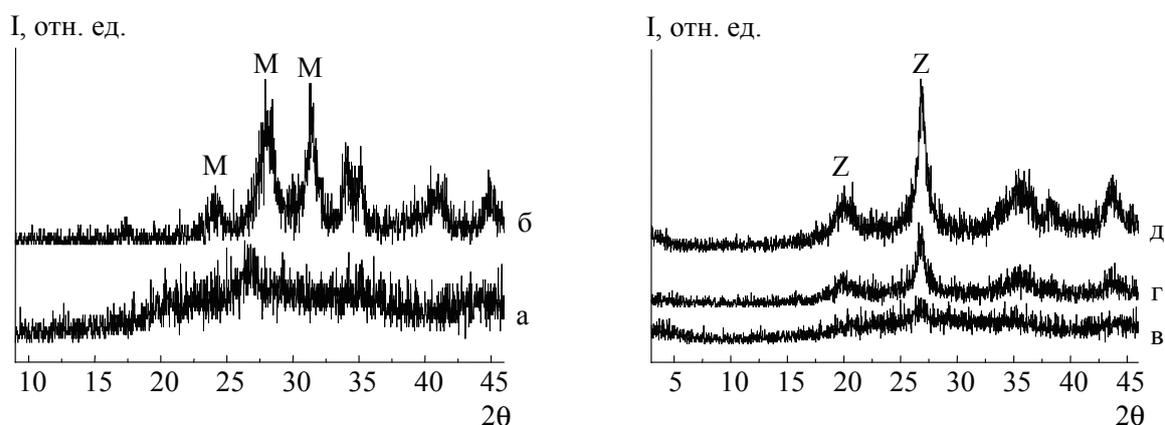


Рис. 1. Дифрактограммы образцов: а – ГЦК-Г, б – ГЦК-Р, в – 1ГЦК-З, г – 3ГЦК-З, д – 5ГЦК-З; М, Z – моноклинная фаза диоксида циркония и фаза циркона соответственно

Микроанализ выявил незначительное отклонение рассчитанного соотношения Si/Zr от экспериментального, которое составило 2,8. Вероятно, это является следствием низкой скорости полимеризации кремниевой кислоты в кислой среде и дальнейшего удаления мономерных и олигомерных фрагментов кремнезёма в процессе отмывки.

Исследование образцов на электронных микроскопах показало, что при 120 ч обработки образуется гель, который обладает высокой степенью монодисперсности. На рис. 2 приведены СЭМ и ПЭМ изображения образца 5ГЦК-З. Данный материал в основном состоит из частиц со средним размером 240 нм (рис. 2, б).

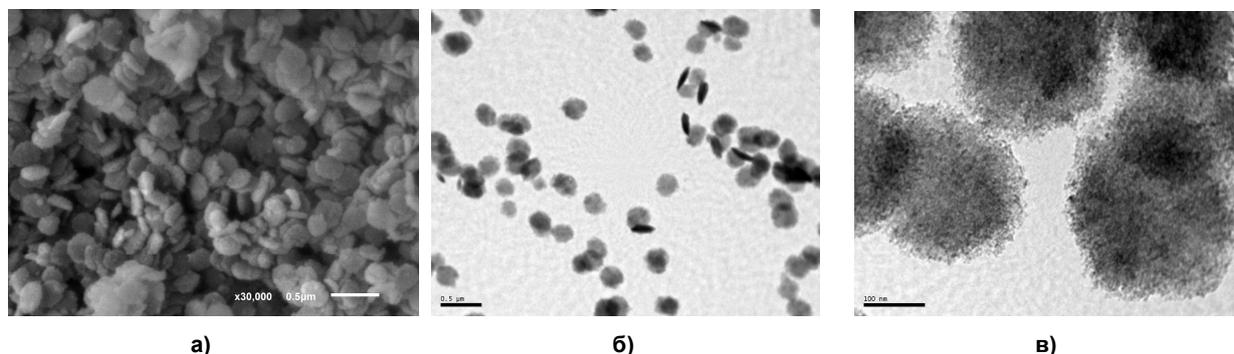


Рис. 2. СЭМ (а) и ПЭМ (б, в) изображения образца 5ГЦКЗ

Заключение

Метод гидротермального синтеза порошков аморфного циркона позволяет получать в отсутствие структуронаправляющих агентов (комплексобразователей, органических полимеров, ПАВ) материал, обладающий высокой степенью монодисперсности, со средним размером частиц 240 нм.

Экспериментальный материал получен в период стажировки в Университете Овьедо (Испания) в рамках реализации проекта развития Южно-Уральского государственного университета (национального исследовательского университета).

Работа выполнена в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы, г/к № 16.740.11.0332.

Литература

1. Chen, X-R. Direct Synthesis of Mesoporous Sulfated Silica-Zirconia Catalyst with High Catalytic Activity for Biodiesel via Esterification / X-R. Chen, Y-H. Ju, C-Y. Mou // J. Phys. Chem. C. – 2007. – Vol. 111. – P. 18731–18737.
2. Tartaj, P. Preparation of Nanospherical Amorphous Zircon Powders by a Microemulsion-Mediated Process / P. Tartaj, L.C. De Longhe // J. Mater. Chem. – 2000. – Vol. 10. – P. 2786–2790.
3. Fewox, C.S. Structural and Mechanistic Investigation of Rubidium Ion Exchange in Potassium Zirconium Trisilicate / C.S. Fewox, S.R. Kirumakki, A. Clearfield // Chem. Mater. – 2007. – Vol. 19. – P. 384–392.
4. Bortun, A.I. Hydrothermal Synthesis of Sodium Zirconium Silicates and Characterization of Their Properties / A.I. Bortun, L.N. Bortun, A. Clearfield // Chem. Mater. – 1997. – Vol. 9. – P. 1854–1864.
5. Synthesis and Structural Characterization of Microporous Framework Zirconium Silicates / Z. Lin, J. Rocha, P. Ferreira et al. // J. Phys. Chem. B. – 1999. – Vol. 103. – P. 957–963.

Поступила в редакцию 27 мая 2012 г.

SYNTHESIS OF THE MONODISPERSED AMORPHOUS ZIRCON POWDERS

Amorphous zircon samples have been prepared via sol-gel method with a consecutive hydrothermal treatment. Phase composition and morphology of the synthesized materials have been studied by means of X-ray powder diffractational analysis, scanning and transmission electron microscopy. It has been found that hydrothermal treatment favours the formation of the amorphous zircon with the mean particle diameter 240 nm.

Key words: hydrothermal synthesis, sol-gel, silica, zirconia, zircon, composite xerogels.

Krivtsov Igor Vladimirovich – PhD (Chemistry), Engineer of Scientific-Educational Center for Nanotechnology, South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Кривцов Игорь Владимирович – кандидат химических наук, инженер научно-образовательного центра «Нанотехнологии», Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

E-mail: zapasoul@gmail.com

Шкаева Marina Victorovna – Researcher, Ecology and Nature Management Subdepartment, South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Илькаева Марина Викторовна – лаборант-исследователь, кафедра экологии и природопользования, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

E-mail: mylegenda@gmail.com

Khaynakov Sergiy – PhD (Chemistry), Researcher, University of Oviedo, Spain.

E-mail: khaynakovsergiy@uniovi.es

Хайнаков Сергей Андреевич – кандидат химических наук, исследователь, Университет Овьедо, Испания.

Avdin Vyacheslav Victorovich – Dr. Sc. (Chemistry), Professor, Ecology and Nature Management Subdepartment, South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Авдин Вячеслав Викторович – доктор химических наук, профессор, кафедра экологии и природопользования, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

E-mail: avdin@susu.ru