

Краткие сообщения

УДК 544.77+546.05

СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ ПУТЕМ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ КОМПЛЕКСА ЦИРКОНИЯ С ЛИМОННОЙ КИСЛОТОЙ

И.В. Кривцов, А.В. Устименко, М.В. Илькаева, В.В. Авдин

В работе представлено исследование влияния pH синтеза комплекса циркония с лимонной кислотой на формирование наночастиц диоксида циркония при его термическом разложении. Полученный оксидный наноматериал исследован методами рентгенофазового анализа и просвечивающей электронной микроскопии. Установлено, что низкий pH синтеза (pH = 2,0) способствует образованию неагломерированных наночастиц преимущественно тетрагональной фазы ZrO_2 .

Ключевые слова: ZrO_2 , наночастицы диоксида циркония, стабилизация тетрагональной фазы ZrO_2 .

Введение

Диоксид циркония известен рядом своих уникальных свойств, обуславливающих его применение в различных областях промышленности: производстве адсорбентов [1], подложек [2] и катализаторов [3]. Известны три кристаллические модификации ZrO_2 : тетрагональная, моноклинная и кубическая, последняя образуется при температурах выше 1400 °С, тогда как формирование первых двух возможно в более мягких условиях. Наибольший интерес представляет тетрагональная модификация ZrO_2 , однако данная фаза термически не стабильна и даже при комнатной температуре превращается в моноклинную. Стабилизация тетрагональной фазы ZrO_2 возможна путем допирования различными катионами и анионами [4], (что может снижать каталитическую активность оксида) и путем уменьшения размера частиц до 30 нм и ниже. По этой причине возник интерес к получению чистого не допированного оксида циркония. Наиболее часто применяемый метод синтеза, позволяющий добиваться высокого процента тетрагональной фазы является метод Печини. В работе [5] описан метод получения чистого стабильного тетрагонального ZrO_2 в присутствии структуронаправляющих агентов путем разложения металлорганического прекурсора. В данном исследовании представлено изучение влияния условий синтеза цитратного комплекса циркония на процесс формирования наночастиц ZrO_2 при его термическом разложении и описана методика получения наночастиц диоксида циркония размером 15–20 нм с содержанием тетрагональной фазы 89 %.

Экспериментальная часть

На стадии синтеза в водный раствор, содержащий 10 ммоль $ZrOCl_2$, вводили 20 ммоль лимонной кислоты, затем pH реакционной смеси регулировали 2М раствором NaOH (квалификация всех реактивов ХЧ). Реакционную смесь ставили на водяную баню и медленно выпаривали до образования полимерного геля. Гель сушили в вакуумном шкафу при 90 °С в течение двух суток, растирали в ступке и нагревали в муфельной печи со скоростью 2 °С/мин. При достижении 600 °С образец оставляли в течение 4 часов. После термической обработки полученный порошок многократно отмывали дистиллированной водой для удаления примеси NaCl. Затем образцы высушивали при 100 °С в течение суток. Контроль pH во время синтеза проводили, используя pH-метр Sartorius PP 25. Рентгенофазовый анализ проводили при помощи порошкового дифрактометра PAN analytical X'Pert Pro Philips. Расчет процентного содержания тетрагональной фазы осуществили по формуле $T(ZrO_2) = 100 \% \frac{I_t}{(I_t + I_m + I_{m1})}$, где I_t , I_m и I_{m1} площади под пиками отражений, характеризующих тетрагональную и моноклинную фазу соответственно. ПЭМ изображения получены на электронном микроскопе JEOL 2000 EX-II.

Обсуждение результатов

pH среды является одним из важнейших условий синтеза оксидов переходных металлов с высоким координационным числом и склонностью к быстрому гидролизу в водных растворах с последующим образованием полиядерных аква-комплексов. Контроль над процессами гидролиза и полимеризации аква-комплексов переходных металлов является ключевым в регулировании физико-химических характеристик, структуры и морфологии оксидных материалов. pH среды определяет степень гидролиза, олигомеризации и скорость полимеризации водных растворов солей циркония, а также степень депротонированности лиганда, что в свою очередь сказывается на структурных особенностях формирующегося геля.

Рентгенофазовый анализ (рис. 1) позволил установить, что увеличение pH синтеза прекурсора способствует формированию моноклинной фазы ZrO_2 , тогда как наименьший процент моноклинной модификации наблюдался для образца, полученного при низких pH реакционной смеси. На рис. 2 представлен график, отражающий изменение фазового состава полученного оксида в зависимости от pH прекурсора. Из графика видно, что разница в содержании тетрагональной фазы между образцами, полученными при pH 2 и 8, составляет почти 20 %.

Интенсивность, отн. ед.

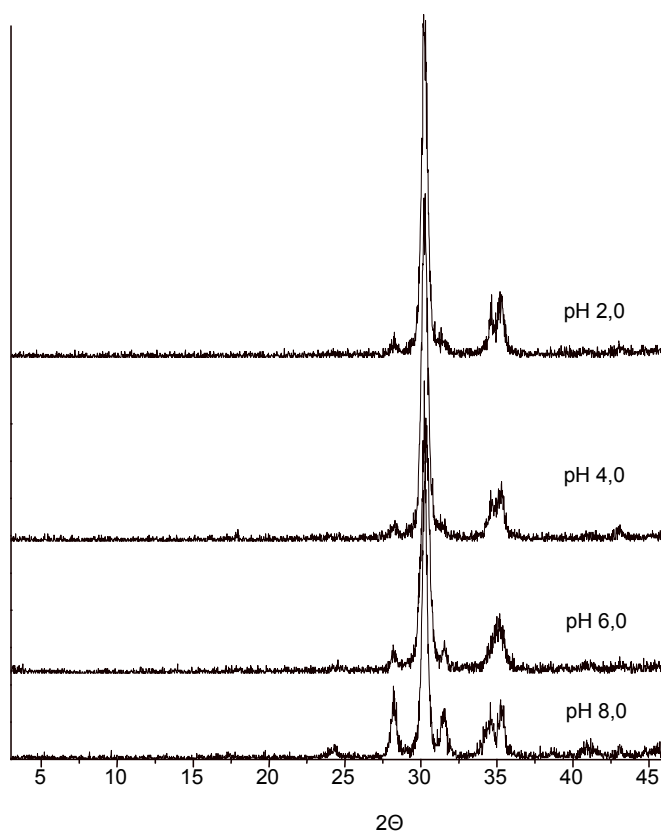


Рис. 1. Рентгенофазовый анализ наночастиц ZrO_2 , полученных из прекурсоров с различными pH

Тетрагональная модификация, %

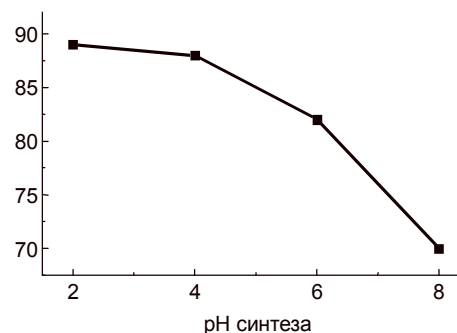


Рис. 2. Зависимость содержания тетрагональной фазы в наночастицах диоксида циркония от pH синтеза

Образцы, полученные при pH 2 и 6, были исследованы методом просвечивающей электронной микроскопии. На рис. 3 видно, что образец, полученный при pH 6, состоит из крупных агломератов кристаллических частиц ZrO_2 (рис. 3, а, б), тогда как для образца, синтезированного при pH 2, обнаружены дезагрегированные наночастицы ZrO_2 (рис. 3, б, в).

Заключение

Установлено, что при синтезе диоксида циркония методом Печини из цитратного комплекса pH реакционной смеси оказывает значительное влияние на размеры и фазовый состав частиц, формирующихся при последующей термической обработке ZrO_2 . Низкий pH комплекса (pH 2,0) способствует формированию дезагрегированных наночастиц диоксида циркония размером

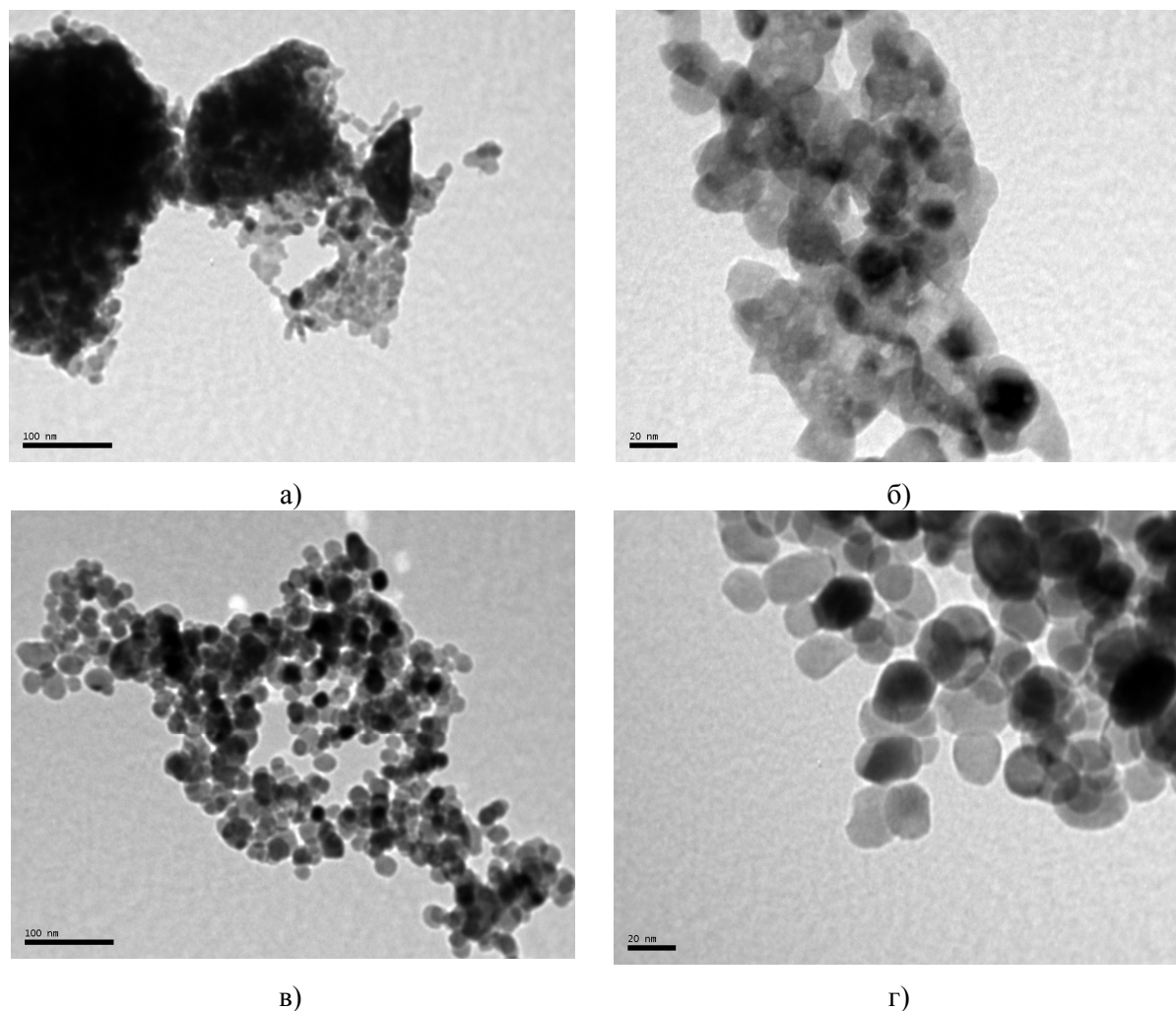


Рис. 3. ПЭМ-изображения образцов, полученных при pH 6 (а, б) и pH 2 (в, г)

15–20 нм преимущественно тетрагональной модификации, содержание которой в данном материале составляет 89 %. Повышение pH водного раствора комплекса циркония до 6 приводит к образованию крупных агрегатов с содержанием тетрагональной фазы не более 71 %.

Исследование было проведено при поддержке Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (№ 14.132.21.1449) и гранта Министерства образования и науки Российской Федерации № 01201255647.

Литература

1. Synthesis and characterization of mesoporous hydrous zirconium oxide used for arsenic removal from drinking water / A. Bortun, M. Bortun, J. Pardini et al. // *Mater Res Bull.* – 2010. – Vol. 45. – P. 142–148.
2. The use of low-nuclearity oxoperoxo molybdenum species to achieve high dispersions on zirconia materials / I. Shupyk, J.-Y. Piquemal, E. Briot et al. // *Applied Catalysis A: General.* – 2007. – Vol. 325. – P. 140–153.
3. Zhu, J. Partial oxidation of methane by O₂ and N₂O to syngas over yttrium-stabilized ZrO₂ // J. Zhu, J.G. van Ommen, L. Lefferts // *Catalysis Today.* – 2006. – Vol. 112. – P. 82–85.
4. Morphology and structure of YSZ powders: Comparison between xerogel and aerogel / J. Fenech, C. Viazzi, J.-P. Bonino et al. // *Ceramics International.* – 2009. – Vol. 35. – P. 3427–3433.
5. Surfactant-Induced Nonhydrolytic Synthesis of Phase-Pure ZrO₂ Nanoparticles from Metal-Organic and Oxocluster Precursors // M.A. Sliem, D.A. Schmidt, A. Bétard et al. // *Chem. Mater.* – 2013. – dx.doi.org/10.1021/cm301128a.

Кривцов Игорь Владимирович – кандидат химических наук, научный сотрудник научно-образовательного центра «Нанотехнологии», Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: zapasoul@gmail.com

Устименко Анна Владимировна – магистрант, кафедра экологии и природопользования, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: ustimenko_annie@mail.ru

Илькаева Марина Викторовна – аспирант, кафедра экологии и природопользования, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: mylegenda@gmail.com

Авдин Вячеслав Викторович – доктор химических наук, профессор, декан химического факультета, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: v.avdin@mail.ru

Bulletin of the South Ural State University
Series "Chemistry"
2013, vol. 5, no. 4, pp. 38–41

SYNTHESIS OF ZIRCONIA NANOPARTICLES VIA THERMAL DECOMPOSITION OF ZIRCONIUM COMPLEX WITH CITRIC ACID

I.V. Krivtsov, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, zapasoul@gmail.com

A.V. Ustimenko, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation,
ustimenko_annie@mail.ru

M.V. Ilkaeva, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, mylegenda@gmail.com

V.V. Avdin, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, v.avdin@mail.ru

The influence of pH value of zirconium oxycitrate solution on formation of ZrO₂ nanoparticles prepared via its thermal decomposition has been investigated. Powder X-ray diffractational analysis and transmission electron microscopy have been applied to characterize nanomaterial's properties. It has been established that the low pH value (pH 2,0) favors formation of non-agglomerated nanoparticles of the mainly tetragonal ZrO₂.

Keywords: ZrO₂, zirconia nanoparticles, stability of tetragonal ZrO₂.

References

1. Bortun A., Bortun M., Pardini J., Khainakov S.A., Garcia J.R. Synthesis and Characterization of Mesoporous Hydrous Zirconium Oxide Used for Arsenic Removal from Drinking Water. *Mater Res Bull.* 2010, vol. 45, pp. 142–148.

2. Shupyk I., Piquemal J-Y., Briot E., Vaulay M-J., Connan C., Truong S., Zaitsev V., Bozon-Verduraz F. The Use of Low-Nuclearity Oxoperoxo Molybdenum Species to Achieve High Dispersions on Zirconia. *Materials Applied Catalysis A: General*, 2007, vol. 325, pp. 140–153.

3. Zhu J., van Ommen J.G., Lefferts L. Partial Oxidation of Methane by O₂ and N₂O to Syngas Over Yttrium-Stabilized ZrO₂. *Catalysis Today*, 2006, vol. 112, pp. 82–85.

4. Fenech J., Viazzi C., Bonino J-P., Ansart F., Barnabe A. Morphology and Structure of YSZ Powders: Comparison Between Xerogel and Aerogel. *Ceramics International*, 2009, vol. 35, pp. 3427–3433.

5. Sliem M.A., Schmidt D.A., Betard A., Kalidindi S.B., Gross S., Havenith M., Devi A., Fischer R.A. Surfactant-Induced Nonhydrolytic Synthesis of Phase-Pure ZrO₂ Nanoparticles from Metal-Organic and Oxocluster Precursors. *Chem. Mater.*, 2013. dx.doi.org/10.1021/cm301128a.

Поступила в редакцию 21 июня 2013 г.