

ФОРМУВАННЯ БЛИЗЬКОГО ПОРЯДКУ АМОРФНОГО ДВООКИСУ ЦИРКОНІЮ, СТАБІЛІЗОВАНОГО ІТРІЄМ

ДВНЗ “Український державний хіміко-технологічний університет”, м. Дніпропетровськ

Методами дифракції Х-променів з використанням широкого і малокутового розсіяння встановлені області впорядкованого розташування атомів в аморфному двоокисі цирконію. Ці області мають розміри 4–5 нм і корелюють з розмірами областей когерентного розсіяння Х-променів в розчинах оксихлориду цирконію. Розглядається модель формування близького порядку розташування атомів в аморфному двоокисі цирконію. Показано, що добавки ітрію в концентрації до 3 мол. % (в перерахунку на Y_2O_3) не впливають на формування структури аморфного двоокису цирконію.

Вступ

Двоокис цирконію, як і багато інших оксидів металів, утворених зневодненням їх гідроксидів після видалення з них води, є аморфними за відношенням до Х-променів. Їх кристалізація протікає при подальшому термічному обробленні [1]. Температура кристалізації аморфних оксидів для різних елементів відрізняється несуттєво і знаходиться в інтервалі 350–650°C.

Аморфний двоокис цирконію кристалізується при 420°C з виділенням тепла та залишків OH^- -груп (в перерахунку на воду близько 1,5 ваг.%) з утворенням кубічної або тетрагональної кристалічної структури, яка термодинамічно стабільна тільки при температурі більше 1200°C [2]. В низці робіт показано, що формування тетрагональної структури ZrO_2 , при температурах його термодинамічної нестабільності, пов'язано з утворенням в розчинах його неорганічних солей полімерних тетрамірних гідроксокомплексів [3], які є енергетично вигідними для формування на їх основі зародків тетрагонального або кубічного двоокису цирконію. Другим не менш важливим фактором стабілізації тетрагональної структури ZrO_2 в полі її температурної нестабільності є наявність залишків аніонів, які повністю можуть видалятися при достатньо високих температурах термічної обробки солей чи гідроксидів цирконію [4].

Для розуміння цих процесів, а також процесів утворення нанокристалічної структури порошків ZrO_2 при тому чи іншому методі їх виготовлення, важливе значення мають дані про близький порядок розташування атомів в аморфному двоокисі цирконію.

© В.Г. Верещак, О.С. Баскевич, 2008

Вивчення процесу формування близького порядку аморфного ZrO_2 має суттєве значення для поняття фізико-хімічних процесів утворення нанокристалічної структури порошків двоокису цирконію.

Вперше дослідження процесу формування близького порядку аморфного двоокису цирконію, отриманого дегідратацією гідроксиду, було здійснено Doi [5]. Mazieres і Livage [6,7] вивчали формування аморфного двоокису цирконію з сумісно осаджених гідроксидів цирконію та магнію.

Розширення областей застосування стабілізованого двоокису цирконію в якості твердих електродів, високоміцної конструкційної кераміки, каталізаторів і адсорбентів інтенсифікувало дослідження як в галузі технологій синтезу, так і вибору відповідних стабілізуючих елементів [2]. Одним із найпоширеніших стабілізаторів двоокису цирконію є оксид ітрію [8].

Метою даної роботи було дослідження процесу формування близького порядку аморфного двоокису цирконію, стабілізованого ітрієм, виготовленого методом сумісного осадження гідроксидів цирконію та ітрію з солянокислих розчинів їх солей.

Матеріали

В роботі застосовувались розчини оксихлориду цирконію ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) виробництва Вільногірського ГМК. Вихідний оксихлорид цирконію піддавався доочищенню методом перекристалізації. Вихідні розчини мали концентрацію 0,01; 1,0 і 2,0 моль/л. Співосадження цирконію та ітрію виконували за методикою, наведеною в роботі [9]. Сумісно осаджені гідроксиди цирконію та ітрію мали склад $Zr_{0,93}Y_{0,03}O(OH)_x \cdot nH_2O$ і зневоднювались при температурі 350°C до вмісту вологи 5,

10 і 15 ваг. %. Всі зразки були аморфними за відношенням до X-променів.

Методика досліджень

Малокутові дослідження водних розчинів оксихлориду цирконію здійснювали на дифрактометричній приставці КРМ-1 в монохроматизованому $\text{Cu-K}\alpha$ випромінюванні. Монохроматизація випромінювання досягалася використанням нікелевого селективно-поглинального фільтра товщиною 0,021 мм. Для конкретного випромінювання за допомогою електронно-обчислювального пристрою (ЕВУ-1-1) вибирали коефіцієнт підсилення, ширину вікна дискримінації та поріг дискримінації. Юстування КРМ-1 виконували з використанням кривої малокутового розсіяння зразка "Люполен" в камері Краткі до тих пір, поки крива малокутового розсіяння зразка розчину оксихлориду цирконію не співпадала з нею після досягнення кута в 16 кутових хвилин. Сканування здійснювали в дискретному режимі з кроком 1' (кутова хвилина) [10].

Розміри областей когерентного розсіяння в розчинах оксихлориду цирконію визначали за експериментальними даними за допомогою формули Гінье [11]:

$$(R^0)^2 = \frac{1}{V} \int r^2 d^3r,$$

де R^0 – середній радіус області когерентного розсіяння; V – об'єм області когерентного розсіяння.

Структура аморфного двоокису цирконію вивчалася методами дифракції X-променів з використанням широкого і малокутового розсіяння. Дифракційні криві отримували на дифрактометрі ДРОН-3 в монохроматизованих $\text{Mo-K}\alpha$ і $\text{Co-K}\alpha$ випромінюваннях.

Результати досліджень та їх обговорення

Як було вказано вище, в розчинах оксихлориду цирконію останній присутній в вигляді полімерних гідроксокомплексів відповідних розмірів які є основою для формування кристалічної структури гідроксиду, а в подальшому і оксиду цирконію.

Для підтвердження цього факту методом малокутового розсіяння X-променів були досліджені розчини оксихлориду цирконію з концентрацією 0,01, 1,0 і 2,0 моль $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ /л (рис. 1).

В результаті досліджень встановлено, що в розчинах оксихлориду цирконію розміри областей когерентного розсіяння при збільшення концентрації оксихлориду з 0,01 до 2,0 моль/л зменшуються від 5,5 до 2,2 нм.

Характерний вид кривих малокутового рентгенівського розсіяння свідчить про те, що форма областей когерентного розсіяння в водних розчинах близька до еліпсоїдної форми. Цей факт вказує на те, що під впливом молекул води гідроксо-

комплекси Zr^{+4} формують структуру з мінімальною енергією утворення. Отримані результати співпадають з даними Glearfield [3]. Величина розмірів областей впорядкованого розташування атомів в розчинах хлороксиду цирконію корелює також з розміром часток висушеного на повітрі гідроксиду цирконію розрахованого нами в роботі [12], а також даними, які наведені в роботі [13].

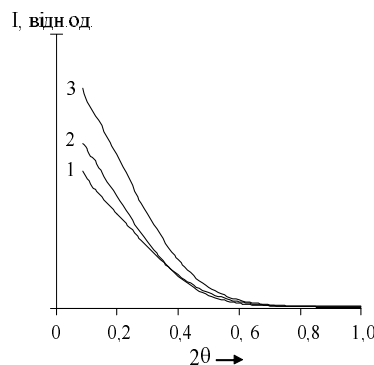


Рис. 1. Криві малокутового розсіяння розчинів оксихлориду цирконію, в молях /літр: 1 – 0,01; 2 – 1,0; 3 – 2,0

Це дає підстави стверджувати, що первинні частки, які є структурними елементами побудови наступних наночасток двоокису цирконію, формуються уже на стадії розчину у вигляді полімерних гідроксополімерних комплексів, первинним елементом яких є тетрамірні структури цирконію.

Близький порядок розташування атомів в аморфному двоокисі цирконію досліджували методом ширококутового розсіяння X-променів. Нормування кривих інтенсивностей ширококутового розсіяння X-променів проводили за методикою [14,15].

На рис. 2 наведені найбільш характерні структурні фактори порошків аморфного двоокису цирконію з вмістом 5, 10, 15 ваг. % води в перерахунок на OH^- групи.

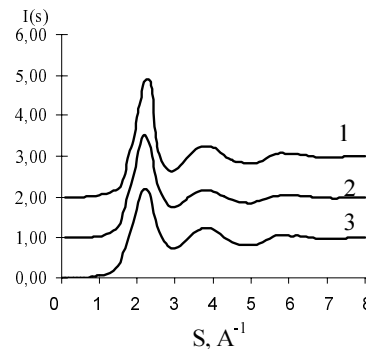


Рис. 2. Структурні фактори аморфного двоокису цирконію при вмісті води в ваг. %: 1 – 5; 2 – 10; 3 – 15

Отримані експериментальні дані дозволили визначити наступні загальні закономірності для всіх

зразків: висота першого максимуму структурного фактору зменшується, а його положення незначно зміщуються в бік великих кутів при збільшенні вологи в зразкові. Другі максимуми структурних факторів мають майже однакову форму.

Для визначення типу упаковки та найбільш вірогідних радіусів координаційних сфер і координаційних чисел проведено моделювання функції радіального розподілу атомів (ФРРА) за методикою [16].

Аналіз отриманих даних показав, що найкращі результати при розшифровці близького порядку аморфного двоокису цирконію дає аподизована функція радіального розподілу атомів

$$G(r) = 4\pi r \rho_0 + \frac{2}{\pi} \int_0^{s_m} (i(s)-1) \cdot s \cdot \exp(-\tau s^2) \cdot \sin(sr) ds,$$

де r – найбільш ймовірна міжатомна відстань; $i(s)$ – експериментальний структурний фактор; s – вектор оберненої ґратки; ρ_0 – середня атомна густина; τ – коефіцієнт аподизації (в даному випадку $\tau=0,01$) (рис. 3).

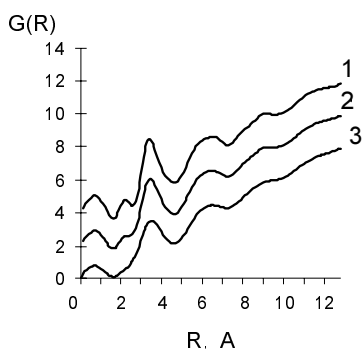


Рис. 3. Функції радіального розподілу атомів аморфного оксиду цирконію при вмісті вологи в ваг. %: 1 – 5; 2 – 10; 3 – 15

Моделювання структури аморфних порошоків двоокису цирконію проведено в припущенні, що тип упаковки атомів цирконію гексагональний, а ОВРА (області впорядкованого розташування атомів), із яких утворюється близький порядок, мають октаедричні форми. Моделювання близького порядку проводили апроксимацією ФРРА набором гаусівських кривих [16,17]:

$$G(r) = \sum_m \frac{Z_m}{r_m \sqrt{\pi(2\bar{u}_m^2 + 4\pi\tau)}} \left\{ \exp\left[-\frac{(r-r_m)^2}{(2\bar{u}_m^2 + 4\pi\tau)} \right] - \exp\left[-\frac{(r+r_m)^2}{(2\bar{u}_m^2 + 4\pi\tau)} \right] \right\},$$

де Z – координаційні числа; \bar{u}_m^2 – середньоквадратичні відносні зміщення атомів з положення рівноваги, які визначаються із формули [6]:

$$u_{Zr-O}^2 = \frac{18k_B T}{\sqrt{m_{Zr} m_O} (2\pi k_m)^2} \times \left[\sqrt{\frac{m_{Zr}}{m_O}} + \sqrt{\frac{m_O}{m_{Zr}}} - \frac{\sin(2\pi k_m r_1)}{2\pi k_m r_1} \right],$$

де k_B – постійна Больцмана; T – абсолютна температура системи; m – маса атомів; k_m – максимальне значення хвильового вектора ($k_m \cong 1,5r_1$); r_1 – найменше значення відстані між атомами, яке визначається з ФРРА.

В рамках запропонованої моделі близького порядку для аморфного двоокису цирконію (рис. 4) вибирали щільні упаковки елементарних поліедрів двох типів: октаедрів та тетраедрів (такі поліедри моделюють найбільш щільні упаковки).

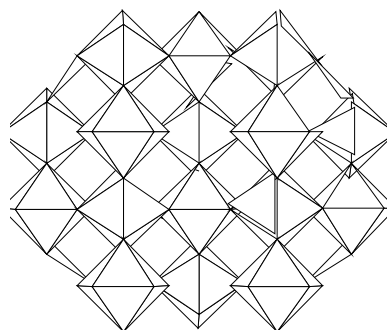


Рис. 4. Октаедрична модель аморфного двоокису цирконію

В результаті моделювання встановлено, що найбільш ймовірні форми ОВРА мають форму октаедрів, які розміщуються на гексагональних матрицях, що утворені із атомів цирконію [14]. Дані розшифровки подані в таблиці.

Дані розшифровки структури аморфного двоокису цирконію

№ зразка	R–O–O	R–Zr–Zr	R–Zr–O	N	L, Å ⁰
1	4,28	3,45	2,38	12,14	45
2	4,33	3,44	2,25	13,69	52
3	4,26	3,43	2,25	11,25	48

Примітка: N – координаційне число; L – середній розмір ОВРА

Отримані дані з міжатомних відстаней Zr–Zr, Zr–O і O–O практично співпадають з даними роботи [5]. Нами не помічено впливу добавок ітрію на формування близького порядку в аморфному двоокисі цирконію. На наш погляд це пов'язано з малою концентрацією ітрію у вихідному розчині. Як показують прості розрахунки при концентрації Y_2O_3 3 мол. % один атом ітрію припадає на 1,3–1,5 періоди кристалічної решітки кристалічного тетрагонального двоокису цирконію. В аморфному стані первинні частки двоокису цирконію, як показано в роботі [5], мають плоску двомірну решітку. В такому варіанті співвідно-

шення між періодом решітки і концентрацією ітрію збільшується до 3,2, що не може суттєво впливати на формування близького порядку в аморфному двоокисі цирконію.

Висновки

В результаті здійснених досліджень встановлено, що області впорядкованого розташування атомів в аморфному двоокисі цирконію мають розмір 4–5 нм і корелюють з областями когерентного розсіяння X-променів розчинами оксихлориду цирконію.

Найбільш ймовірними формами ОБРА в аморфному двоокисі цирконію є октаедрично розташовані шари цирконію, зверху та знизу яких знаходиться кисень і OH^- групи.

Оскільки весь об'єм неможливо заповнити одними октаедрами, то між ними існують атоми кисню і (вакансії) цирконію які не входять до будь-якого октаедру.

При концентрації ітрію до 3 мол. % (в перерахунку оксид ітрію) його вплив на формування близького порядку в аморфному двоокисі цирконію не було помічено.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Гидратированные оксиды элементов IV и V групп // Плетнев Р.Н., Ивакин А.А., Клещев Д.Г., Денисова Т.А., Бурмистров В.А. — М.: Наука, 1986. — 160 с.
2. Стрекаловский В.Н., Полежаев Ю.М., Пальгуев С.Ф. Оксиды с примесной разупорядоченностью (состав, структура, фазовые превращения). — М.: Наука, 1987. — 160 с.
3. Glearfield A. Crystalline hydrous zirconia // Inorg. Chem. — 1969. — Vol.3. — № 1. — P.146-148.
4. Глушкова В.Б., Щербакова Л.Г. О механизме кристаллизации аморфной гидроокиси циркония // Докл. АН СССР. — 1971. — Т.197. — № 2. — С.377-380.
5. Doi K. La structure atomique de ZrO_2 amorphe // Bull. Soc. Franc. Miner. Crist. — 1966. — Vol.89. — № 3. — P.216-225.
6. Mazieres C., Livage J. Contribution a l'etude de l'oxide de zirconium hydrate amorphe // Bull. Soc. Chim. France. — 1968. — № 2. — P.507-513.
7. Livage J., Vivien D., Mazieres C. Nature et proprietes de l'oxide de zirconium divise obtenu par precipitation // Cjmple rendus joumees des etudes solides finement divises. — Saclay. — 1968. — P.39-44.
8. Keegan C., Wincewicz Joyce S. Cooper Taxonomies of SOFC material and manufacturing alternatives // J. of Power Sources. — 2005. — Vol.140. — P.280-296.
9. Влияние добавок Nb_2O_5 на синтез и свойства стабилизированного диоксида циркония циркония / В.Г. Верещак, А.А. Пасенко, А.А. Хлопицкий, А.С. Баскевич // Вопр. химии и хим. технологии. — 2007. — № 6. — С.55-58.
10. Kratky O., Pilz I., Schmidt P.I. Absolute intensity measurement of small-angles X-rays scattering by means of standard sample // J. Colloid and Interface Sci. — 1966. — Vol.24. — № 1. — P.211-215.
11. Гинье А. Рентгенография аморфных материалов. — М.: Физматгиз, 1961. — 604 с.
12. Исследование фрактальной структуры нанопорошков стабилизированного диоксида циркония / В.Г. Верещак, Ю.П. Гомза, А.А. Пасенко, К.М. Сухой // Вопр. химии и хим. технологии. — 2007. — № 6. — С.92-95.
13. Влияние температуры на структурные характеристики наночастиц диоксида циркония, полученного в условиях СВЧ-воздействия / Стрижак П.Е., Трипольский А.И., Гурник Т.Н. и др. // Теорет. и эксперимент. химия. — 2008. — Т.44. — № 3. — С.138-143.
14. Скрышевский А.Ф. Структурный анализ жидких и аморфных материалов. — М.: Высш. шк., 1980. — 328 с.
15. Джеймс Р. Оптические принципы дифракции рентгеновских лучей. — М.: Иностран. лит., 1950. — 572 с.
16. Баскевич О.С., Гуливец О.М., Заблудовский В.О. Моделирование структуры близкого порядка в сплавах Ni-P // Укр. физ. журн. — 2004. — Т.49. — № 12. — С.1197-1200.
17. Баскевич А.С., Гуливец А.Н., Заблудовский В.А. Ближний порядок рентгеноаморфных сплавов Ni-P и Co-P, полученных импульсным электроосаждением // Металлофизика и новейшие технологии. — 2004. — Т.26. — № 9. — С.1151-1161.

Надійшла до редакції 25.09.2008