

УДК 546.831.4+661.883.1

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ ИСХОДНЫХ АЛКОКСИДОВ И УСЛОВИЙ ТЕРМООБРАБОТКИ ПОЛУЧАЕМЫХ В РЕЗУЛЬТАТЕ ИХ ГИДРОЛИЗА ОСАДКОВ НА МОРФОЛОГИЮ И УДЕЛЬНУЮ ПОВЕРХНОСТЬ ПОРОШКОВ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

¹Онорин С.А., ¹Казakov Д.А., ²Пономарев В.Г.

¹ФГБОУ ВПО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет», Пермь, e-mail: stanislav_o@mail.ru;

²ООО «Научно-производственное предприятие «СТАРТ»

В статье обсуждаются результаты исследования влияния химической природы исходных алкоксидов циркония и температуры прокаливания образующихся в результате их гидролиза оксогидроксидных осадков на морфологические характеристики конечных продуктов – порошков диоксида циркония (ДЦ). Установлено, что тип исходного алкоксида циркония слабо влияет на гранулометрический состав получаемых порошков ДЦ: содержание мелких частиц (менее 0,5 мкм) в порошках ДЦ, полученных гидролизом тетрабутоксидов, тетрапропоксидов или тетраэтоксидов циркония, находилось в пределах 90–85%. При нагреве осадков оксогидроксида циркония в интервале от 100 до 900°C величина удельной поверхности ($S_{уд}$) у порошков ДЦ уменьшается с 250 до 18 м²/г ZrO₂. Одновременно происходит увеличение с 5 до 33% доли широких каналов (20–40 нм) и уменьшение с 38 до 23% доли узких каналов (5–10 нм) в частицах материалов. Проведение термообработки оксогидроксидных осадков циркония при заданных условиях является эффективным способом регулирования гранулометрического состава, удельной поверхности и размера пор у получаемых порошков ДЦ. При этом химическая природа алкоксида циркония, использованного для гидролиза, не оказывает существенного влияния на эти свойства порошков ДЦ.

Ключевые слова: алкоксиды циркония, оксогидроксид циркония, диоксид циркония, синтез, свойства

THE EFFECT OF CHEMICAL NATURE OF INITIAL ALKOXIDES USED FOR HYDROLYSIS AND CALCINATION CONDITIONS OF OBTAINED PRECIPITATES ON MORPHOLOGY AND SPECIFIC SURFACE AREA OF ZIRCONIUM DIOXIDE POWDERS

¹Onorin S.A., ¹Kazakov D.A., ²Ponomarev V.G.

¹Perm National Research Polytechnic University, Perm, e-mail: stanislav_o@mail.ru;

²LLC «Research and Production Company «START»

In the paper the effect of chemical nature of initial zirconium alkoxides used for hydrolysis and calcination temperature of obtained oxyhydroxide precipitates on morphological characteristics of the final products (zirconium dioxide (ZD) powders) are discussed. It was shown that type of initial zirconium alkoxide only slightly influenced on the granulometric composition of obtained ZD powders: content of fine particles (smaller than 0,5 microns) in ZD powders obtained by hydrolysis of tetrabutoxide, tetraethoxide or tetrapropoxide of zirconium was within 90–85%. When zirconium oxyhydroxide precipitates were heated at temperatures from 100 to 900°C the specific surface area (S_{sp}) of ZD powders decreases from 250 to 18 m²/g ZrO₂. Simultaneously in the particles of the materials an increase of fraction of wide channels (20–40 nm) from 5 to 33% and a decrease of fraction of narrow channel (5–10 nm) from 38 to 23% were observed. Heat treatment of zirconium oxyhydroxide precipitates under specified conditions is an effective way to control of particles size distribution, specific surface area and pore size of the resulting ZD powders. In this case the chemical nature of zirconium alkoxide used for hydrolysis does not influence on these properties of ZD powders significantly.

Keywords: zirconium alkoxides, zirconium oxyhydroxide, zirconium dioxide, synthesis, properties

Перспективным способом получения ультрадисперсных порошков диоксида циркония является алкоксидный метод [1–3]. Его важным достоинством является возможность достижения у синтезируемых порошков диоксида циркония (ДЦ) однородности вплоть до молекулярного уровня. Алкоксидный метод предусматривает проведение реакции гидроксидирования алкоксида циркония с образованием оксогидроксида циркония, который при последующей термообработке превращается в ДЦ. От выбора исходного алкоксида и условий термообработки оксогидроксидного осадка во

многом зависят физико-химические свойства получаемых порошков ДЦ.

Целью работы являлось определение взаимосвязи между химической природой взятых для гидролиза алкоксидов циркония, температурой прокаливания образующихся в результате их гидролиза оксогидроксидных осадков и морфологическими характеристиками конечных продуктов – порошков ДЦ.

Экспериментальная часть

Для синтеза образцов ДЦ использовали спиртовые растворы алкоксидов циркония (IV): тетрабутоксид (ТБЦ), тетрапропоксид (ТПЦ) или тетраэтоксид

(ТЭЦ) циркония. Гидролиз проводили добавлением воды к раствору соответствующего алкоксида. Полученные в результате гидролиза оксогидроксидные осадки, после промывки, высушивали до постоянной массы на воздухе. Для оценки влияния условий термообработки на свойства порошков ДЦ высушенные на воздухе образцы нагревали до заданной температуры со скоростью 10 град/мин, выдерживали в печи в течение 1 ч и охлаждали вместе с печью до комнатной температуры.

Изучение морфологии синтезированных образцов проводили на оптическом микроскопе «Axio Image» фирмы Carl Zeiss, снабженном видеокамерой Axio Cam ERc5s (разрешение 5 МП). Использовали следующую методику: исследуемый образец диспергировали в этиловом спирте ультразвуком (частота 44 кГц, интенсивность 50 Вт/см², продолжительность 10 мин). Затем суспензию помещали на предметном стекле в микроскоп, предварительно испарив спирт, и проводили фотосъемку образца в отраженном свете («тёмнопольное изображение») при увеличении 1000X. Для определения распределения частиц по размерам использовали стандартную программу обработки фотоизображения фирмы Carl Zeiss, которая входит в комплект прибора [4].

Измерение удельной поверхности порошков выполняли на установке «СОРБИ-MS» по 4-точечному методу БЭТ. Распределение пор по размерам – методом определения полной внешней поверхности с градуировкой по заданному объему газа-адсорбата [5]. В качестве газа-адсорбата использовали газообразный азот особой чистоты (ГОСТ 9293-74), в качестве газа-носителя – газообразный гелий высокой чистоты (марка 60, ТУ 0271-001-45905715-02). Обработку результатов экспериментов вели с использованием пакета прикладных программ, который входит в комплект установки [5].

Результаты исследования и их обсуждение

Проведенные эксперименты показали, что, в отличие от электронной микроскопии [2], метод оптической микроскопии не позволил зафиксировать размер первичных частиц, но оказался весьма полезным для оценки формы и размера агрегатов, состоящих из этих частиц. Результаты проведенных экспериментов обобщены на рис. 1 и в табл. 1.

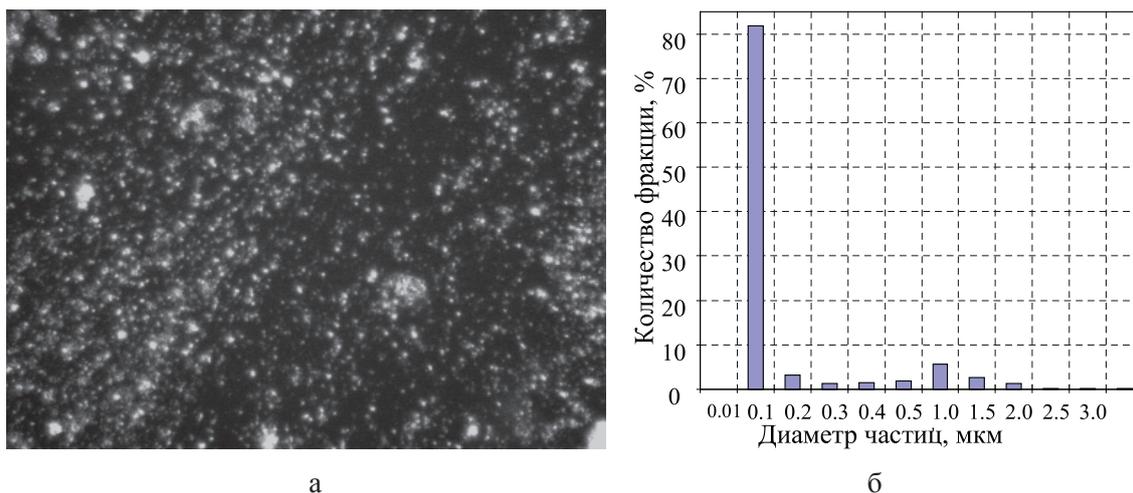


Рис. 1. Микрофотография (а) и гранулометрический состав (б) осадка оксогидроксида циркония, полученного из ТБЦ и высушенного при 20°С

Проведенный анализ микрофотографий осадков оксогидроксида циркония и содержания в них фракций с различным размером частиц показал, что морфологический состав порошков слабо зависит от химической природы алкоксида циркония, из которого велось получение оксогидроксидного осадка. Как видно из табл. 1, содержание мелких частиц (менее 0,5 мкм) в порошках ДЦ, полученных гидролизом ТБЦ, ТПЦ или ТЭЦ находится в пределах 90–85 % по массе.

Из этой же таблицы следует, что для синтеза порошков ДЦ с наименьшим размером частиц предпочтительнее выбирать ТБЦ, который обеспечивает получение материа-

лов со средним размером частиц на уровне 0,25 мкм и величиной удельной поверхности ($S_{уд}$) примерно 250 м²/г ZrO₂ (для высушенного на воздухе при 20°С порошка).

Повышение температуры прокаливания оксогидроксидных осадков увеличивает средний размер частиц порошков ДЦ (табл. 2, рис. 2). Однако даже в нагретых до 600°С порошках ДЦ сохраняется примерно 80 % частиц с размером менее 0,5 мкм (табл. 2).

Повышение температуры прокаливания осадков оксогидроксида циркония снижает величину $S_{уд}$ получаемых порошков ДЦ, а также изменяет размер пор в частицах

(рис. 2 и 3). При нагреве осадков оксигидроксида циркония в интервале от 100 до 900 °С величина $S_{уд}$ у порошков ДЦ снижается с 250 до 18 м²/г ZrO₂. Одновременно

происходит увеличение с 5 до 33% доли широких каналов (20–40 нм) и уменьшение с 38 до 23% доли узких каналов (5–10 нм) в частицах материалов.

Таблица 1
Гранулометрический состав и удельная поверхность высушенных при 20 °С оксигидратных осадков, полученных из ТЭЦ, ТБЦ и ТПЦ

| Размер частиц, мкм | Содержание фракций, % по массе | | |
|---|--------------------------------|-------------|-------------|
| | ТЭЦ | ТБЦ | ТПЦ |
| 0,01 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| 0,30 | 85,68 | 86,31 | 75,35 |
| 0,50 | 4,88 | 3,44 | 10,54 |
| 1,00 | 6,32 | 5,69 | 12,33 |
| Средний размер частиц, мкм | 0,26 | 0,25 | 0,38 |
| Удельная поверхность, м ² /г | 251,9 ± 2,7 | 250,6 ± 4,8 | 282,9 ± 6,6 |

Таблица 2
Влияние термообработки осажденных из ТБЦ оксигидроксидных осадков на гранулометрический состав порошков ДЦ

| Размер частиц, мкм | Содержание фракций (% по массе) в порошках ДЦ, прокаленных при температуре (°С): | | | | |
|----------------------------|--|-------|------|-------|-------|
| | 20 | 105 | 350 | 600 | 900 |
| 0,01 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| 0,30 | 86,31 | 81,96 | 79,4 | 73,89 | 60,88 |
| 0,50 | 3,44 | 5,78 | 5,6 | 7,62 | 10,82 |
| 1,00 | 5,69 | 8,13 | 9,26 | 12,12 | 14,47 |
| Средний размер частиц, мкм | 0,25 | 0,27 | 0,32 | 0,37 | 0,53 |

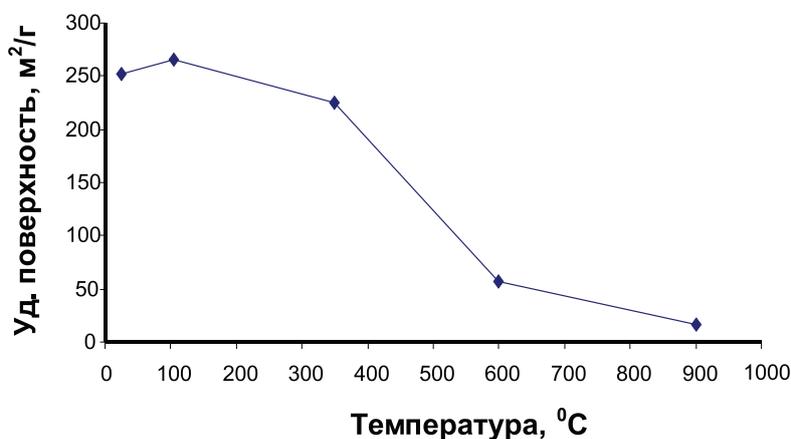


Рис. 2. Влияние температуры прокаливания осажденного из ТБЦ оксигидроксидного осадка на величину удельной поверхности порошков ДЦ

Причина наблюдаемых явлений может быть связана с особенностью процессов, происходящих при спекании частиц в ходе нагрева материалов.

Заключение

В результате проведенных исследований получены новые сведения о взаимо-

связи условий синтеза и свойств порошков ДЦ, а также – определены дополнительные пути регулирования морфологических характеристик данных материалов. Проведение термообработки оксигидроксидных осадков циркония при заданных условиях является эффективным способом регулирования гранулометрического состава,

удельной поверхности и размера пор у получаемых порошков ДЦ. При этом химическая природа алкоксида циркония, исполь-

зованного для гидролиза, не оказывает существенного влияния на эти свойства порошков ДЦ.

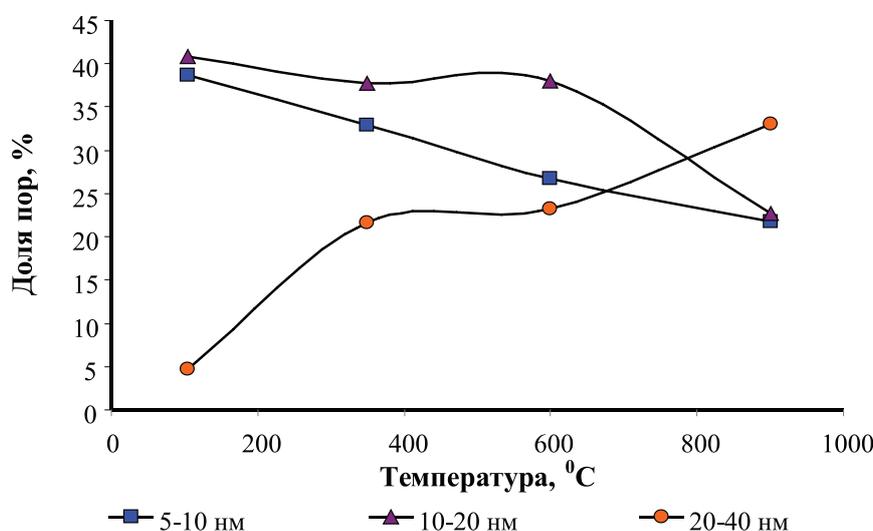


Рис. 3. Влияние температуры прокалывания осажжденного из ТБЦ оксигидроксидного осадка на размер каналов в порошках ДЦ

Работа выполнена при поддержке гранта Министерства образования Пермского края для реализации научного проекта международной исследовательской группой ученых (Соглашение № С-26/620 от 19.12.2012).

Список литературы

1. Казаков Д.А., Портнова А.В., Онорин С.А., Пономарев В.Г., Третьяков В.А. Применение ИК-спектроскопии для изучения процесса гидролиза алкоксидов титана и циркония // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2011. – Т. 54, № 6. – С. 39–42.
2. Казаков Д.А., Портнова А.В., Онорин С.А. Исследование процесса гидролиза тетра-*n*-бутоксид циркония в водно-спиртовой среде // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2010. – Т. 53, № 11. – С. 9–13.
3. Филд Р., Коув П. Органическая химия титана. – М.: Мир, 1969. – 263 с.
4. Оптический микроскоп «Axio Imager» с видеокamerой Axio Cam ERc5s. Carl Zeiss, Германия. Руководство по эксплуатации. – 2010. – С. 33.
5. Прибор для измерения удельной поверхности дисперсных материалов серии СОРБИ: модификация «СОРБИ-MS». Руководство по эксплуатации. Новосибирск. – 2010. – С. 41.

References

1. Kazakov D.A., Portnova A.V., Onorin S.A., Ponomarev V.G. *Izv. Vuzov. Khimiya i khim. Tekhnologiya*. 2011, no. 6, pp. 39–42.
2. Kazakov D.A., Portnova A.V., Onorin S.A. *Izv. Vuzov. Khimiya i khim. Tekhnologiya*. 2010, no 11, pp. 9–13.
3. Fild R., Kouy P. *Organicheskaya khimiya titana*. Moscow, 1969. 263 p.
4. *Opticheskiy mikroskop «Axio Imager» s videokameroy «Axio Cam ERc5s»*. Carl Zeiss, Germaniya. Rukovodstvo po ekspluatatsii. 2010. 33 p.
5. *Pribor dlya izmereniya udelnoy poverkhnosti dispersnykh materialov serii SORBY: modifikatsiya «SORBY-MS»*. Rukovodstvo po ekspluatatsii. Novosibirsk. 2010. 41 p.

Рецензенты:

Баталин Б.С., д.т.н., профессор кафедры «Строительный инжиниринг и материаловедение» Пермского национального исследовательского политехнического университета, г. Пермь;

Пойлов В.З., д.т.н., профессор, заведующий кафедрой химических технологий Пермского национального исследовательского политехнического университета, г. Пермь.

Работа поступила в редакцию 18.04.2014.