

PACS: 81.16.-c, 81.07.wx, 65.80.-g, 78.30.Hv

О.А. Горбань, И.А. Даниленко, Г.К. Волкова, Т.Е. Константинова

ФОРМИРОВАНИЕ АМОРФНЫХ И КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ ТЕТРАГОНАЛЬНОГО ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины

Статья поступила в редакцию 11 апреля 2016 года

С использованием методов термогравиметрии (ТГ), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и рентгеноструктурного анализа (РСА) изучена кинетика отдельных стадий формирования наночастиц, полученных многостадийным методом химического осаждения. Описан механизм и определены кинетические параметры (эффективные константы скорости и энергии активации) процессов формирования ксерогеля, его последующей дегидратации и кристаллизации, а также роста оксидных наночастиц в температурном диапазоне 500–1000 °С. Показано, что механизм роста наночастиц не одинаковый для всего температурного диапазона и согласно оцененным кинетическим параметрам можно выделить 2 диапазона (500–700 и 700–1000 °С) с разной зависимостью константы скорости роста частиц от температуры. Обнаружено, что характерное для первого диапазона аномальное поведение константы скорости обусловлено процессами распада матрицы диоксида циркония при потере остаточной химически связанной воды.

Ключевые слова: кинетика дегидратации, кинетика кристаллизации, наночастицы диоксида циркония, энергия активации

З використанням методів термогравіметрії (ТГ), диференціальної скануючої калориметрії (ДСК) та рентгеноструктурного аналізу (РСА) досліджено кінетику окремих стадій формування наночастинок, що отримані багатостадійним методом хімічного осадження. Описано механізм і визначено кінетичні параметри (ефективні константи швидкості та енергії активації) процесів формування наночастинок ксерогелю, їхньої подальшої дегідратації та кристалізації, а також росту оксидних наночастинок у температурному діапазоні 500–1000 °С. Показано, що механізм росту оксидних наночастинок не є однаковим для всього температурного діапазону та згідно з оціненими кінетичними параметрами можна виділити 2 діапазони (500–700 та 700–1000 °С) з різною залежністю константи швидкості зростання частинок від температури. Виявлено, що характерна для першого діапазону аномальна залежність константи швидкості обумовлена процесами розпаду матриці двооксиду цирконію при втраті залишкової хімічно зв'язаної води.

Ключові слова: кінетика дегідратації, кінетика кристалізації, наночастинки двооксиду цирконію, енергія активації

1. Введение

Анализ мирового рынка наноматериалов [1] показывает, что наиболее востребованным сегментом применения нанопорошков является химическая, электрохимическая, полимерная (сегмент составляет около 60%), а также полупроводниковая (сегмент до 25%) промышленность, остальное приходится на сектор биотехнологий (~ 15%) и другие применения (5%). При этом характеристики наноматериалов, необходимые для их эффективного внедрения в разных сегментах рынка, априори не могут быть одинаковыми, и сами наноматериалы следует рассматривать как функционально-ориентированные системы, созданные под конкретные эксплуатационные задачи. Важным моментом в этом аспекте является создание технологии получения наноматериалов, которая позволяет управлять их характеристиками в процессе их синтеза. Развитие таких технологий должно опираться на исследование фундаментальных основ процессов зародышеобразования и роста частиц. Технологии получения оксидных наноматериалов, базирующиеся на методе химического осаждения, являются одними из наиболее перспективных для внедрения как в лабораторной, так и промышленной практике. Особенностью этого метода является его многостадийность, включающая:

- 1) синтез частиц гидрогеля и формирование наночастиц ксерогеля аморфного гидроксида;
- 2) дегидратация и кристаллизация наночастиц ксерогеля;
- 3) синтез оксидных частиц (кристаллический оксид).

На рис. 1 приведена общая схема формирования наночастиц методом осаждения.

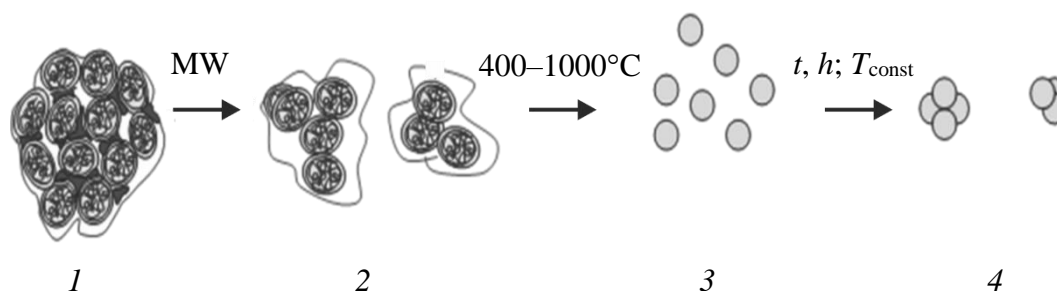


Рис. 1. Общая схема формирования оксидных наночастиц по технологии химического осаждения: 1 – гидрогель; 2 – ксерогель; 3, 4 – оксидные наночастицы

Многостадийность процесса синтеза наночастиц и различие в режимах термической обработки на отдельных стадиях вызывают необходимость применения к каждой из них разных кинетических подходов. Так, первая стадия технологии является изотермической и реализуется в условиях СВЧ-нагрева, тогда как на второй стадии используется неизотермический режим нагрева. В случае диоксида циркония формирование оксидных нанопорошков происхо-

дит в результате ряда последовательных реакций дегидратации, кристаллизации, деструкции, присоединения, роста частиц, происходящих в условиях температурной обработки гидрогеля и ксерогеля.

Процессы, протекающие на первых двух стадиях, зависят от природы, концентрации прекурсоров, типа легирующей добавки, режима сушки гидрогеля и определяют степень связности наночастиц в аморфном ксерогеле и в структуре оксидных частиц [2–4]. Первая стадия процесса – сушка гидрогеля гидроксида циркония – обычно описывается в рамках подхода Ерофеева–Аврами [5]. Вторая стадия – сушка ксерогеля с неизотермическим режимом температурной обработки – включает процессы дегидратации и кристаллизации, для описания которых предложен целый ряд механизмов [6]. Кристаллизация наночастиц ксерогеля происходит лавинообразно, и первые кристаллы имеют большие области когерентного рассеяния, но при увеличении времени изотермического отжига в этом температурном диапазоне наблюдается уменьшение их размеров [4]. В ходе дальнейшего отжига при более высоких температурах происходят последующие процессы дегидратации, ухода примесных ионов, окклюдированных на поверхности, дегидрогенизации [7]. Третья стадия – формирование и рост оксидных частиц в условиях изотермического температурного отжига в диапазоне температур 500–1000°C. Кроме того, на этой стадии происходит формирование поверхности оксидных частиц и их самоорганизация, что проявляется в изменении фрактальной размерности системы [8–10].

Исследования последних лет показали, что рост наночастиц в процессе синтеза может происходить не только по классическому механизму (за счет присоединения к их поверхности отдельных атомов, ионов, кластеров и др.), сформулированному Оствальдом более 100 лет назад [11,12], но и по другим механизмам, которые в какой-то мере схожи с механизмом микроблочного роста частиц в расплаве (ориентированное присоединение, ориентированная агрегация или ориентированная консолидация) [13–20]. Ориентированная агрегация – это особый случай агрегации, когда первичные кристаллы объединяются для образования вторичного кристалла. Этот механизм используют при описании формирования текстуры материалов, которые кристаллизуются [21]. Протекание процесса самопроизвольной ориентированной агрегации наночастиц с термодинамической точки зрения иногда связывают с энтропийным эффектом [22]. Изменение энтропии в этом случае имеет две составляющие: первая увеличивается при росте количества вариантов свободной ориентации наночастиц пропорционально их концентрации (ориентация отдельных частиц независимо от ориентации соседних частиц); вторая связана с возможностью малых локальных смещений, которые изменяют варианты упаковки (увеличивается при параллельной упаковке наночастиц).

Наиболее используемые кинетические модели для описания роста частиц включают по отдельности или вместе процессы укрупнения частиц и ориентированного присоединения. Механизм укрупнения частиц [17,20] описывает

их увеличение как характерное время $t \sim r^n - r_0^n$ (где $n < 3$ – для растворов, а $n = 2$ и $n = 4$ – для зародышеобразования в твердом растворе или расплаве). Однако этот механизм не описывает рост частиц в суспензиях или концентрированных дисперсных системах. В последнем случае более эффективной оказалась модель, которая включает одновременно два процесса (укрупнение и ориентированное присоединение) и базируется на уравнении коагуляционного механизма Смолуховского [16].

В работе [23] рассмотрен рост наночастиц оксида цинка с использованием трех моделей (линейной и классической моделей укрупнения и модели одновременного укрупнения и ориентированной агрегации), для которых оценены константы скорости и энергии активации процесса формирования наночастиц и показано, что все модели удовлетворительно описывают увеличение размера частиц на начальных стадиях роста. Эти модели также апробированы при исследовании процессов роста частиц разной природы [19,24,25]. Вместе с тем в большинстве технологий для формирования оксидных наночастиц время изотермической выдержки увеличивается [26], что ведет к необходимости изучения кинетики не только на ранних стадиях их формирования, но и при значительном времени отжига с целью более эффективного управления характеристиками наночастиц (размером, состоянием поверхности и т.д.).

Поскольку продукт каждой предыдущей стадии является прекурсором для получения продукта последующей стадии (в частности, гидрогель гидроксида циркония есть прекурсор для получения ксерогеля гидроксида циркония, который, в свою очередь, является прекурсором для синтеза оксидных наночастиц диоксида циркония), характеристики конечных оксидных частиц будут зависеть от характеристик промежуточных продуктов, а следовательно, и от условий их синтеза. В связи с этим целью настоящей работы является комплексное описание процесса формирования и роста наночастиц на основе диоксида циркония, включающее различные кинетические подходы к описанию трех последовательных стадий получения диоксида циркония: формирования ксерогеля; дегидратации и кристаллизации частиц ксерогеля; роста кристаллических частиц диоксида циркония при длительном времени выдержки.

2. Материалы и методы исследования

Аморфные и кристаллические нанопорошки системы $ZrO_2-3 \text{ mol\% } Y_2O_3$ синтезированы методом совместного осаждения по хлоридной технологии. Ксерогель сформирован в условиях СВЧ-сушки гидрогеля гидроксида циркония согласно методике [27]. Кинетический подход к описанию процесса сушки базируется на уравнении типа

$$d\alpha / dt = kf(\alpha), \quad (1)$$

где α – доля фракции, которая дегидратируется; t – время дегидратации, min; $f(\alpha)$ – функция, зависящая от механизма дегидратации и геометрии частиц [5]. В интегральной форме уравнение (1) представлено как

$$g(\alpha) = \int d\alpha / f(\alpha) = kdt = kt, \quad (2)$$

где $g(\alpha)$ – функция, которая так же, как и $f(\alpha)$, зависит от механизма дегидратации. Наиболее распространенные типы функций $g(\alpha)$ представлены в работе [5]. Для условий СВЧ характерен постоянный отвод воды от осадка, поэтому функция $g(\alpha)$ отвечает виду Авраами–Ерофеева $[-\ln(1 - \alpha)]^{1/m}$ (где $m = 0.5, 1, 2, 2.5, 3, \dots$), и уравнение (2) превращается в следующее:

$$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/m} = kt, \quad (3)$$

где α – отношение массы ушедшей воды к общей массе гидрогеля; k – константа, имеющая смысл константы скорости дегидратации, min^{-1} ; m – величина, определяемая механизмом дегидратации и геометрией системы.

При $m > 1$ реакция протекает в кинетической области с линейных участков поверхности, например пор, а при $m < 1$ происходит характерное гомогенное испарение (одновременно из всего объема материала), и скорость процесса лимитируется диффузией.

Исследование процессов дегидратации ксерогеля проведено методом ДСК со скоростями нагрева 3.5 и 7°C/min на приборе Linseis PT1600. Кинетика дегидратации и кристаллизации описана в рамках квазиизотермического подхода Авраами–Джезиорни

$$1 - \alpha = \exp(-Z_t t^n) \quad (4)$$

или в логарифмических координатах

$$\ln[-\ln(1 - \alpha)] = \ln Z_t + n \ln t, \quad (5)$$

$$\ln Z_c = \ln Z_t / \beta, \quad (6)$$

где n – показатель Авраами (означает тип нуклеации и параметры роста); Z_t – сложная константа скорости (учитывающая также процессы нуклеации и диффузии); Z_c – константа скорости нуклеации и кристаллизации.

Энергия активации оценена в рамках изоконверсионного подхода на основании уравнения Киссинджера [28]:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = -\frac{E_{\text{act}}}{RT} + \ln\left(\frac{AR}{E}\right), \quad (7)$$

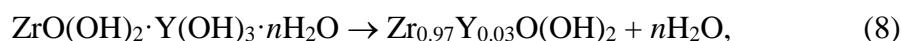
где β – скорость нагрева, T – температура, E_{act} – энергия активации, R – универсальная газовая постоянная, A – предэкспоненциальный множитель.

Кристаллический диоксид циркония получен из аморфного ксерогеля диоксида циркония при последовательных температурных обработках в неизотермическом и изотермическом режимах в диапазоне 400–1000°C. Размер частиц сопоставим с величиной области когерентного рассеяния, которая опре-

делена методом РСА. Кинетика роста частиц описана по зависимости их размера от времени изотермической выдержки с использованием уравнений формальной кинетики.

3. Результаты и их обсуждение

Процесс дегидратации как совокупность процессов диффузии воды с поверхности и из объема пор гидрогеля, фазового превращения воды, десорбции ее с поверхности и т.д. упрощенно можно записать как



где структура $\text{ZrO}(\text{OH})_2 \cdot \text{Y}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – упрощенное представление гидрогеля; $\text{Zr}_{0.97}\text{Y}_{0.03}\text{O}(\text{OH})_2$ – упрощенное представление ксерогеля.

Оценка параметров кинетики дегидратации исследуемых гидрогелей гидроксида циркония выполнена графическим способом (рис. 2). Как видно из рисунка, в исследованном временном интервале можно выделить 2 стадии дегидратации с разными кинетическими параметрами. Для первой стадии показатель $m_1 = 1.9$, логарифм константы скорости $\ln k_1 = -2.53$; для второй стадии $m_2 = 0.8$, $\ln k_2 = -3.18$. Величина m_1 демонстрирует, что испарение водной компоненты происходит в кинетической области с линейного источника – поверхности наночастицы или стенки поры, тогда как величина m_2 свидетельствует о гомогенном испарении, скорость которого лимитируется диффузией. Это подтверждает и уменьшение скорости испарения водной компоненты при переходе на вторую стадию сушки гидрогеля гидроксида циркония.

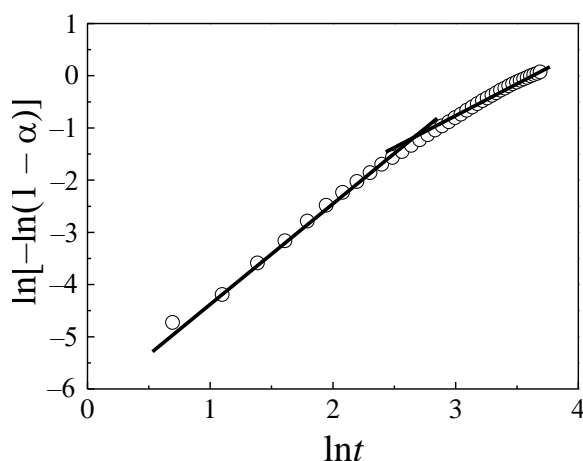


Рис. 2. Кинетика дегидратации ксерогеля гидроксида циркония

В результате сушки гидрогеля формируется аморфный ксерогель гидроксида циркония. Согласно данным ИК-спектроскопии (рис. 3,а) он содержит в своем составе некоторое количество физически и химически связанной воды.

Так, диапазон частот $1580\text{--}1680\text{ см}^{-1}$ можно отнести к деформационным колебаниям физически адсорбированной воды, плечо при 1574 см^{-1} – к деформационным колебаниям гидроксильных групп терминального характера.

Полоса поглощения диапазона $1300\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ свидетельствует о присутствии в системе ионов аммония, координированных на кислых брэнстедовских центрах, что указывает на наличие мостиковых ОН-групп или молекул воды, включенных в водородную связь [29]. Наличие в ИК-спектре ксерогеля широкой полосы в области частот $3200\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ также указывает на присутствие воды и гидроксидов, по-разному координированных на поверхности и в порах аморфных наночастиц. Уход этой воды согласно данным ТГ (табл. 1) и ДСК (рис. 3,б) происходит при более высокой (до 700°C) температуре.

Таблица 1

Относительная потеря массы ксерогеля при различном времени изотермической выдержки

$T_{\text{calc}}, ^\circ\text{C}$	Относительная потеря массы, %		
	Время отжига, h		
	1	2	3
500	29		
600	37	44	
700	46		
800			
900			
1000			

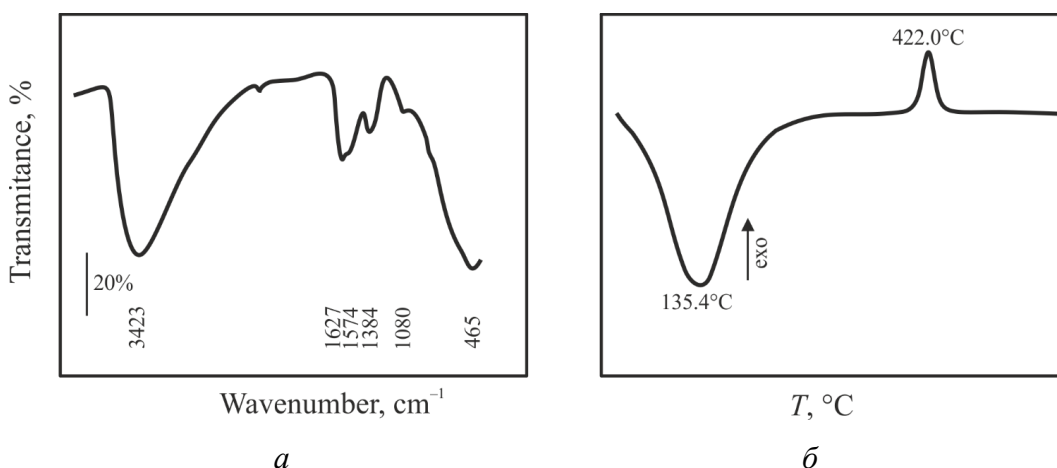


Рис. 3. Содержание водной компоненты в ксерогеле системы $\text{Zr}_{0.97}\text{Y}_{0.03}\text{O}(\text{OH})_2$ согласно методам ИК-спектроскопии (а) и ДСК (б)

Как видно из рис. 3,б, в температурном диапазоне $100\text{--}350^\circ\text{C}$ происходит дальнейшая дегидратация ксерогеля, в результате которой формируется аморфный диоксид циркония. Широкий пик ухода водной компоненты подтверждает данные ИК-спектроскопии о наличии в ксерогеле воды разной сте-

пени связности. В интервале температур 400–440°C ксерогель кристаллизуется. Эти два процесса протекают в неизотермическом режиме, для описания их кинетики использован подход Авраами–Джезиорни (4)–(6).

Кинетические параметры процессов дегидратации и кристаллизации ксерогеля, протекающих при формировании оксидных частиц при температурах до 500°C, определены из формул (5), (6) и приведены в табл. 2.

Таблица 2

Кинетические параметры процессов дегидратации и кристаллизации ксерогеля

Параметры	Процессы	
	дегидратация	кристаллизация
$T_{пр}, °C$	110	416
$\Delta H, J/mol$	-449.94	108.04
n	3	4
$\ln Z_c$	-20.7	–
$E_{act}, kJ/mol$	31.12	544.38

Полученный параметр n для случая дегидратации показывает, что процесс протекает на интерфейсах наночастиц и может быть описан как случайная нуклеация частиц пара при фиксированном количестве мест нуклеации. Для случая кристаллизации оцененный параметр n указывает, что процесс также контролируется интерфейсом наночастиц и реализуется по механизму объемного роста с постоянной скоростью нуклеации. При температурах выше температуры кристаллизации происходит рост оксидных частиц. Отметим, что фазовый состав оксидных порошков практически не зависит от температуры их отжига и времени изотермической выдержки (табл. 3).

Таблица 3

Фазовый состав синтезированных систем

$T_{synth}, °C$	Фазовый состав				
	Время синтеза, h				
	0	0.4	1	2	3
500	100T	100T	3M–97T	4M–96T	3M–97T
600		2M–98T	4M–96T	7M–93T	6M–94T
700			8M–92T	6M–94T	10M–90T
800			6M–94T	5M–95T	
900	2M–98T	1M–98T	10M–90T	8M–92T	
1000		100T	4M–96T		

Все синтезированные порошки являются тетрагональными кристаллами диоксида циркония с небольшим количеством моноклинной фазы, которая формируется в момент их охлаждения.

Рост оксидных частиц происходит в результате изотермического нагрева при заранее определенной температуре в диапазоне от 500–1000°C. Как показано на рис. 4 и 5, размер частиц D монотонным образом зависит от температуры синтеза и от времени изотермической выдержки. Однако на обеих зависимостях можно выделить 2 диапазона с разной динамикой изменения D от указанных параметров.

Как видно (рис. 4), все зависимости D от температуры синтеза для разных величин времени изотермической выдержки имеют излом, положение которого определяется временем выдержки. Так, для систем, которые сформированы при малом времени изотермической выдержки, этот перегиб наблюдается при температуре $\sim 700^\circ\text{C}$, а при времени выдержки в 1 h он отмечается при температурах $\sim 800^\circ\text{C}$. Увеличение времени изотермической выдержки сдвигает перегиб в диапазон температур, близких к 900°C . Разница в величинах dD/dT для этих двух температурных диапазонов указывает на изменение процесса формирования кристаллов при таких условиях (табл. 4). Отметим, что при низких ($400\text{--}700^\circ\text{C}$) температурах отжига наблюдается более медленный рост наночастиц для всех реализованных временных режимов выдержки, причем наиболее медленный – для малых ($0\text{--}0.5$ h) величин времени. Более высокие значения времени изотермической выдержки в температурном диапазоне $400\text{--}800^\circ$ приводят к интенсификации роста частиц, однако прирост кристалла на единицу температуры при времени от 1 до 3 h изменяется.

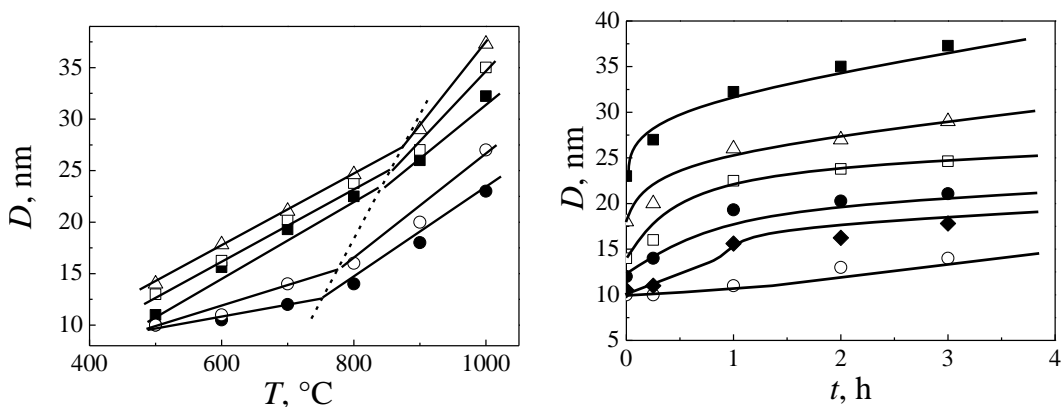


Рис. 4. Зависимость размера частиц от температуры отжига порошка для разных времен изотермической выдержки t , h: ● – 0, ○ – 0.4, ■ – 1, □ – 2, △ – 3

Рис. 5. Зависимость размера частиц от времени изотермической выдержки для разных температур отжига порошка T , $^\circ\text{C}$: ○ – 500, ◆ – 600, ● – 700, □ – 800, △ – 900, ■ – 1000

Из рис. 5 видно, что эти зависимости также имеют 2 диапазона с разной динамикой роста частиц. Характер изменения D на начальных стадиях синтеза частиц при малых (менее 1 h) величинах выдержки зависит от выбранной температуры. Сопоставление данных рис. 4 и 5 указывает на то, что основные

процессы, которые обуславливают ориентационные присоединения частиц друг к другу, происходят на неизотермическом участке нагрева и при невысоких значениях времени изотермической выдержки. Синтез частиц при более высоких (более 1 h) значениях времени изотермической выдержки показывает линейное увеличение размера частиц от времени выдержки для всех температур синтеза. Это дает возможность обработать полученные результаты как кинетику первого порядка (для временного диапазона 1–3 h). Обработка кинетических данных в координатах $\ln k_{\text{eff}} - 1/T$ позволила рассчитать энергии активации: $k = A \exp(-E_{\text{act}}/RT)$ (рис. 6).

Таблица 4

Зависимость dD/dT для различных величин времени изотермической выдержки

Диапазон температур, °C	dD/dT				
	Время изотермической выдержки, h				
	0	0.4	1	2	3
500–700	0.01	0.02	0.037		
800–1000	0.045	0.055	0.060	0.080	

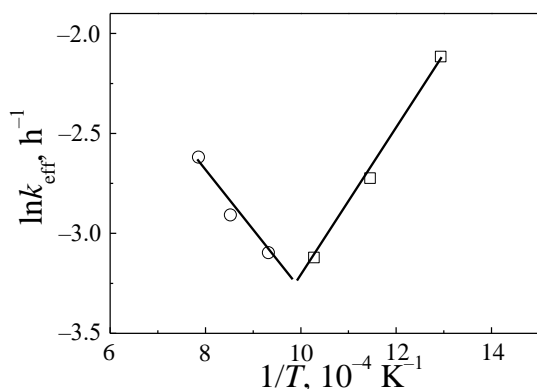


Рис. 6. Кинетика формирования оксидных наночастиц в координатах $\ln k_{\text{eff}} - 1/T$ по данным ПСА: $\square - E_1 = -0.33$, $\circ - E_2 = 0.27$

Зависимость оцененных констант скорости роста частиц от температуры показала, что для диапазона температур 500–700°C наблюдается аномальное уменьшение константы скорости, тогда как при переходе к температурному диапазону 700–1000°C поведение константы скорости становится прогнозируемым, т.е. ее значения увеличиваются с повышением температуры отжига. Аномальное поведение константы скорости роста частиц для первого температурного диапазона привело к появлению в расчетах «отрицательной» энергии активации -0.33 , что не имеет физического смысла (рис. 6). Это может отражать сложность процесса формирования наночастиц в указанном температурном диапазоне, например свидетельствовать о прохождении скрытого экзотермического процесса, об изменении энтропии или о протекании других не учтенных процессов. Так, авторы [26] при исследовании роста кри-

сталлов ZnO получили аналогичную зависимость, которую объяснили изменением механизма массопереноса с поверхностной диффузии при низкой температуре на объемную диффузию при температурах выше 700°C.

Таблица 5

**Параметры расчетов диффузии поверхностного кислорода
для диоксида циркония**

$T_{\text{calc}}, ^\circ\text{C}$	Параметры расчетов			
	R, nm	$\frac{2\alpha V}{R} \text{cth}\left(\frac{2\alpha V}{RkT}\right)$	$E (E_0 = 1.95 \text{ eV})$	$D, \text{m}^2/\text{h}$
1 h				
500	11	0.249	1.70	$9.67 \cdot 10^{-13}$
600	15	0.175	1.77	$6.76 \cdot 10^{-12}$
700	19	0.142	1.80	$5.12 \cdot 10^{-11}$
800	22	0.121	1.82	$3.07 \cdot 10^{-10}$
900	26	0.105	1.84	$1.41 \cdot 10^{-9}$
1000	32	0.085	1.86	$4.91 \cdot 10^{-9}$
2 h				
500	13	0.210	1.74	$5.44 \cdot 10^{-13}$
600	16	0.168	1.78	$6.18 \cdot 10^{-12}$
700	20	0.135	1.81	$4.72 \cdot 10^{-11}$
800	24	0.115	1.83	$2.86 \cdot 10^{-10}$
900	27	0.101	1.85	$1.35 \cdot 10^{-9}$
1000	35	0.078	1.87	$4.61 \cdot 10^{-9}$
3 h				
500	14	0.195	1.75	$4.33 \cdot 10^{-13}$
600	18	0.153	1.79	$5.07 \cdot 10^{-12}$
700	21	0.130	1.82	$4.44 \cdot 10^{-11}$
800	25	0.111	1.84	$2.74 \cdot 10^{-10}$
900	29	0.094	1.86	$1.26 \cdot 10^{-9}$
1000	37	0.073	1.88	$4.42 \cdot 10^{-9}$

В случае диоксида циркония такое объяснение не может быть полным, поскольку массоперенос для этого материала наблюдается при более высоких температурах. В то же время поверхность нанопорошков может существенно

повлиять на свойства материала, в том числе и на процессы диффузии. Действительно, авторами [30] показано, что размер частиц и присутствие кислородных вакансий на поверхности материала значительно уменьшают энергии активации диффузии ионов кислорода на поверхности в сравнении с материалом микронных размеров:

$$E = E_0 - \frac{2\alpha V}{R} \operatorname{cth} \left(\frac{2\alpha V}{RkT} \right), \quad (9)$$

где α – коэффициент поверхностного натяжения, для оксидов его средняя величина принимается равной 50 N/m^2 ; R – размер частиц; V – объем кислородной вакансии; k – константа Больцмана. Оцененные величины добавки $\frac{2\alpha V}{R} \operatorname{cth} \left(\frac{2\alpha V}{RkT} \right)$ к энергии приведены в табл. 5.

Без учета влияния размера наночастиц и образования вакансий коэффициенты поверхностной диффузии кислорода составляют $2.29 \cdot 10^{-14}$, $6.56 \cdot 10^{-13}$, $9.42 \cdot 10^{-12}$, $8.23 \cdot 10^{-11}$, $4.96 \cdot 10^{-10}$, $2.62 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{h}$ соответственно для 500, 600, 700, 800, 900 и 1000°C . Сравнительный анализ показывает, что для низких ($500\text{--}700^\circ\text{C}$) температур синтеза наночастиц наблюдается увеличение на порядок скорости диффузии кислорода по поверхности, тогда как для наночастиц, синтезированных при 1000°C , разница в ее величинах отличается только в 2 раза. Таким образом, при уменьшении размера наночастиц скорость поверхностной диффузии кислорода увеличивается, однако при использовании высоких температур синтеза скорость поверхностной диффузии кислорода все же более высокая. Поэтому объяснение аномального поведения константы скорости формирования наночастиц невозможно только на основе изменения диффузии кислорода на поверхности частиц, полученных при разных температурных режимах.

Необходимо напомнить о рассмотренной выше особенности формирования кристаллических наночастиц диоксида циркония, которая состоит в том, что кристаллизация начинается в матрице аморфного ксерогеля и охватывает сначала большие области при температурах $400\text{--}500^\circ\text{C}$, а далее при повышении температуры начинается деструкция исходной матрицы на окристаллизованные частицы. Действительно, данные ТГ (см. табл. 1) свидетельствует, что вплоть до 700°C в системе наблюдается уход водной компоненты, т.е. химически связанной воды. Согласно материальному балансу и термодинамике протекание такой реакции является слабо экзотермичным: $\Delta H_{\text{пр}} = \Delta H(\text{ZrO}_2) + 2\Delta H(\text{H}_2\text{O})_l - \Delta H(\text{Zr}(\text{OH})_4) = -1097.46 + 2 \cdot (-285.83) - (-1661) = -8.12 \text{ kJ/mol}$ (где ΔH – энтальпия процесса). Образование оксида иттрия является эндотермическим процессом: $\Delta H_{\text{пр}} = \Delta H(\text{Y}_2\text{O}_3) + 3\Delta H(\text{H}_2\text{O})_l - 2\Delta H(\text{Y}(\text{OH})_3) = -1904 + 3 \cdot (-285.83) - 2 \cdot (-1412.5) = 63.51 \text{ kJ/mol}$. Испарение воды – также экзотермичный процесс: $\Delta H(\text{H}_2\text{O}) = \Delta H(\text{H}_2\text{O})_v - \Delta H(\text{H}_2\text{O})_l = -241.81 - (-285.83) = 44.02 \text{ kJ/mol}$. Другими словами, действительно, при деструкции исходной матрицы на окристаллизованные частицы при температурах менее 700°C

реализуются несколько параллельных процессов с разным тепловым эффектом, которые могут в значительной степени оказывать влияние на протекание формирования наночастиц диоксида циркония. Об этом свидетельствуют также оцененные по результатам РСА величины микронапряжений (рис. 7).

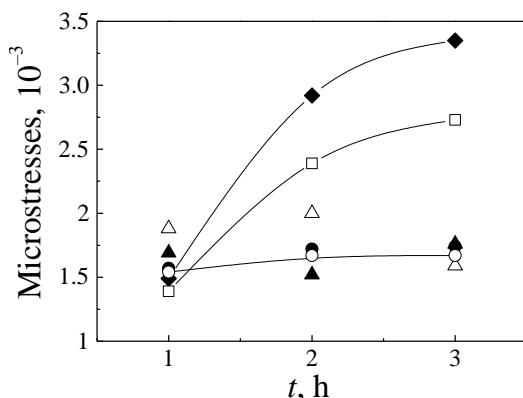


Рис. 7. Зависимость величин микронапряжений в структуре наночастиц от времени отжига системы с разной температурой отжига: °C: ◆ – 500, □ – 600, ▲ – 700, △ – 800, ● – 900, ○ – 1000

Анализ представленных данных показывает, что порошки с временем отжига 1 h имеют практически одинаковые небольшие величины микронапряжений кристаллической решетки. Рост времени отжига порошка отражается на величине микронапряжений лишь для порошков с температурами отжига 500–600°C. Для этих систем при увеличении времени отжига порошков до 3 h микронапряжения частиц растут практически в 2 раза. Для систем с температурами отжига выше 700°C увеличение времени отжига практически не влияет на величину микронапряжений.

4. Заключение

Особенностью синтеза наночастиц системы $ZrO_2-Y_2O_3$ методом химического осаждения является формирование оксидных нанопорошков в результате ряда последовательных реакций дегидратации, кристаллизации, деструкции, присоединения, происходящих в условиях температурной обработки гидрогелей и ксерогелей.

Показано, что процесс дегидратации включает сушку гидрогеля в условиях СВЧ и последующую сушку ксерогеля в условиях неизотермического нагрева. Обнаружено, что дегидратация гидрогеля в условиях СВЧ начинается в кинетической области с нуклеации пара на поверхности наночастицы или поры и заканчивается процессом гомогенного испарения из объема осадка, скорость которого лимитируется диффузией. Установлено, что последующая сушка ксерогеля в неизотермических условиях приводит к уходу воды, химически и физически адсорбированной на его поверхности, и может быть описана механизмом случайной нуклеации пара при фиксированном количестве мест нуклеации.

Выявлено, что процесс кристаллизации ксерогеля также контролируется интерфейсом наночастиц и реализуется по механизму объемного роста кри-

сталлических зародышей с постоянной скоростью нуклеации. Реализация такого механизма кристаллизации закладывает основы для ориентационной агрегации наночастиц, происходящей на стадии неизотермического набора температуры. Динамика роста частиц в процессе изотермического отжига показывает сложный характер, зависящий как от температуры, так и от времени изотермической выдержки. Показано, что аномальное поведение константы скорости роста наночастиц при низких температурах синтеза обусловлено сложностью и параллельностью процессов, протекающих при изотермическом отжиге наночастиц при температурах до 700°C.

1. *C. Barry Carter, M. Grant Norton*, Ceramic Materials: Science and Engineering, Springer Science + Bussines Media, LLC, New York, NY (2007).
2. *Yon Ju-Nam, J.R. Lead*, Sci. Total Environ. **400**, 396 (2008).
3. *Т.Е. Константинова, И.А. Даниленко, В.В. Токий, В.А. Глазунова*, Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии **2**, 609 (2007).
4. *T. Konstantinova, I. Danilenko, V. Glazunova, G. Volkova, O. Gorban*, J. Nanopart. Res. **13**, 4015 (2011).
5. *Masudo Yoshio*, Netsu Sokutei **22**, № 4, 203 (1995).
6. *J. Malek*, Thermochimica Acta **355**, 239 (2000).
7. *О.А. Банных, К.Б. Поварова В.И. Капустин*, ЖТФ **72**, вып. 12, 88 (2002).
8. *О.А. Gorban, S.A. Sinyakina, Yu.O. Kulik, T.A. Ryumshina, S.V. Gorban, I.A. Danilenko, T.E. Konstantinova*, Functional materials **17**, 438 (2010).
9. *O. Gorban, S. Synyakina, G. Volkova, Y. Kulik, T. Konstantinova*, High Pressure Research **32**, 72 (2012).
10. *A.G. Belous, K.V. Kravchuk, O.V.Pashkova, Yu.P. Gomza, S.D. Nesin*, J. Eur. Ceram. Soc. **30**, 141 (2010).
11. *Yu. Tretyakov*, Russ. Chem. Rev. **72**, 651 (2003).
12. *V. Roldughin*, Russ. Chem. Rev. **73**, 115 (2004).
13. *Л.Н. Рашкович, Д.Д. Де Юрео, К.А. Орм, А.А. Чернов*, Кристаллография **51**, 1133 (2006).
14. *П.П. Федоров, В.К. Иванов*, ДАН **437**, 468 (2011).
15. *J. Banfield, S. Welch, H. Zhang, T. Ebert, R. Penn*, Science **289**, 751 (2000).
16. *A.S. Doroshkevich, I.A. Danilenko, T.E. Konstantinova, G.K. Volkova, V.A. Glazunova*, Crystallography Reports **55**, 863 (2010).
17. *I. Lifshitz, V. Slyozov*, J. Phys. Chem. Solids **19**, 35 (1961).
18. *Y. Livage, K. Doi, C. Mazieres*, J. Am. Ceram. Soc. **6**, 349 (1968).
19. *G. Oskam, Z. Hu, R. Penn, N. Pesika, P. Searson*, Phys. Rev. **E66**, 11403 (2002).
20. *C. Ribeiro, E. Lee, E. Longo, E. Leite*, ChemPhysChem. **6**, 690 (2005).
21. *В.К. Иванов, Г.П. Копица, С.В. Григорьев, О.С. Полежаева, В.М. Гарамус*, ФТТ **52**, 898 (2010).
22. *Б.В. Фенелонов*, Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов, Изд-во СО РАН, Новосибирск (2002).
23. *A.S. Ratkovich, R.L. Penn*, J. Phys. Chem. **C111**, 14098 (2007).
24. *C. Kormann, D.W. Bahnemann, M.R. Hoffmann*, J. Phys. Chem. **92**, 5196 (1988).

25. R.A. French, A.R. Jacobson, B. Kim, S.L. Isley, R.L. Penn, P.C. Baveye, Environ. Sci. Technol. **43**, 1354 (2009).
26. S. Stevanovic, V. Zeljkovic, N. Obradovic, N. Labus, Science of sintering **39**, 259 (2007).
27. О.А. Горбань, Ю.О. Кулик, Е.Г. Кононенко, Т.Е. Константинова, Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія: «Хімія і хімічна технологія» № 134 (10), 70 (2008).
28. H.E. Kissinger, Anal. Chem. **29**, 1702 (1957).
29. Shougang Chen, Yansheng Yin, Daoping Wang, Yingcai Liu, Xin Wang, Journal Crystal Growth **282**, 498 (2005).
30. М.Д. Глинчук, П.И. Быков, Б. Хилчер, ФТТ **48**, 2079 (2006).

O.A. Gorban, I.A. Danilenko, G.K. Volkova, T.E. Konstantinova

FORMATION OF AMORPHOUS AND CRYSTAL NANOPARTICLES OF TETRAGONAL ZIRCONIA

With the use of the methods of thermogravimetry (TG), differential scanning calorimetry (DSC) and X-ray structure analysis (XSA), the kinetics of separate stages of the formation of nanoparticles produced by a multistage method of the chemical co-precipitation. The mechanism has been described and the kinetic parameters have been evaluated (the effective constants of the rate and the activation energy), when analyzing the processes of xerogel formation, the succeeding dehydration and crystallization, the growth of oxide nanoparticles within the temperature range of 500–1000°C. It has been shown that the mechanism of the nanoparticle growth is varied within the whole temperature range. According to the estimated kinetic parameters, two ranges can be singled out (500–700 and 700–1000°C) that are characterized by the different temperature dependence of the constant of the rate of the particle growth. It has been found that an anomalous behavior of the constant of the rate characteristic of the first range is determined by the decay of the zirconia matrix due to the loss of the residual chemically bound water.

Keywords: dehydration kinetics, crystallization kinetics, zirconia nanoparticles, activation energy

Fig. 1. General scheme of the nanoparticle formation by the chemical precipitation: 1 – hydrogel; 2 – xerogel; 3, 4 – oxide nanoparticles

Fig. 2. Kinetics of dehydration of zirconium hydroxide xerogel

Fig. 3. Content of the water component in the xerogel of $Zr_{0.97}Y_{0.03}O(OH)_2$ registered by IR-spectroscopy (a) and DSC (b)

Fig. 4. Powder annealing temperature dependence of the particle size at the varied isothermal holding t , h: ● – 0, ○ – 0.4, ■ – 1, □ – 2, △ – 3

Fig. 5. Isothermal holding temperature dependence of the particle size at the varied temperature of the powder annealing T , °C: ○ – 500, ◆ – 600, ● – 700, □ – 800, △ – 900, ■ – 1000

Fig. 6. Kinetics of formation of oxide nanoparticles in $\ln k_{\text{eff}}-1/T$ coordinates by the XSA data: $\square - E_1 = -0.33$, $\circ - E_2 = 0.27$

Fig. 7. Annealing time dependence of the microstresses in the nanoparticle structure and the varied annealing temperature, °C: $\blacklozenge - 500$, $\square - 600$, $\blacktriangle - 700$, $\triangle - 800$, $\bullet - 900$, $\circ - 1000$