УДК 541.183

В.Г. Верещак, М.В. Ніколенко, А.М. Калашникова

ОДЕРЖАННЯ МАЛОАГРЕГОВАНИХ ОКСИДНИХ ПОРОШКІВ

ДВНЗ „Український державний хіміко-технологічний університет", м. Дніпропетровськ

Вивчено вплив аліфатичних спиртів на процеси агрегації порошків оксидів цирконію та титану в процесі їх синтезу методом осадження в формі гідроксидів з наступною дегідратацією та прожарюванням. Розглянуто два способи оброблення осадів гідроксидів спиртами: промивання та азеотропної дистиляції. Методом ІЧ-спектроскопії встановлено, що в процесі азеотропної дистиляції суміші бутанолу з гідроксидом цирконію формуються зв'язки типу Zr–O–R. Показано, що при прожарюванні таких осадів органічні домішки вигоряють і утворюються нанорозмірні частки діоксиду цирконію.

Вступ

Одним із факторів, що визначають фізичні властивості кераміки, є ступінь агрегованості вихідних порошкових матеріалів. Використання малоагрегованих порошків дозволяє досягти максимально щільного "упакування" і збільшити кількість контактів між частками при їхньому спіканні. У даній роботі ми розглядаємо можливість одержання малоагрегованих порошків оксидів цирконію та титану в процесі їх синтезу методом осадження в формі гідроксидів з наступною дегідратацією та прожарюванням.

Як відомо, синтез оксидних порошків цирконію та титану методом осадження в формі гідроксидів з наступною дегідратацією та прожарюванням призводить до одержання сильно агрегованих часток їх оксидів. Після обробки в кульових млинах отримують порошки оксидів з відносно високим ступенем полідисперсності. По даним авторів [1−4] одним з суттєвих недоліків такого способу синтезу порошків діоксиду цирконію є надзвичайно велика активність його проміжних сполук, які утворюються на всьому шляху перетворень:

«водний розчин солей цирконію(IV)

та стабілізуючого металу

Me(III)→гідроксополіядерні комплекси цирконію

та металу складу

$Zr_{1-x}Me_xO_y(OH)_x$→аморфний осад
$Zr_{1-x}Me_xO_y(OH)_x$→кристалічний осад
$Zr_{1-x}Me_xO_y$→стабілізований діоксид цирконію».

Вже на стадії формування ксерогелю протікають процеси агрегації часток гідроксидів внаслідок їх хімічної взаємодії (процеси оляції та оксоляції):

$$\equiv Zr{-}OH + HO{-}Zr\equiv \rightarrow \equiv Zr{-}HO{-}Zr\equiv + OH^-,$$

$$\equiv Zr{-}HO{-}Zr\equiv \rightarrow \equiv Zr{-}O{-}Zr\equiv + H^+,$$

де ≡Zr−OH − фрагмент гідроксокомплексу цирконію.

Процес оляції гідроксокомплексів є, по суті, аналогом реакції поліконденсації, в результаті котрої проходить «відщіплення» частки ліганду. З цієї позиції ліганди гідроксокомплексу Zr(IV) логічно розглядати як функціональні групи полімеризуючої частки. На нашу думку, при утворенні частки гідроксиду з розгалужених тривимірних поліядерних гідроксокомплексів Zr(IV) не всі їх функціональні групи беруть участь у процесах оляції та оксоляції [5]. У зв'язку з цим, у частці гідроксиду завжди є деяка кількість "реакційних центрів", здатних вступити у взаємодію. Можна думати, що доти, поки каркас частки не придбав достатньої твердості, у ній протікають процеси оляції, що сприяють зшиванню ланцюжків у більш міцний агломерат. Після досягнення рівноважного стану на поверхні колоїдної частки залишаться ОН-групи, які стерично не здатні вступити у взаємодію і стати мостиковими ол- і оксогрупами. Тому при коагуляції гідрозоля $Zr(OH)_4$ між його частками можливі додаткові процеси оляції й оксоляції, що, в остаточному підсумку, приведе до нерівномірної агрегації гідроксиду.

З викладеної точки зору, ступінь агрегації часток повинна визначатися співвідношенням

© В.Г. Верещак, М.В. Ніколенко, А.М. Калашникова, 2013

швидкостей внутрішньочасткової і міжчасткової полімеризації. Кінетика оляції й оксоляції гідроксиду цирконію докладно досліджена нами в [3]. Установлено, що ці процеси можливо описати кінетичними рівняннями другого та першого порядків із константами швидкості:

$$k_{ол}=(6,4\pm4,2)\cdot10^{-2}\ л\cdot моль^{-1}\cdot с^{-1}\ і$$

$$k_{окс}=(5,0\pm1,5)\cdot10^{-4}\cdot с^{-1}.$$

Згідно з цими даними, процеси оляції протікають досить швидко і період їхнього напівперетворення різко зменшується з підвищенням вихідних концентрацій реагуючих гідроксокомплексів цирконію. У зв'язку з цим практично досить важко розділити в часі процеси осадження гідрозолю і міжчасткової полімеризації і, отже, одержати стійкий монодисперсний осад гідроксиду.

Одним із способів усунення явища вторинної полімеризації колоїдних часток, на нашу думку, може бути введення в систему аліфатичних спиртів, молекули яких мають дифільну структуру – полярну за рахунок ОН-групи і неполярну частину аліфатичного радикала. Можна припустити, що адсорбовані на поверхні часток гідроксиду молекули спиртів зменшать імовірність контакту їх гідроксильних груп. Унаслідок цього повинна зменшитися ступінь міжчасткової полімеризації, і осад гідроксиду зможе тривалий час знаходитися в монодисперсному стані в процесі його дозрівання та дегідратації. Для перевірки цієї гіпотези ми обробили осади гідроксидів цирконію та титану аліфатичними спиртами C_1–C_5 і проаналізували ступінь полідисперсності їх оксидних порошків. Використовували два способи оброблення осадів гідроксидів спиртами: промивання та азеотропної дистиляції.

Методика експерименту

В якості вихідних речовин використовували оксихлорид цирконію ($ZrOCl_2\cdot8H_2O$), оксид ітрію (Y_2O_3) (як стабілізуюча добавка для діоксиду цирконію) та 25%-ний розчин оксихлориду титану ($TiOCl_2$). Осадження гідроксидів виконували 10%-ним розчином аміаку. Всі реактиви були кваліфікації «х.ч.».

Робочі розчини оксихлориду цирконію готували шляхом розчинення $ZrOCl_2\cdot8H_2O$ в дистильованій воді до концентрації 0,5 моль/л Zr(IV). Стабілізуючу добавкуY_2O_3 (до 3%) вводили безпосередньо в нагрітий розчин оксихлориду цирконію. Осадження гідроксидів цирконію та титану виконували шляхом додавання до розчинів солей металів розчину аміаку при постійному інтенсивному перемішуванні. Одержані осади відділяли від маточного розчину фільтруванням та промивали дистильованою водою до відсутності Cl^- іонів у промивній воді. Далі гідроксиди промивали спиртом (метанолом, етанолом, пропанолом, бутанолом чи пентанолом) або виконували обробку методом азеотропної дистиляції. Процес азеотропної дистиляції виконували в круглодонній колбі з мішалкою на піщаній бані. Випарювання проводили до повного висушення осаду при температурі кипіння спочатку азеотропної суміші «вода-спирт», а потім залишків самого спирту. Потім зразки гідроксидів піддавали прожарюванню для одержання кристалічних фаз оксидів.

Одержані зразки гідроксидів досліджували методами електронної мікроскопії, ІЧ-спектроскопії, термічного та седиментаційного аналізу. Питому поверхню зразків оксидних порошків визначали методом БЕТ на аналізаторі питомої поверхні і пористості TriStar-3000 (Micromeritics, USA) за низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту. Дослідження здійснювали в Лабораторії оксидів і фторидів Технічного університету міста Ман (Франція). Мікроструктуру порошків досліджували методами електронної мікроскопії. Термічні дослідження виконані на дериватографах Паулік-Паулік-Ердеї Q-1500D. Інфрачервоні спектри зразків каталізатора одержані на спектрометрі Specord M70.

Результати та їх обговорення

На першому етапі досліджень з одержання малоагрегованих оксидних порошків цирконію та титану використовували відомий спосіб дегідратації осадів – спосіб їх оброблення органічними розчинниками-осушувачами. З патентної літератури відомо, що в якості таких осушувачів часто пропонується використовувати аліфатичні спирти. Для зменшення кількості залишкової води в твердій фазі осаду гідроксиду пропонується збільшувати кількість спирту та число промивань осаду. Також важливим чинником ефективності органічного осушувача є кількість води, яка може розчинятися в ньому. З цих позицій, використання метанолу, етанолу чи пропанолу є більш цікавим, ніж використання бутанолу, пентанолу або інших вищих представників ряду аліфатичних спиртів. Здійснені дослідження з гідроксидами цирконію та титану показали, що їх оброблення навіть 100-кратними надлишками метанолу, етанолу та пропанолу не призводить до повної дегідратації осадів. Термогравіметричний аналіз та ІЧ-спектроскопія свідчать про наявність в осадах значних кількостей залишкової води. Оброблення гідроксидів розчинами бутанолу та пентанову показала ще гірші результати, що добре пояснюється відносно меншою розчинністю води в таких середовищах.

На другому етапі досліджень була поставлена задача дослідити вплив температурного чинника на ефективність процесів дегідратації осадів гідроксидів розчинами аліфатичних спиртів. Оскільки швидкість екстракції води повинна лімітуватися швидкістю дифузії молекул «внутрішньочасткової» води, то з підвищенням темпера-

тури цей процес можна значно прискорити. Підвищення температури до точки кипіння азеотропу «спирт–вода» дозволяє максимально інтенсифікувати процес дегідратації, так як одночасно з прискоренням процесу дифузії протікає додаткове видалення води з розчину з парою азеотропу.

На рис. 1 надані результати визначення розмірів часток гідроксиду титану, обробленого при кімнатній температурі розчином етилового спирту (крива 1) та при температурі кипіння азеотропу «вода–амиловий спирт» (крива 2).

Встановлено, що після азеотропної дистиляції в середовищі амилового спирту середній розчин часток гідроксиду складає $1{,}9\cdot10^{-3}$ см, в той час як після сушіння етиловим спиртом одержали порошок із значно більшою полідисперсністю і середнім розміром часток $7{,}7\cdot10^{-3}$ см. Аналогічні результати були одержані при використанні н-бутанолу. Разом з тим дистиляція осаду гідроксиду з розчинами метанолу, етанолу чи пропанолу не призвела до зменшення розміру часток гідроксиду, що добре пояснюється занизькою температурою кипіння цих спиртів в порівнянні з температурою кипіння води.

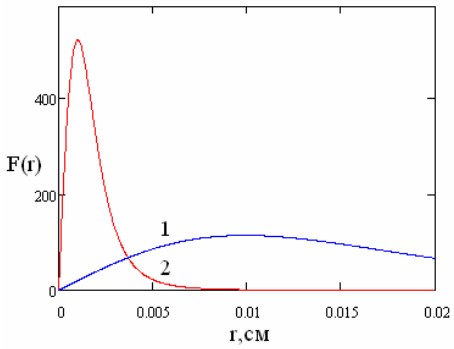


Рис. 1. Криві розподілення за розмірами часток гідроксиду титану після промивки 100-кратним надлишком етилового спирту (крива 1) та після азеотропної дистиляції з амиловим спиртом в співвідношенні гідроксид – спирт 1:1 (крива 2)

При дослідженні процесів азеотропної дистиляції осадів гідроксиду цирконію з розчинами аліфатичних спиртів було встановлено, що в середовищі бутанолу гідроксид цирконію змінює колір з білого до світло-жовтого. При використанні метанолу, етанолу чи пропанолу такої зміни кольору не спостерігали. Термічний аналіз осадів гідроксиду цирконію, які були одержані сушіння на повітрі без спиртового оброблення і висушені методом азеотропної дистиляції в середовищі бутанолу, показали їх значну відмінність (рис. 2). На диференційній кривій теплового ефекту для зразка, зневодненого кип'ятінням в спирті (рис. 2,б), разом з процесом поглинання тепла при 140°С спостерігається додатковий екзотермічний ефект при 320°С. Відповідно кривій зменшення маси, цей екзоефект можна пояснити процесом вигоряння бутилового спирту, що залишився в осаді.

Для підтвердження можливості накопичення спирту в частках гідроксиду навіть після повного їх висушування були здійснені дослідження методом ІЧ-спектроскопії (рис. 3). ІЧ-спектри порошків гідроксидів непромитих та промитих спиртом майже ідентичні. Єдиною відмінністю є малоінтенсивні полоси поглинання при 2850–2950 $см^{-1}$, які можна віднести до валентних коливань зв'язків С–Н і С–С н-бутанолу (рис. 3, криві 1 та 2) та пояснити залишками спирту в порах осаду.

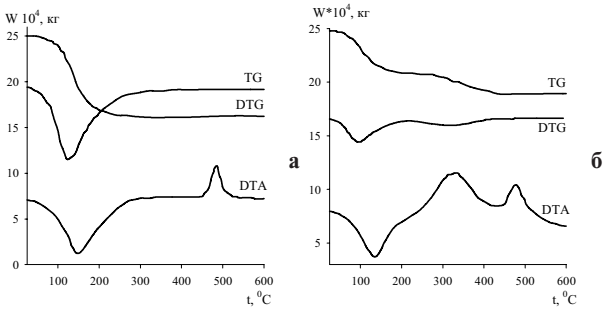


Рис. 2. Дані термічного аналізу зразків гідроксиду цирконію одержаних без додавання бутанолу (а) та після азеотропної дистиляції з бутанолом (б)

На ІЧ-спектрах зразка одержаного шляхом азеотропної дистиляції з н-бутанолом (рис. 3, крива 3) також спостерігаються інтенсивні полоси поглинання в діапазоні 2850–2950 $см^{-1}$, обумовлені присутністю н-бутанолу в дослідному зразку. Разом з тим в його спектрі повністю відсутня смуга поглинання 1637 $см^{-1}$, що відповідає коливанням зв'язаної води. Вочевидь, азеотропна дистиляція дозволяє більш повно видалити з гідроксиду воду. Також в спектрі даного зразка з'являється полоса валентних коливань ефірного зв'язку С–О (1055 $см^{-1}$).

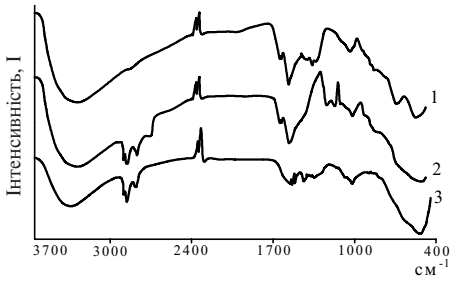


Рис. 3. ІЧ-спектри гідроксиду цирконію: 1 – висушеного на повітрі; 2 – промитого при кімнатній температурі надлишком н-бутанолу; 3 – після азеотропної дистиляції з н-бутанолом

З одержаних даних можна зробити висновок, що під час азеотропної дистиляції поверхневі ОН-групи гідроксиду цирконію взаємодіють

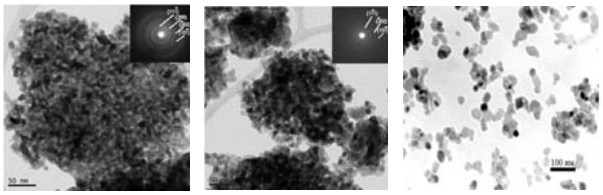
з н-бутанолом з утворенням поверхневих ефірів:

$$\equiv Zr{-}OH + ROH \rightarrow \equiv Zr{-}O{-}R + H_2O.$$

На наш погляд, процес взаємодії гідроксиду цирконію з аліфатичним спиртом можна розглядати як аналог реакції етерифікації спирту, яка, як відомо, протікає тільки при видаленні води з реакційної суміші. Зниження кількості води в розчині призводить до зміщення рівноваги реакції етерифікації праворуч та створює умови до накопичення продукту взаємодії виду ≡Zr−O−R.

Встановлено, що утворення поверхневих ефірів сприяє руйнуванню місточкових зв'язків поліядерних гідроксокомплексів цирконію. Електронномікроскопічні дослідження порошків стабілізованого діоксиду цирконію, одержаних з використанням традиційного «температурного» зневоднення сумісно осаджених гідроксидів цирконію і стабілізуючих елементів (рис. 4,а), показують, що осад зформований з агрегатів розміром 200−600 нм з розміром первинних часточок 10−13 нм.

При видаленні вологи з осаджених гідроксидів методом азеотропної дистиляції (рис. 4,б) розмір агрегатів значно зменшується і складає 50−200 нм, при майже незмінному розмірі первинних часток 10 12 нм. При наступному фізико-механічному обробленні такі порошки легко диспергуються до наночастокового стану (рис. 4,в). З результатами електронно-мікроскопічних досліджень добре співпадають дані з виміру питомої поверхні оксидних порошків (таблиця).



а **б** **в**

Рис. 4. ПЕМ-знімки порошків діоксиду цирконію, одержаних традиційним зневодненням гідроксиду цирконію (а), зневоднених методом азеотропної дистиляції в середовищі н-бутанолу (б) і після його фізико-механічного обробленнядо наночасткового стану (в)

Встановлено, що гідроксид цирконію після азеотропної дистиляції в середовищі з н-бутанолом має значно більшу питому поверхню (185 $м^2/г$) ніж після традиційного сушіння на повітрі (52 $м^2/г$). Оскільки після азеотропної дистиляції з н-бутанолом змінюється хімічний склад поверхні часточок гідроксиду, то умови їх адгезійної взаємодії в процесі прожарювання осаду принципово змінюються, що впливає на значення їх питомої поверхні − 26 $м^2/г$ для діоксиду цирконію, одержаного після прожарювання висушеного на повітрі гідроксиду цирконію, та 36 $м^2/г$ для діоксиду цирконію, одержаного після прожарювання обробленого н-бутанолом гідроксиду.

Для пояснення цих закономірностей слід враховувати, що при сушінні дисперсних матеріалів має місце явище зміни внутрішнього тиску рідини у вузьких порах часток та їх міжчасткового простору. Як відомо, на межі розділу трьох фаз «тверде тіло − рідина − газ» у порах осаду утворюється увігнутий або опуклий меніск рідини. Відповідно до рівнянь Лапласа, якщо кут змочування рідиною поверхні твердого тіла менше 90^0, то внутрішній тиск рідини зменшується і частки притягуються одна до одної, а якщо більше 90^0, то внутрішній тиск збільшується і частки відштовхуються. Для води на гідроксидних поверхнях кут змочування близький до нуля і тому частки при сушінні зазнають значне здавлювання. Сила здавлювання стінок капілярних пор у таких системах перевищує міцність осаду. Тому пори і частки при видаленні води стискуються, що ініціює процес утворення нових олових зв'язків і приводить до формування більш щільних агрегатів часток. Гідрофобізація поверхні гідроксиду аліфатичним спиртом дозволяє запобігти агрегуванню часток дисперсного матеріалу. Азеотропний відгін води дозволяє виділити її більшу частину ще до повного висушування осаду, коли пори гідроксиду заповнені розчинником і тому доступні для дифузійного переміщення молекул води. Молекули аліфатичного спирту адсорбуються на поверхні часток за допомогою водневих зв'язків (як у випадку гідроксиду титану) або хімічного зв'язку (як у випадку гідроксиду цирконію) та орієнтуються своїм вуглеводневим радикалом у

Хімічний склад і питома поверхня проміжних продуктів при одержанні порошків діоксиду цирконію

Продукти	Концентрація домішок, мас.%				Питома Поверхня, $м^2/г$
	Al_2O_3	Fe_2O_3	SiO_2	TiO_2	
Гідроксид цирконію висушений на повітрі	<0,01	0,017	0,019	<0,01	52
Діоксид цирконію після прожарювання висушеного на повітрі гідроксиду цирконію	<0,01	0,01	0,011	<0,01	26
Гідроксид цирконію після азеотропної дистиляції з н-бутанолом	<0,01	0,012	0,01	<0,01	185
Діоксид цирконію після прожарювання гідроксиду, обробленого н-бутанолом методом азеотропної дистиляції	<0,01	0,01	0,011	<0,01	36

бік розчину і тим самим забезпечують гідрофобізацію твердої поверхні. Це дозволяє змінити напрям дії капілярних сил у порах осаду гідроксиду при наступному випарюванні залишків розчинника і запобігти тим самим його агрегуванню.

Таким чином, дегідратація осадів гідроксидів способом азеотропної дистиляції в середовищі бутилового або амилового спирту дозволяє одержати високодисперсні порошки оксидів цирконію і титану з відносно високим ступенем монодисперсності та питомою поверхнею.

Висновки

Здійснені дослідження показали, що використання азеотропної дистиляції в середовищі аліфатичного спирту з числом атомів вуглецю більше трьох (бутанолу, пентанолу та ін.) дозволяє більш повно видалити воду з гідроксидів цирконію та титану та значно зменшити вплив реакцій оляції та оксоляції між їх частками на процеси їх агрегування. Гідрофобізація поверхні гідроксидів дозволяє зменшити розмір та міцність вторинних агрегатів як в процесі дегідратації (сушіння), так і в процесі прожарювання при одержанні кристалічних фаз оксидів. Гідрофобізація поверхні гідроксиду цирконію досягається за рахунок протікання реакції етерифікації, а поверхні гідроксиду титану – за рахунок формування водневих зв'язків молекул спирту.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Production* of Defect-Poor Nanostructured Ceramics of Yttria-Zirconia / Sagel-Ransijn C.D., Winnubst A.J.A., Kerkwijk B. at al. / J. of the Europ. Cer. Soc. – 1997. – Vol.17. – P.831-841.

2. *Vereschak V.G, Nikolenko N.V. and* Nosov N.V. Nanocristalline powders system ZrO_2–Sc_2O_3 for solid-statecombustion cells / Fuel Cell Technologies: State and Perspectives. NATO Science Seriees. – II. Mathematics, Physics and Chemistry. – 2008. – Vol.202. – P.317-321

3. *Синтез* нанодисперсных порошков диоксида циркония стабилизированного скандием / Верещак В.Г., Носов К.Н., Баскевич А.С. и др. // Вопр. химии и хим. технологии. – 2007. – № 5. – С.80-84.

4. *Исследование* фрактальной структуры нанопорошков частично стабилизированного диоксида циркония / В.Г. Верещак Ю.П. Гомза, А.А. Пасенко, К.М. Сухой // Вопр. химии и хим. технологии. 2007. – № 5. – С.80-84.

5. *Кинетика* оляции и оксоляции гидроксида циркония (IV) / Николенко Н.В., Верещак В.Г., Грабчук А.Д. и др. // Журн. физ. химии. – 1995. – Т.69. – № 5. – С.822-826.

Надійшла до редакції 13.03.2013