

УДК 541.451:543.222.8:546.831-3 26

ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ZrO_2 , ЛЕГИРОВАННОМ ОКСИДАМИ ИТТРИЯ И ЛАНТАНА

А.Н. Харланов, А.О. Туракулова, Е.В. Лунина, Г.П. Муравьева, В.В. Лукин

(кафедра физической химии)

Методами ДТА и РФА исследовано влияние модифицирования ZrO_2 оксидами иттрия и лантана на процесс формирования кристаллической структуры. Кристаллическая флюоритоподобная решетка твердых растворов $Y_2O_3-ZrO_2$ и $La_2O_3-ZrO_2$ формируется при температуре выше температуры кристаллизации чистого ZrO_2 , и в достаточно широкой области температур сосуществуют мелкодисперсный тетрагональный и аморфный диоксид циркония.

Диоксид циркония в настоящее время находит все более широкое применение в катализе как эффективный носитель. Из литературных данных известно [1], что при нагревании оксид циркония претерпевает ряд фазовых превращений, что сопровождается изменением объема и соответственно отражается на механической прочности катализатора. Для предотвращения этого эффекта диоксид циркония легируют оксидами двух- и трехвалентных металлов, которые стабилизируют тетра-

гональную или кубическую кристаллическую модификацию ZrO_2 . Имеющиеся в литературе сведения о влиянии стабилизаторов на фазовые переходы ZrO_2 достаточно противоречивы. Авторы [1-5] отмечают, что добавки оксидов двух- и трехвалентных металлов, в частности, введение стабилизирующей добавки в количестве 8 мол.% CaO [1] или более 8 мол.% Y_2O_3 [3], приводят к стабилизации низкотемпературных метастабильных кубической [4] или тетрагональной [5]

модификаций ZrO_2 . Анализ литературных данных показывает, что образцы оксидов, полученных осаждением из нитратов, по своим физико-химическим свойствам отличаются от образцов, получаемых из других солей, в частности хлоридов [6]. Работ, посвященных исследованию физико-химических свойств бинарных систем на основе ZrO_2 , полученных из нитратов, крайне мало, поэтому исследование подобных систем представляет значительный интерес.

В данной работе проведено систематическое исследование влияния природы и концентрации модифицирующего компонента на физико-химические свойства бинарных систем на основе диоксида циркония, полученных в сравнимых условиях.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были выбраны образцы бинарных систем $Me_2O_3 - ZrO_2$ ($Me = Y, La$), полученные соосаждением гидроокисей циркония и иттрия (лантана) из растворов нитратов этих элементов по методике [7]. Концентрация модифицирующего оксида (Me_2O_3) составляла 1.5 и 10 мол.%. Данные концентрации, согласно [1, 2], позволяют реализовать три основных состояния бинарной системы: концентрация модификатора недостаточна для стабилизации флюоритоподобной структуры ZrO_2 (1 мол.%), достаточна для стабилизации в ограниченном диапазоне температур (5 мол.%) и достаточна для полной

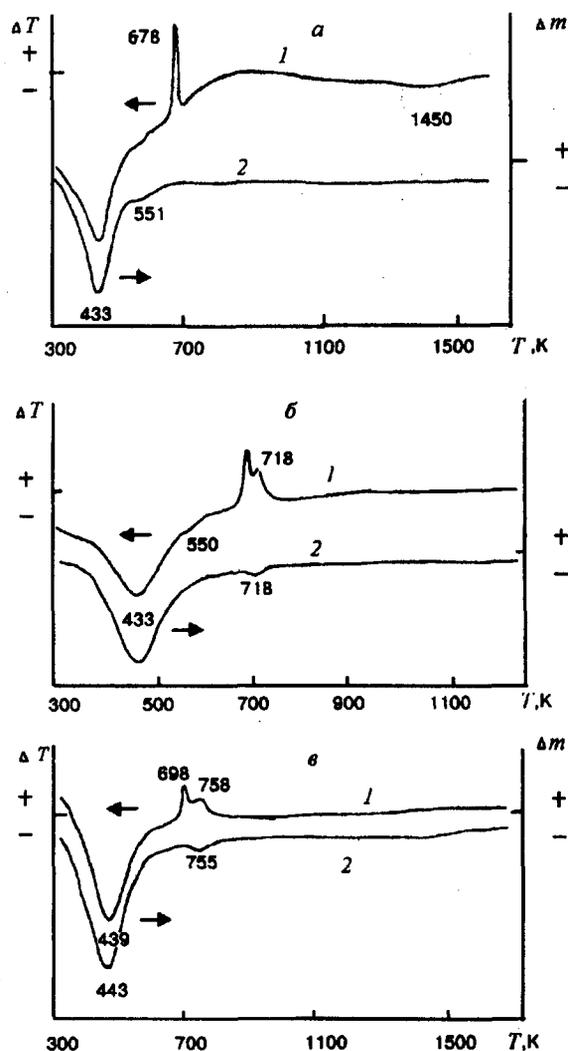


Рис. 1. Кривые дифференциально-термического (1) и дифференциально-термогравиметрического (2) анализа диоксида циркония, модифицированного Y_2O_3 , мол. % : а - 1, б - 5, в - 10. Скорость нагрева 7,5 К/мин (а, в), 5 К/мин (б)

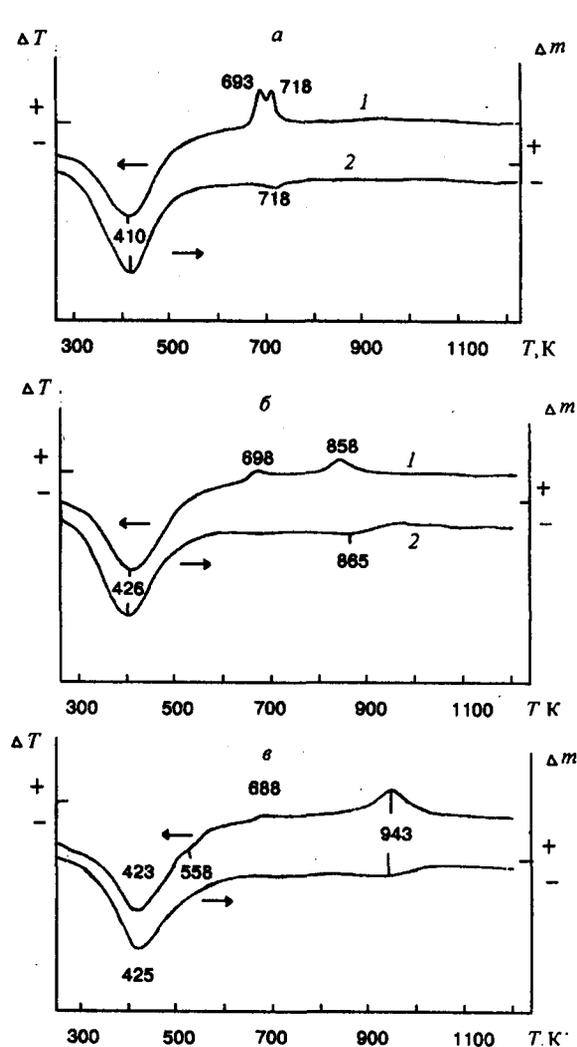


Рис. 2. Кривые дифференциально-термического (1) и дифференциально-термогравиметрического (2) анализа диоксида циркония, модифицированного La_2O_3 , мол. % : а - 1, б - 5, в - 10. Скорость нагрева 5 К/мин

**Величина удельной поверхности и кристаллическая структура
бинарных систем на основе диоксида циркония**

Образец	$S_{уд}, \text{ м}^2/\text{г}^2$ ($T_{\text{прок}} = 720 \text{ К}$)	Кристаллическая структура после термообработки при $T_{\text{прок}}, \text{ К}$				
		720	870	1020	1320	1740
Zr-Y-O(1)	52	74%Т+ 26%М	51%Т+ 49%М	43%Т+ 57%М	40%Т+ 60%М	11%Т+ 89%М
Zr-Y-O(5)	96	К	К + *М	К + *М	К + *М	К + *М
Zr-Y-O(10)	60	К	К	К	К	К + *М
Zr-La-O(1)	124	Т	67%Т+ 33%М	54%Т+ 46%М	26%Т+ 74%М	М
Zr-La-O(5)	124	А + Т	Т	90%Т+ 10%М	85%Т+ 15%М	М + ц.л.
Zr-La-O(10)	89	А + Т	А + Т	Т	Т+ц.л.+*L	Т+ц.л.+*L

Примечание. А – аморфный ZrO_2 , Т и М – тетрагональная и моноклинная модификация кристаллического ZrO_2 соответственно; К – твердый раствор на основе диоксида циркония кубической модификации; ц.л. – цирконат лантана $\text{Zr}_2\text{La}_2\text{O}_7$, L – оксид лантана La_2O_3 гексагональной модификации. Символ * обозначает присутствие данной фазы в следовых количествах.

стабилизации тетрагональной модификации ZrO_2 (10 мол.%).

Дифференциально-термический и термогравиметрический анализы образцов проводили на дериватографе “Q-1500D”, а рентгенофазовый анализ – на дифрактометре “ДРОН-2” с Cu-K_α -излучением. Удельную поверхность образцов измеряли по низкотемпературной адсорбции азота на газометре “ГХ-1”.

Обсуждение результатов

1. *Термические превращения в диоксиде циркония, легированном оксидом иттрия.* Модифицирование ZrO_2 оксидом иттрия оказывает существенное влияние в первую очередь на протекание процесса кристаллизации аморфного ZrO_2 . На ДТА-кривой бинарной системы $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$, содержащей 1 мол.% Y_2O_3 , наблюдается интенсивный экзотермический пик при 678 К (рис.1, а), соответствующий кристаллизации данного состава в виде твердого раствора со структурой тетрагональной модификации ZrO_2 (таблица). При дальнейшем повышении температуры отмечается постепенный переход метастабильной тетрагональной в стабильную моноклинную модификацию, однако, полной трансформации, как это характерно для чистого ZrO_2 [3], не достигается даже при температуре 1670 К.

С увеличением содержания легирующего оксида температура кристаллизации повышается и при концентрации Y_2O_3 10 мол.% достигает 758 К (рис.1, в), что на 67 К выше температуры кристаллизации чистого ZrO_2 [7]. Сдвиг пика кристаллизации в высокотемпера-

турную область сопровождается его уширением. Для образцов, содержащих 5 и 10 мол.% Y_2O_3 , наблюдается еще один экзотермический эффект, предшествующий кристаллизации твердого раствора (рис.1, б, в). Температура этого эффекта близка к температуре кристаллизации чистого ZrO_2 [7] и составляет 688 К для образца, содержащего 5 мол.% Y_2O_3 , и 698 К для образца с содержанием модификатора 10 мол.%. Рентгенофазовый анализ показал, что образец $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ (10 мол.% Y_2O_3), прокаленный при температуре 720 К, что выше температуры, соответствующей первому экзотермическому максимуму и ниже температуры второго максимума, представляет собой смесь рентгеноаморфного и тетрагонального ZrO_2 (таблица). Линии тетрагонального ZrO_2 существенно уширены, что позволяет сделать предположение о кристаллизации при температуре 680 – 700 К части ZrO_2 в мелкодисперсной форме.

Прокаленный при 870 К (выше температуры второго экзотермического максимума) образец $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ (10 мол.% Y_2O_3) представляет собой твердый раствор кубической модификации (таблица).

В области температур 1320 – 1550 К на ДТА-кривой системы $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ (1 мол.% Y_2O_3) отмечается широкий эндотермический пик с максимумом при 1450 К (рис.1, а), соответствующий высокотемпературному переходу из моноклинной в тетрагональную модификацию, тогда как на ДТА-кривых систем, содержащих 5 и 10 мол.% Y_2O_3 данный эффект отсутствует (рис.1, б, в), что указывает на устойчивость стабилизированной

флюоритоподобной структуры этих образцов при высоких температурах. Действительно, согласно данным РФА, кубическая структура твердых растворов $Y_2O_3 - ZrO_2$ (5 и 10 мол.% Y_2O_3) сохраняется во всем диапазоне температур (табл.3). Прокаливание системы $Y_2O_3 - ZrO_2$ (5 мол.% Y_2O_3) при 873 К вызывает появление небольших количеств моноклинной фазы, концентрация которой, однако, при более высоких температурах не увеличивается. В структуре образца $Y_2O_3 - ZrO_2$ (10 мол.% Y_2O_3) моноклинная фаза появляется при температурах выше 1330 К и только в следовых количествах. Эти данные указывают на высокие стабилизирующие качества добавки оксида иттрия в ZrO_2 и высокую термическую стабильность кристаллической структуры диоксида циркония, стабилизированного Y_2O_3 в концентрации 5 – 10 мол.%.

2. *Термические превращения в диоксиде циркония, легированном оксидом лантана.* На ДТА-кривой диоксида циркония, модифицированного оксидом лантана в концентрации 1 мол.%, отмечаются два последовательно протекающих экзотермических процесса, регистрируемых по пикам при 693 и 718 К. На кривой ДТГ при температуре 718 К отмечается увеличение скорости потери массы (рис. 2, а).

По аналогии с описанными выше термическими превращениями бинарных систем $Y_2O_3 - ZrO_2$ мы предполагаем, что эти пики соответствуют кристаллизации части продукта в виде мелкодисперсного ZrO_2 (693 К), вслед за которой остающийся рентгеноаморфный продукт кристаллизуется в тетрагональной модификации (образуется кристаллический твердый раствор $La_2O_3 - ZrO_2$). Формирование твердого раствора кристаллической модификации сопровождается потерей массы за счет выхода остаточных количеств воды и нестехиометричного кислорода. С повышением температуры данный состав постепенно переходит в моноклинную модификацию и при температуре 1740 К наблюдается только моноклинный ZrO_2 (таблица).

Температура кристаллизации твердого раствора с увеличением концентрации La_2O_3 повышается с 718 К (образец, содержащий 1 мол.% La_2O_3) до 943 К (образец, содержащий 10 мол.% La_2O_3) (рис. 2). С увеличением содержания легирующего компонента (La_2O_3) изменяется характер термических превращений. Если образцу, содержащему 1 мол.% La_2O_3 , на ДТА-кривой соответствует узкий интенсивный пик кристаллизации мелкодисперсного ZrO_2 , то образцу $La_2O_3 - ZrO_2$ (5 мол.% La_2O_3) – малоинтенсивный с протяженной ветвью в высокотемпературную область, а для образца $La_2O_3 - ZrO_2$ (10 мол.% La_2O_3) пик кристаллизации уширяется настолько, что принимает вид плато (рис. 2, б, в). Вклад этого эффекта уменьшается с увеличением концентрации La_2O_3 . При последующем увеличении температуры система $La_2O_3 - ZrO_2$ (5 мол.% La_2O_3) посте-

пенно переходит в моноклинную модификацию, а при температуре $T > 1323$ К отмечен распад системы на моноклинный ZrO_2 и цирконат лантана $Zr_2La_2O_7$, со структурой типа пироклора. Диоксид циркония, модифицированный 10 мол.% La_2O_3 , сохраняет тетрагональную структуру во всем диапазоне температур, однако при $T > 1270$ К отмечено образование цирконата лантана и небольших количеств оксида лантана (таблица). Стабильность кристаллической структуры твердого раствора $La_2O_3 - ZrO_2$ возрастает с увеличением концентрации промотора.

Таким образом, промотирование ZrO_2 , полученного осаждением из оксинитрата, оксидами иттрия и лантана приводит к повышению температуры кристаллизации. Кристаллическая решетка твердых растворов $Y_2O_3 - ZrO_2$ и $La_2O_3 - ZrO_2$ формируется при температуре выше температуры кристаллизации чистого ZrO_2 , и в достаточно широкой области температур сосуществуют мелкодисперсный тетрагональный и аморфный диоксид циркония. При этом присутствие промотора оказывает затормаживающее действие на сам процесс кристаллизации, вследствие чего, ДТА-пики, соответствующие процессу кристаллизации, заметно уширяются с увеличением концентрации Y_2O_3 или La_2O_3 .

Особенностью данных систем является присутствие моноклинной фазы даже при концентрации промотора, достаточной для стабилизации тетрагональной (кубической) модификации. Как следует из данных ДТА и РФА, часть ZrO_2 выделяется в чистом или слаболегированном виде, и именно эта часть кристаллизуется при более низкой температуре, а при нагревании переходит в моноклинную модификацию. Ответ на вопрос, происходит это на стадии формирования рентгеноаморфного продукта или в процессе кристаллизации ZrO_2 , представляет интерес для самостоятельного исследования.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований РАН (код проекта 95-03-08196а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Антонов В.А., Арсеньев П.А., Багдасаров Х.С., Рязанцев А.Д. *Высокотемпературные окисные материалы на основе двуоксида циркония* М., 1982.
2. Subbarao E.C. // *Sci. Technol. Zirconia. Proc. 1 Int. Conf.*, Cleveland, Ohio, June 16-18, 1980. Columbus, Ohio. 1981. P. 124.
3. Teufer G. // *Acta Cryst.* 1962. 15. P. 1187.
4. Рутман Д.С., Торопов Ю.С., Галкин Ю.М., Матвейчук Г.С., Дюнов П.В. // *Совещание по химии, технологии и применению циркония, гафния и их соединений.* Тез. докл. М., 1971. С. 105.
5. Whitney E.D. // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1965. 61. P. 1991.
6. Шариков Ф.Ю. *Дисс. ... канд. хим. наук.* М., 1991. С. 93.
7. Харланов А.Н., Туракулова А.О., Лунина Е.В., Лунин В.В., Николаев В.И. // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2, Химия (в печати).*