

Краткая аннотация работы

Название работы: Синтез высокодисперсных порошков $ZrO_2:Eu$ методами «мягкой химии»

Цель работы: Разработка новых методов синтеза высокодисперсных порошков диоксида циркония, допированного европием, основанных на использовании реакций гомогенного осаждения из водных растворов.

Задачи работы: Осуществить синтез высокодисперсных порошков диоксида циркония, допированного европием методами гомогенного осаждения из водных и водно-спиртовых растворов. Установить характер влияния условий синтеза (продолжительность, концентрация реагентов) на микроморфологию получаемых порошков. Провести анализ спектров люминесценции полученных материалов.

Объекты исследования: Высокодисперсные люминесцентные порошки диоксида циркония, допированного европием, получаемые методом осаждения из водных и водно-спиртовых растворов с последующей термической обработкой.

Основные результаты: Методом осаждения из водно-спиртовых растворов получены высокодисперсные порошки диоксида циркония. Показано, что микроморфология продуктов синтеза из водно-спиртовых растворов в значительной степени определяется условиями проведения реакции: слабоагрегированные порошки могут быть получены только при малых продолжительностях обработки. Данный метод, по-видимому, не позволяет получить твердые растворы $ZrO_2:Eu$.

Показано, что метод гомогенного осаждения в присутствии мочевины и ГМТА позволяет получить порошки диоксида циркония, допированного европием, однако образование кристаллического продукта происходит лишь после термической обработки прекурсоров, либо при проведении синтеза в гидротермальных условиях. Полученные методом гомогенного осаждения порошки обладают люминесценцией в видимой области, что свидетельствует о гомогенном распределении ионов Eu^{3+} в матрице ZrO_2 .

Сведения об авторе работы

ФИО (полностью): Власова Ксения Юрьевна

Название учебного заведения: Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова

Курс: 1

Научный руководитель: Баранчиков Александр Евгеньевич, с.н.с., к.х.н.

Имеющиеся у автора работы ранее полученные премии и награды: –

Другие данные, которые автор работы хочет сообщить о себе:

Власова К.Ю. участвовала в следующих олимпиадах по химии:

Городская олимпиада по химии г. Обнинск

2005г. (9кл) 1 место; 2006г. (10 кл) 1 место; 2007г. (11 кл) 3 место

Областная олимпиада по химии Калужской области

2005г. (9 кл) 2 место; 2006г. (10 кл) 2 место; 2007г. (11 кл) 4 место

Краткий отзыв научного руководителя

Студентка Власова Ксения Юрьевна начала работу в лаборатории Химической синергетики ИОНХ РАН в начале 2008-2009 учебного года во время обучения на 1 курсе Химического факультета МГУ и выполняла научную работу в течение всего учебного года. Тематика ее работы связана с разработкой методов синтеза дисперсных порошков ZrO_2 , допированного ионами Eu^{3+} , основанных на привлечении подходов мягкой химии (гомогенное осаждение из водных и вводно-спиртовых растворов).

За время работы в лаборатории Власова К.Ю. проявила аккуратность, исполнительность, внимательность и заинтересованность в проведении научной работы, ознакомилась с необходимыми литературными источниками.

Тематика, в рамках которой Власова К.Ю. выполняла курсовую работу по неорганической химии (синтез люминесцентных материалов на основе ZrO_2), является достаточно новой для нашей лаборатории. Полученные в ходе работы данные представляют для нас несомненный интерес, и ее работа во многом определяет развитие этой темы в дальнейшем. Считаю, что работа Власовой К.Ю. в ее текущем виде может быть подана на конкурс на соискание премии им. Н.Н. Олейникова.

15.09.09

с.н.с., к.х.н.

Баранчиков А.Е.

Реферат работы

1. Введение

В последнее время для получения оксидных материалов в высокодисперсном и нанодисперсном состоянии все большее распространение получают так называемые методы «мягкой химии», основанные на использовании в качестве исходных веществ растворов солей и с их обработкой при относительно невысоких (до 200–300°C) температурах. Основой методов «мягкой химии» является синтез прекурсоров и оксидных продуктов на основе достаточно однородных солевых (гидроксидных) смесей. При этом химическая однородность смеси, как правило, определяется создаваемой в системе степенью пересыщения, т.е. величиной отклонения системы от равновесия. Высокая гомогенность получаемых прекурсоров определяет низкую температуру последующей термообработки, что позволяет получить оксидный материал в нанокристаллическом состоянии. Основными проблемами, возникающими при синтезе, являются, как правило, агрегированность продукта, снижение однородности прекурсора на промежуточных стадиях обработки, достаточно широкое распределение кристаллитов по размерам.

Необходимо также подчеркнуть, что методы «мягкой химии» дают широкие возможности по варьированию различных условий проведения синтеза (продолжительность, температура, состав раствора и степень его пересыщения, кислотность среды, использование поверхностно-активных веществ, введение затравок, подложек и т.д.), определяющих состав и микроморфологию продуктов синтеза.

Люминесцентные материалы на основе диоксида циркония, допированного ионами редкоземельных элементов, представляют интерес для создания термолюминесцентных датчиков, устройств для бесконтактного измерения температуры и др. В ряде работ отмечается, что в настоящее время проблема получения высокодисперсных порошков на основе диоксида циркония с низкой степенью агрегированности остается весьма актуальной. В то же время, в литературе практически отсутствуют данные о возможности решения этой проблемы при использовании подходов «мягкой химии» (в том числе методов гомогенного осаждения).

Целью настоящей работы явилась разработка новых методов синтеза высокодисперсных порошков диоксида циркония, допированного европием, основанных на использовании реакций гомогенного осаждения из водных растворов.

2. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

Диоксид циркония существует в виде трех основных полиморфных модификаций, которые переходят друг в друга при определенных условиях. Термодинамически стабильная моноклинная модификация диоксида циркония ($m\text{-ZrO}_2$) встречается в природе в виде минерала бадделеита. При нагревании до температуры $\sim 1100^\circ\text{C}$ данная модификация диоксида циркония превращается в тетрагональную фазу ($t\text{-ZrO}_2$), которая при температуре $\sim 2300^\circ\text{C}$ переходит в кубическую модификацию ($c\text{-ZrO}_2$) со структурой флюорита [1].

В химическом отношении диоксид циркония является более инертным соединением, чем диоксид титана. Так, он растворяется лишь в концентрированной плавиковой кислоте HF и горячих концентрированных растворах H_2SO_4 . При нагревании его активность возрастает, и он взаимодействует с CCl_4 и COCl_2 (выше 300°C), HF и F_2 (выше 400°C), Cl_2 в присутствии углерода (выше 600°C), а также с углеродом при температурах выше 1400°C . Также при повышенных температурах диоксид циркония реагирует с оксидами, гидроксидами и карбонатами щелочных и щелочноземельных металлов, образуя твердые растворы или соответствующие цирконаты [2]. Как и в случае диоксида титана, термодинамически метастабильная тетрагональная модификация ZrO_2 является более химически активной, нежели моноклинная фаза.

Благодаря высокой термической и химической стабильности диоксид циркония широко используется при изготовлении огнеупорных и химически инертных материалов (например, в производстве авиационных и ракетных двигателей) [2]. Керамические материалы на основе ZrO_2 имеют очень широкий спектр применения: тигли для плавки цветных металлов; футеровка и мелющие элементы барабанов шаровых мельниц для тонкого не загрязняющего помола порошков; режущие элементы хирургических скальпелей, используемых в микрохирургии, медицинских и бытовых ножниц, а также промышленных ножей для резки бумаги, полимерной пленки, пластика и ткани; в качестве материала для изготовления износостойких деталей, применяемых в волоконно-текстильном и кабельном производстве, фильтров и форсунок для распыления жидких и сухих абразивных материалов; как материал для изготовления биоинертной керамики (костные и зубные имплантанты); в качестве подложек и диэлектрических слоев в электронных приборах и др. В виде монокристаллов ZrO_2 используют в качестве лазерного материала и имитатора бриллиантов (фианит).

Необходимо отметить, что перспективной областью применения ZrO_2 является фотокатализ. Так, диоксид циркония рассматривается в качестве фотокатализатора для получения водорода методом фотолиза воды, разложения органических красителей (например, анилина) в сточных водах и окисления органических веществ в воздушной среде [3].

В настоящее время, диоксид циркония также находит применение, в качестве катализатора, например, в кислотном-основном бифункциональном катализе, или выступает в роли носителя для других катализаторов. Кроме того, ZrO_2 является исходным веществом в синтезе цирконатов различных металлов, например цирконата бария ($BaZrO_3$) – важного барьерного и диэлектрического материала.

ZrO_2 может быть использован в качестве защитного диэлектрика в полупроводниковой технологии. Он обладает рядом преимуществ, в том числе высоким показателем преломления, высокой химической устойчивостью и значением диэлектрической постоянной, механической прочностью и низкой теплопроводностью.

Важную роль в получении функциональных материалов на основе ZrO_2 играет возможность легирования диоксида циркония добавками оксидов металлов II и III групп, имеющих ионный радиус, близкий к радиусу иона циркония, что приводит к стабилизации высокотемпературных модификаций диоксида циркония (t- и c- ZrO_2). Одной из перспективных областей применения диоксида циркония является создание электрохимических элементов, содержащих твердый электролит на основе стабилизированного t- и c- ZrO_2 . Такие электрохимические элементы, начиная с 70-х годов XX века, широко используются в различных областях: в высокотемпературных оксидных топливных элементах; в качестве газовых сенсоров на NO_x , SO_x и датчиков кислорода для оптимизации процессов горения и мониторинга технологических циклов; а также в двигателях внутреннего сгорания, для точного контроля над соотношением количества воздуха и топлива в смесительной камере, что позволяет минимизировать выброс вредных веществ в атмосферу.

Люминесцентные материалы на основе $ZrO_2:Eu$ были описаны в ряде работ [4,5,6]. Необходимо отметить, что ионные радиусы циркония и европия достаточно близки и составляют $79 \cdot 10^{-12}$ и $95 \cdot 10^{-12}$ м (для Zr^{4+} и Eu^{3+} , соответственно).

Плётки диоксида циркония, допированного ионами редкоземельных элементов (и, в частности, Eu^{3+}) могут быть использованы для создания плоских волноводов, так как они отличаются высокой интенсивностью люминесценции, а также хорошей прочностью и оптическими свойствами.

В последнее время появилось несколько публикаций, в которых показана перспективность использования твердых растворов $ZrO_2:Eu$ для создания термолюминесцентных материалов. Термолюминесцентные датчики достаточно часто используются для проведения дозиметрии ионизирующего излучения. Термолюминесцентные дозиметры, на основе диоксида циркония, допированного европием, могут служить дозиметрами бета-излучения.

Одной из важных областей применения твердых растворов $ZrO_2:Eu$ является их использование в качестве покрытий для бесконтактного измерения температуры различных поверхностей (например, лопаток турбин). При этом метод измерения температуры для таких покрытий основан на определении времени жизни люминесценции.

В целом в настоящее время существует очень небольшое число публикаций, посвященных синтезу высокодисперсных порошков твердых растворов $ZrO:Eu$ с использованием подходов «мягкой химии». В основном, в качестве метода их синтеза применяется соосаждение соответствующих гидроксидов с последующим термическим отжигом полученного геля. В то же время, методы «мягкой химии» обладают целым рядом достоинств, в том числе простоту реализации, а также возможность осуществления направленного синтеза материалов с заданными характеристиками – размером частиц и фазовым составом – за счет широких возможностей изменения условий синтеза (температура, продолжительность, концентрация реагентов, кислотность среды и т.п.). В частности, достаточно часто для синтеза высокодисперсных (в том числе, нанодисперсных) порошков на основе диоксида циркония используют гидротермальный метод, основанный на обработке растворов солей цирконила или суспензий предварительно осажденных гелей гидратированного диоксида циркония в закрытых автоклавах при температурах выше $100^{\circ}C$.

3. Экспериментальная часть

В работе в качестве исходных веществ использовались следующие вещества: $ZrO(NO_3)_2 \cdot xH_2O$ (Sigma-Aldrich, 99%), $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (х.ч.), мочевины (ч.д.а.), гексаметилентетрамина (ч.д.а.), изопропилового спирта (о.с.ч.).

Состав нитрата цирконила был предварительно уточнен методом термогравиметрического анализа, для чего три навески исходной соли (массой около 200 мг) медленно нагревали до температуры $1000^\circ C$, после чего выдерживали при этой температуре в течение часа. Расчет показал, что значение x для $ZrO(NO_3)_2 \cdot xH_2O$ составляет 2.02 ± 0.05 .

Исходные растворы готовили растворением навесок соответствующих солей в дистиллированной воде.

3.1. Гидролиз нитрата цирконила в водно-спиртовом растворе.

Для приготовления исходных водно-спиртовых растворов использовали дистиллированную воду и изопропиловый спирт. Изопропиловый спирт смешивали с водным раствором $ZrO(NO_3)_2$ в таких соотношениях, чтобы концентрация нитрата цирконила составляла 0.1 М, а объемное соотношение спирта к воде составляло 5:1. Исходный раствор в стеклянной конической колбе объемом 250 мл помещали в микроволновую печь Samsung M1712R (максимальная выходная мощность 850Вт, частота излучения 2.45 ГГц). Раствор нагревали до кипения, выдерживали в течение различного времени (см. Табл. 3.1), после чего печь выключали. Осадок трижды промывали дистиллированной водой с промежуточным центрифугированием (8000 об/мин, 10 мин), затем сушили ($60^\circ C$, 24 ч). Термический отжиг проводили при температуре $600^\circ C$ в течение 2 часов. Образцы охлаждали с печью.

3.2. Гидролиз нитрата цирконила в присутствии мочевины и ГМТА

Раствор, содержащий нитрат цирконила и нитрат европия с европием (в соотношении 5 масс.% Eu и 95 масс.% Zr), смешивали с водным раствором мочевины или ГМТА в определенном соотношении. При проведении гидролиза в присутствии мочевины раствор в стеклянной конической колбе объемом 250 мл помещали в инверторную микроволновую печь Panasonic NN-SD556M и кипятили до выпадения осадка. При проведении гидролиза в присутствии ГМТА раствор объемом 180 мл помещали в термостатическую ячейку на мешалке и выдерживали при температуре 60 или $90^\circ C$ в течение 1 часа. Осадок трижды промывали дистиллированной водой с промежуточным центрифугированием (8000 об/мин, 10 мин), затем сушили ($60^\circ C$, 24 ч). Термический отжиг проводили при температуре $600^\circ C$ в течение 2 часов. Образцы охлаждали с печью.

При проведении гидролиза в присутствии мочевины и ГМТА в условиях гидротермально-микроволновой обработки раствор объемом 50 мл помещали в тефлоновые автоклавы объемом 100 мл. Обработку проводили в печи Berghof Speedwave MWS-3+ при температуре 210°C. Температуру контролировали при помощи ИК-пирометра (погрешность определения температуры при 150°C – ±1°C), давление внутри реактора – с использованием оптического датчика давления (точность определения давления при 150°C – 1 атм). Мощность нагрева составляла 700 Вт, скорость нагрева – 40°C/мин.

По окончании эксперимента автоклав извлекали из печи и охлаждали до комнатной температуры. После охлаждения из автоклава извлекали тефлоновую ячейку, на дне которой находился осадок продукта синтеза.

Осадок трижды промывали дистиллированной водой с промежуточным центрифугированием, затем сушили (60°C, 24 ч). Термический отжиг проводили при температуре 600°C в течение 2 часов. Образцы охлаждали с печью.

Таблица 3.1. Условия синтеза образцов и наблюдения

Обозначение образца	Концентрация и состав раствора	Продолжительность синтеза	Температура	Внешний вид осадка и наблюдения
KcZ ₁	0.1M Zr(IV)	5 мин	100 ⁰ C в микроволновой печи	гелеобразный осадок
KcZ ₂	0.1M Zr(IV)	15 мин	100 ⁰ C в микроволновой печи	гелеобразный осадок
KcZ ₃	0.1M Zr(IV)	30 мин	100 ⁰ C в микроволновой печи	гелеобразный осадок
KcZ ₄	0.1M Zr(IV), 5%Eu	20 мин	100 ⁰ C в микроволновой печи	гелеобразный осадок
ZEG ₁	ГМТА:Zr=5:1 0.05 M Zr(IV), 5%Eu	1 час	90 ⁰ C в термостатической ячейке на мешалке	гелеобразный осадок
ZEM ₁	(NH ₂) ₂ CO:Zr=20:1 0.05M Zr(IV), 5%Eu	20 минут	100 ⁰ C в микроволновой печи	гелеобразный осадок
ZEM ₂	(NH ₂) ₂ CO:Zr=10:1 0.05M Zr(IV),5%Eu	80 мин	100 ⁰ C в микроволновой печи	гелеобразный осадок, выпал через ~55мин
ZEG ₂	ГМТА:Zr=5:1 0.01 M Zr(IV),5%Eu	1 час	90 ⁰ C в термостатической ячейке на мешалке	гелеобразный осадок, выпал через 6 мин.
ZEG ₃	ГМТА:Zr=5:1 0.01 M Zr(IV),5%Eu	1 час	60 ⁰ C в термостатической ячейке на мешалке	гелеобразный осадок, выпал через ~9 мин.
ZEM ₃	(NH ₂) ₂ CO:Zr=5:1 0.05M Zr(IV),5%Eu	160 мин	100 ⁰ C в микроволновой печи	гелеобразный осадок, выпал через ~98 мин

ZEM ₄	(NH ₂) ₂ CO:Zr=10:1 0.01M Zr(IV),5%Eu	110 мин	100 ⁰ С в микроволновой печи	гелеобразный осадок, выпал через ~55 мин
ZEM ₅	(NH ₂) ₂ CO:Zr=2:1 0.05M Zr(IV),5%Eu	1 час	180 ⁰ С в гидротермальной печи	гелеобразный осадок
ZEM210(1)	(NH ₂) ₂ CO:Zr=2:1 0.05M Zr(IV),5%Eu	1 час	210 ⁰ С в гидротермальной печи	гелеобразный осадок
ZEM210(2)	(NH ₂) ₂ CO:Zr=2:1 0.01M Zr(IV),5%Eu	1 час	210 ⁰ С в гидротермальной печи	гелеобразный осадок
ZEG210(1)	ГМТА:Zr=10:1 0.01 M Zr(IV), 5%Eu	1 час	210 ⁰ С в гидротермальной печи	гелеобразный осадок

3.3. Методы анализа образцов

Рентгенофазовый анализ образцов проводили на дифрактометре «Rigaku D/MAX 2500» (CuK_α-излучение) при скорости вращения гониометра 1-2 град/мин. Идентификацию дифракционных максимумов проводили с использованием банка данных JCPDS с помощью программного обеспечения Crystallographica Search-Match (база данных PDF2). Рентгенографический метод (РГА) использовали для определения размера областей когерентного рассеяния (ОКР) по формуле Шеррера:

$$D, \text{нм} = \frac{K \cdot \lambda}{\beta_{hkl} \cdot \cos \theta},$$

где K – фактор формы частиц (принимался равным 1), λ – длина волны рентгеновского излучения (0,154056 нм), β_{hkl} – физическое уширение дифракционного максимума (в единицах радиан), θ – положение дифракционного пика. Относительная погрешность определения размеров ОКР составила 10%.

Для анализа микроморфологии полученных порошков методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) использовали электронный микроскоп Leo Supra 50 VP (диапазон увеличений x5000 – x200000).

Измерения фотолюминесцентных (ФЛ) свойств полученных образцов проводили на фотолюминесцентном спектрометре Perkin Elmer LS-55. Твердофазные образцы наносили на медный держатель. Съемку производили в режимах сканирования по спектру испускания (при фиксированной длине волны возбуждения) и сканирования по спектру возбуждения (варьировали длину волны возбуждения и регистрировали изменение интенсивности испускания света с фиксированной длиной волны). Длина волны возбуждающего излучения составляла 200-450 нм, испущенное излучение регистрировали в диапазоне 350-900 нм.

4. Результаты и их обсуждение

В ходе выполнения первой части работы нами был проведен синтез высокодисперсных порошков диоксида циркония по методике, изложенной в [7]. Метод синтеза, разработанный в [7], заключался в нагреве водно-спиртового (изопропанол) раствора, содержащего нитрат циркониила. При этом происходило формирование практически монодисперсных сферических частиц аморфного гидратированного ZrO_2 . При последующем термическом отжиге происходила кристаллизация диоксида циркония, при этом микроморфология порошка практически не изменялась.

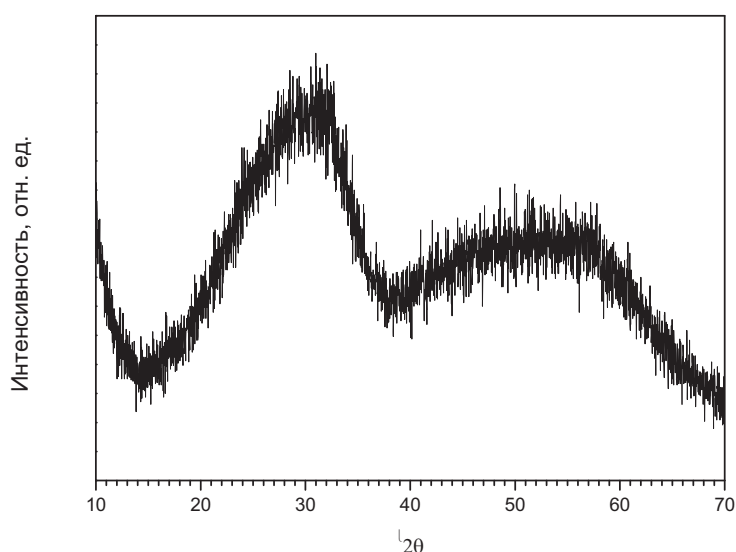


Рис.4.1.1. Рентгенограмма образца, полученного гидролизом 0.1 М раствора $ZrO(NO_3)_2$ в водно-изопропанольной смеси (1:5) в течение 5 мин.

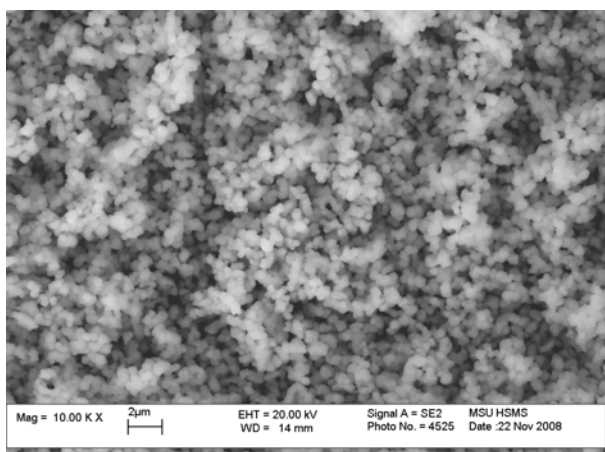
соотношением вода:изопропанол = 1:5 и концентрацией $ZrO(NO_3)_2$ 0.1 М. Отметим, что в ходе синтеза во всех случаях в течение первых пяти минут после начала обработки выпадал гелеобразный осадок, который при промывке частично переходил в устойчивый золь, который не удавалось разделить центрифугированием при 8 000 об/мин.

Из приведенных данных можно видеть, что при прекращении синтеза непосредственно после выпадения осадка полученный порошок состоит из частиц, форма которых близка к сферической, при этом степень агрегированности индивидуальных частиц относительно мала. Размер частиц составляет около 300–500 нм, что находится в хорошем соответствии с результатами, полученными в работе [7]. Увеличение продолжительности обработки, как можно видеть из приведенных микрофотографий, способствует значительному увеличению степени агрегированности частиц. Так, в результате синтеза в течение 15 минут

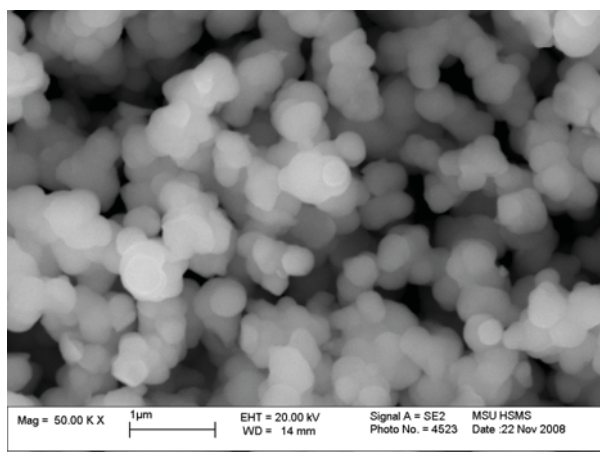
На Рис. 4.1.1. приведен пример рентгенограммы образца, полученного нами по этой методике. Внешний вид рентгеновского спектра во всех случаях свидетельствует о том, что синтезированные порошки являются аморфными.

На Рис.4.1.2. приведены данные электронной микроскопии образцов, синтезированных из водно-изопропанольных растворов нитрата циркониила с

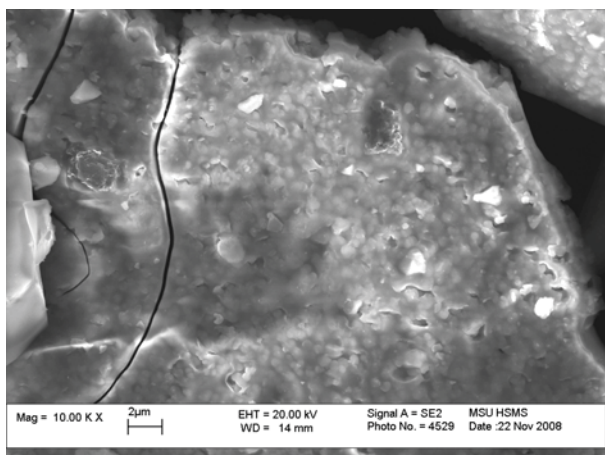
микроморфология порошка характеризуется наличием крупных (десятки микрон) и очень



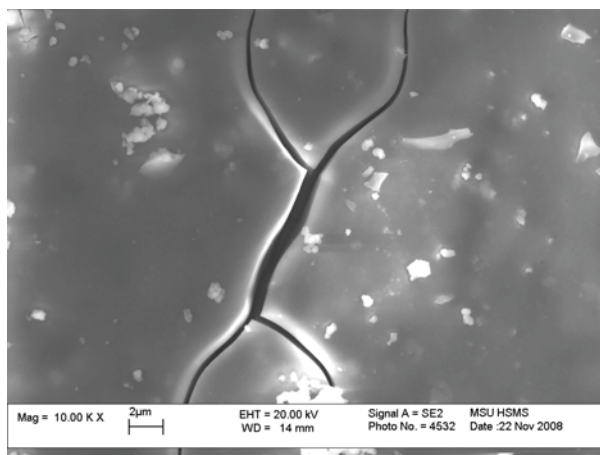
а



б



в



г

Рис. 4.1.2. Микрофотографии образцов аморфного гидратированного диоксида циркония, синтезированного из водно-изопропанольных растворов нитрата цирконила в течение различного времени (а,б – 5 мин; в – 15 мин; г – 30 мин).
плотных агрегатов.

В то же время, в этих агрегатах достаточно хорошо видны первичные частицы, размер которых практически совпадает с размером индивидуальных частиц на Рис. 4.1.2 (а,б). При увеличении продолжительности выдержки до 30 мин индивидуальные частицы практически незаметны, а микроморфология осадка в целом характерна для аморфного однородного геля.

Термическая обработка полученных порошков при температуре 600°C привела к кристаллизации диоксида циркония, при этом внешний вид рентгеновских спектров для всех образцов практически одинаков. Как можно видеть на Рис.4.1.3, полученные таким образом порошки представляют собой практически однофазный тетрагональный диоксид циркония с незначительной примесью моноклинной модификации (около 5%).

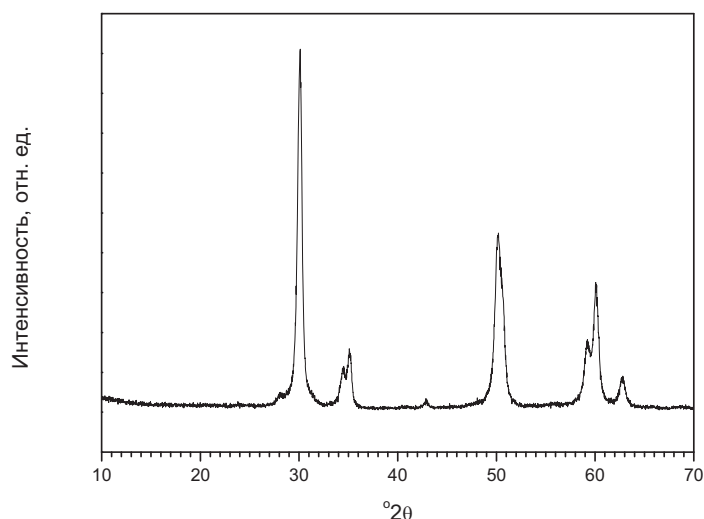


Рис.4.1.3. Рентгенограмма образца, полученного гидролизом 0.1 М раствора $ZrO(NO_3)_2$ в водно-изопропанольной смеси (1:5) в течение 5 мин и последующим термическим отжигом при температуре $600^\circ C$ в течение 2 часов.

образцов (Рис. 4.1.4) свидетельствуют о том, что при термической обработке микроморфология порошков остается практически неизменной. Действительно, исходный образец $ZrO_2 \cdot xH_2O$, синтезированный в течение 5 минут, характеризуется низкой степенью агрегированности, а синтезированный в течение 30 мин – крайне высокой, то и продукты их разложения представляют собой низкоагрегированный порошок с размером индивидуальных частиц 300–500 нм, и крупные монолитные частицы, соответственно.

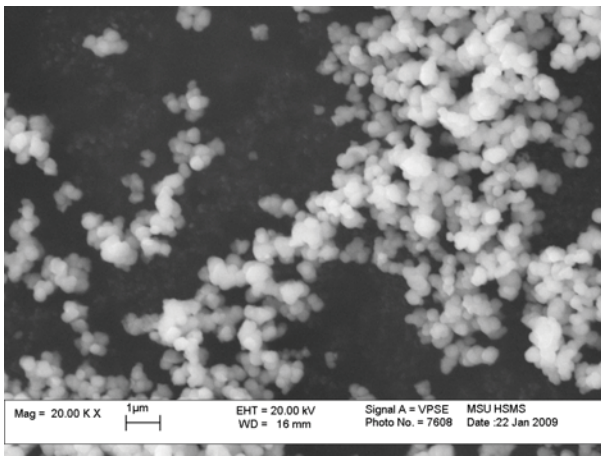
Можно предположить, что на начальной стадии синтеза из раствора происходит осаждение относительно небольшого числа частиц $ZrO_2 \cdot xH_2O$, которые впоследствии выступают в качестве зародышей, на которых происходит дальнейшее осаждение продуктов гидролиза, и, в результате, формируются очень плотные агрегаты.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что данный метод синтеза позволяет получать высокодисперсные порошки гидратированного диоксида циркония. В то же время, индивидуальные частицы склонны к слипанию при гидролизе $ZrO(NO_3)_2$, и степень агрегированности полученного порошка сильно зависит от продолжительности проведения синтеза. На наш взгляд, эти обстоятельства делают данный метод недостаточно удобным для направленного синтеза высокодисперсных порошков с заданной микроморфологией.

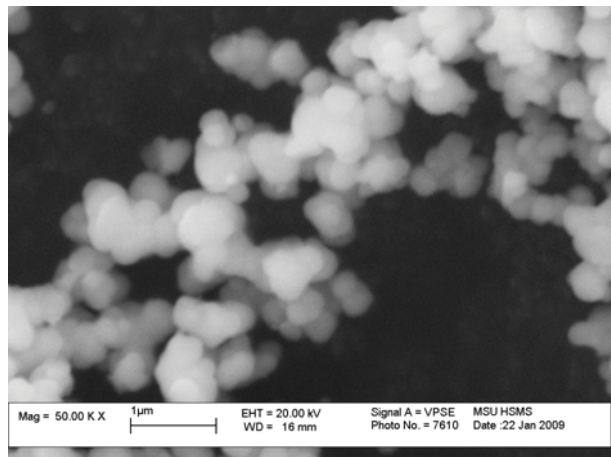
В дальнейшем данная методика была использована нами при попытке синтеза порошка диоксида циркония, допированного европием. Согласно данным РФА, исходный осадок также представляет собой рентгеноаморфный порошок, который после отжига при $600^\circ C$ переходит в тетрагональный диоксид циркония (Рис. 4.1.5.).

Отметим, что, как правило, переход тетрагонального диоксида циркония в моноклинный происходит с заметной скоростью уже при температурах около $500^\circ C$, однако его скорость значительно зависит от условий синтеза исходных образцов и, соответственно, от скорости удаления стабилизирующих молекул и ионов.

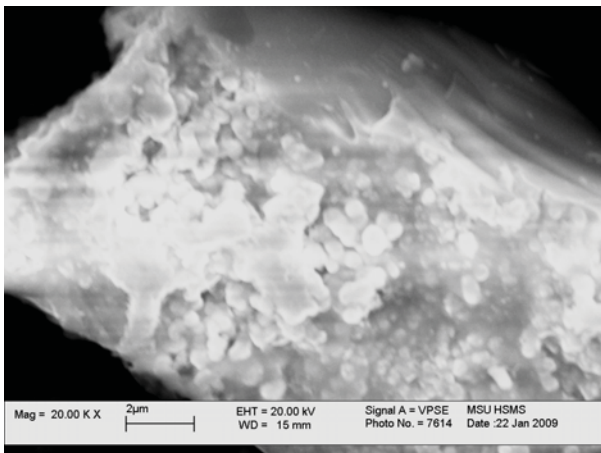
Данные электронной микроскопии полученных



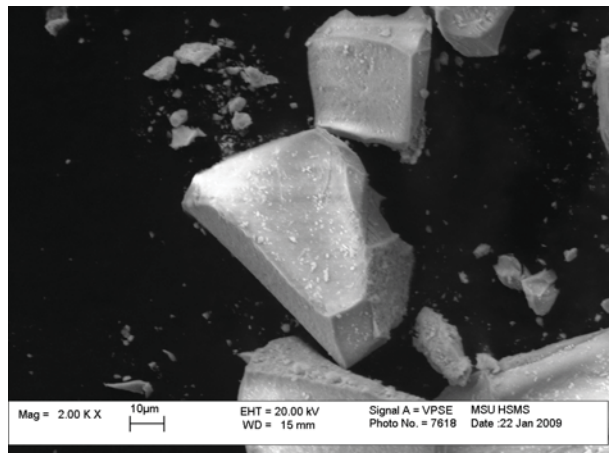
а



б



в



г

Рис. 4.1.4. Микрофотографии образцов диоксида циркония, синтезированного из водно-изопропанольных растворов нитрата цирконила в течение различного времени (а,б – 5 мин; в – 15 мин; г – 30 мин) после термической обработки при 600°C в течение 2 часов.

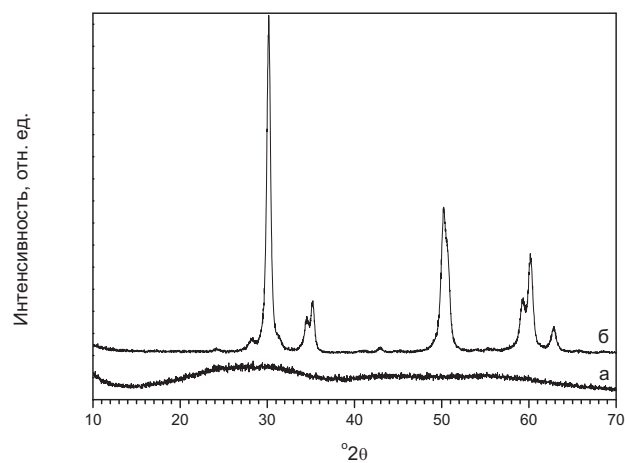


Рис. 4.1.5. Рентгенограмма образца, полученного гидролизом 0.1 М раствора $ZrO(NO_3)_2$ в водно-изопропанольной смеси (1:5) в течение 5 мин (а) и термическим отжигом при температуре 600°C в течение 2 часов (б).

Размер ОКР тетрагонального диоксида циркония, определенный по уравнению Шеррера, составил 24 ± 2 нм. Содержание моноклинной модификации составило около 4%.

Однако анализ полученного в результате отжига образца методом энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) не показал в нем наличия европия. Проведенный нами пробный эксперимент по нагреву раствора $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ в водно-изопропанольной смеси показал, что в данных условиях образования осадка не происходит.

Таким образом, использование данной методики синтеза, по-видимому, не позволяет получать твердые растворы диоксида циркония, допированного ионами редкоземельных элементов, в том числе Eu.

В дальнейшем нами была предложена методика, основанная на проведении гомогенного осаждения гидроксо соединений циркония и европия из растворов соответствующих нитратов в присутствии медленно гидролизующихся реагентов – мочевины ($\text{H}_4\text{N}_2\text{CO}$) или гексаметилен тетрамина (метенамина, уротропина, ГМТА, $\text{C}_6\text{N}_4\text{H}_{12}$).

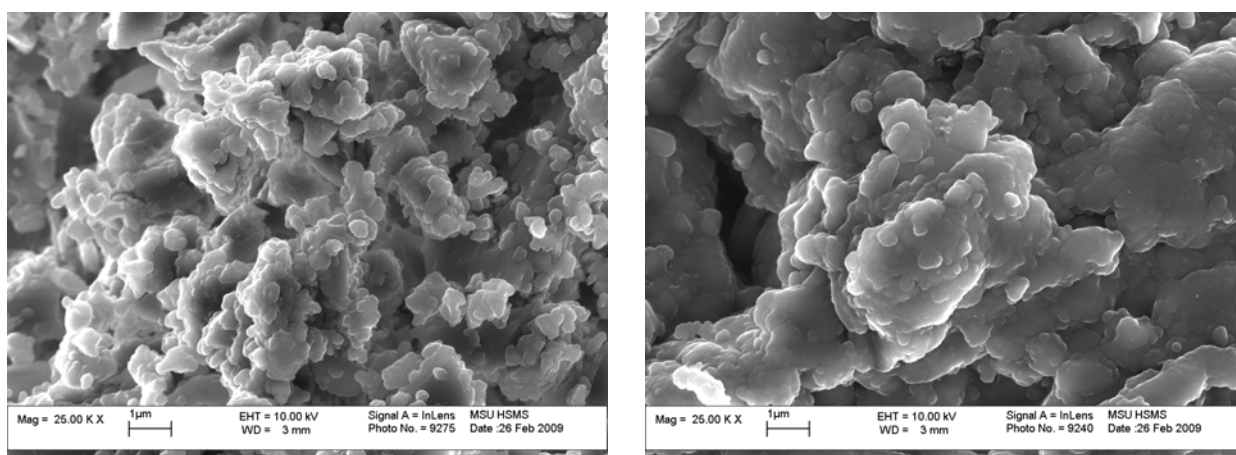
Необходимо подчеркнуть, что к настоящему времени в литературе отсутствуют публикации, посвященные синтезу $\text{ZrO}_2:\text{Eu}$ с использованием методов гомогенного осаждения.

Рассмотрим данные, полученные нами при проведении синтеза $\text{ZrO}_2:\text{Eu}$ методом гомогенного гидролиза соответствующих нитратов в присутствии ГМТА и мочевины.

Осаждение из водных растворов нитрата цирконила и европия в присутствии ГМТА происходит при температурах не ниже 60°C , при этом образование гелеобразного осадка происходит уже через 5–10 минут после начала реакции. Образование осадка в присутствии мочевины происходит только при кипячении раствора и в течение достаточно продолжительного времени. Лишь в случае большого мольного избытка осадителя ($\text{Zr}:\text{Eu}/\text{H}_2\text{NCO} = 0.95:0.05/20$) образование осадка происходит практически мгновенно после нагрева раствора. При снижении избытка до $\text{Zr}:\text{Eu}/\text{H}_2\text{NCO} = 0.95:0.05/10$ осадок выпадает примерно через 50 мин после начала кипения раствора, до $\text{Zr}:\text{Eu}/\text{H}_2\text{NCO} = 0.95:0.05/5$ – через 100 мин, и при снижении избытка до $\text{Zr}:\text{Eu}/\text{H}_2\text{NCO} = 0.95:0.05/2$ образования осадка не произошло через 150 мин после начала кипения раствора.

Данные электронной микроскопии (Рис. 4.1.6.) свидетельствуют о том, что во всех случаях микроморфология полученных порошков характеризуется наличием относительно мелких частиц (около 0.5 мкм), объединенных в достаточно плотные агрегаты размером от нескольких микрон до нескольких десятков микрон. По фазовому составу образцы являются аморфными, что полностью соответствует литературным данным об условиях

кристаллизации диоксида циркония из водных сред, которая происходит при температурах 180–220°C.



а

б

Рис. 4.1.6. Микрофотографии образцов, полученных осаждением из растворов Zr:Eu/ $\text{H}_4\text{N}_2\text{CO} = 0.95:0.05/5$ (а) и Zr:Eu/GMTA = 0.95:0.05/5 (б) при 100°C

Согласно данным рентгено-спектрального микроанализа содержание Eu в образцах, получаемых методом гомогенного осаждения, соответствует его содержанию в исходных растворах и составляет во всех случаях 4 ± 1 ат. %.

Термический отжиг полученных образцов при температуре 600°C так же, как и в предыдущем случае, не привел к заметному изменению микроморфологии порошков. По фазовому составу продуктом термического отжига в обоих случаях является тетрагональный диоксид циркония (Рис.4.1.8).

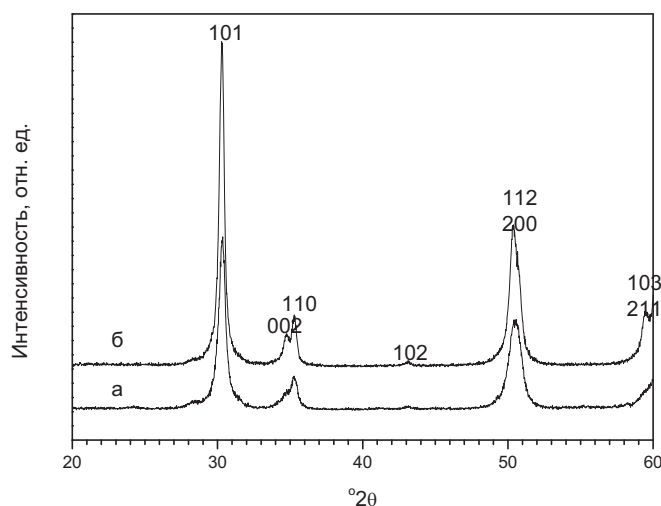


Рис.4.1.8. Рентгенограммы порошков, полученных осаждением из растворов Zr:Eu/ $\text{H}_4\text{N}_2\text{CO} = 0.95:0.05/5$ (а) и Zr:Eu/GMTA = 0.95:0.05/5 (б) с последующим термическим отжигом при 600°C в течение 2 ч.

Размеры ОКР тетрагонального диоксида циркония, полученного отжигом аморфных гелей $ZrO_2 \cdot xH_2O$, определенные по уравнению Шеррера, составили 32 ± 3 нм для порошка с «мочевинной» предысторией и 17 ± 2 нм для порошка, полученного в присутствии гексаметилентетрамина. Меньший размер частиц во втором случае, по-видимому, связан с тем, что скорость гидролиза ГМТА при нагревании несколько выше, чем для мочевины. Поэтому в присутствии ГМТА достигается более высокая степень пересыщения, и, следовательно, образуются меньшие по размеру частицы.

Необходимо отметить, что выбор температуры термического отжига, равной $600^\circ C$ обусловлен следующими обстоятельствами. Известно, что условия осаждения гидратированного диоксида циркония в значительной степени определяют фазовый состав продуктов его термообработки. Так, отжиг геля, осажденного в области низких pH и в нейтральных средах, при температурах до $600^\circ C$ не приводит к образованию заметных количеств моноклинной модификации ZrO_2 – в этих условиях практически единственным продуктом синтеза является тетрагональная модификация диоксида циркония даже при проведении термообработки в течение достаточно продолжительного времени (несколько часов). С другой стороны, отжиг в этих же условиях аморфного геля $ZrO_2 \cdot xH_2O$, осажденного в щелочной среде, приводит к образованию моноклинной модификации ZrO_2 (до 50% и более). В наших условиях осаждение происходило из практически нейтральных растворов (pH осаждения составлял 7–8). Поэтому и условия отжига были выбраны таким образом, чтобы в результате образовывался чистый тетрагональный ZrO_2 . При более высоких температурах мог происходить частичный переход в моноклинную модификацию даже для ZrO_2 , частично стабилизированного ионами Eu^{3+} .

Анализ спектров поглощения и люминесценции для исходных рентгеноаморфных подвергнутых термическому отжигу порошков позволяет заключить, что во всех случаях порошки являются люминесцентными. Это свидетельствует о равномерности распределения атомов европия в оксидной матрице. Порошки достаточно ярко светятся, если их поместить под ультрафиолетовую лампу с частотой 254 нм. Обращает на себя внимание тот факт, что для порошков, полученных осаждением в присутствии ГМТА (как исходных, так и отожженных при $600^\circ C$), край полосы поглощения сдвинут в область меньших длин волн (Рис. 4.1.9). Кроме того, после термического отжига интенсивность люминесценции на длине волны 610 нм заметно снижается (Рис. 4.1.10). Известно, что соответствующий данной длине волны переход является запрещенным, однако он появляется за счет взаимодействия f-орбиталей европия с d-орбиталями циркония и p-орбиталями кислорода. Интенсивность данной линии сильно зависит от характера окружения иона европия и характера взаимодействия его электронной оболочки с электронными оболочками соседних атомов. С

другой стороны, характер окружения иона европия практически не оказывает влияния на интенсивность других линий на спектре люминесценции (в том числе обозначенных на Рис.4.1.11. символами ${}^5D_0 \Rightarrow {}^7F_1$, ${}^5D_0 \Rightarrow {}^7F_3$). Именно сравнение интенсивности линии 610 нм с интенсивностями других линий позволяет сделать вывод о снижении интенсивности люминесценции после термического отжига порошка.

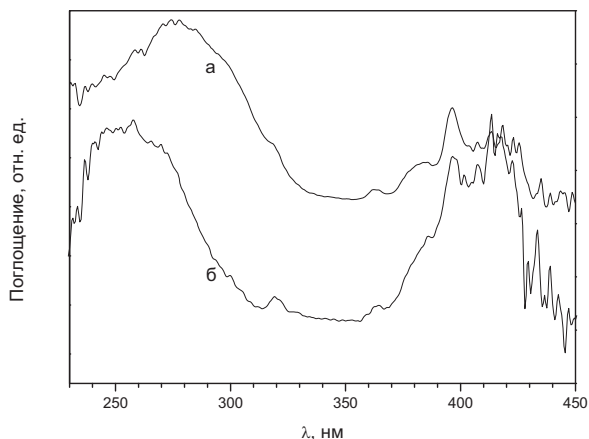


Рис. 4.1.9. Спектры поглощения порошков, полученных осаждением из растворов Zr:Eu/ $\text{H}_4\text{N}_2\text{CO}$ = 0.95:0.05/5 (а) и Zr:Eu/ГМТА = 0.95:0.05/5 (б) при 100°C

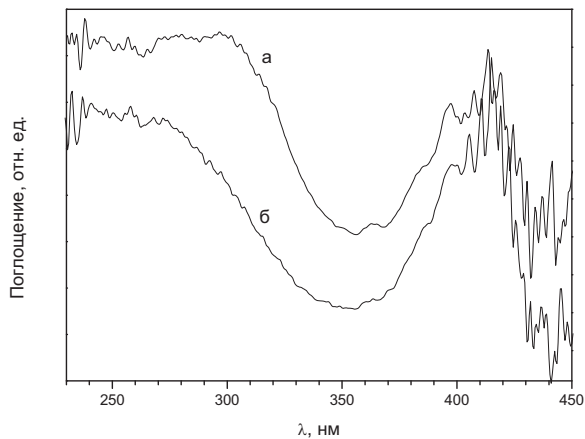


Рис. 4.1.10. Спектры поглощения порошков, полученных осаждением из растворов Zr:Eu/ $\text{H}_4\text{N}_2\text{CO}$ = 0.95:0.05/5 (а) и Zr:Eu/ГМТА = 0.95:0.05/5 (б) с последующим термическим отжигом при 600°C в течение 2 ч.

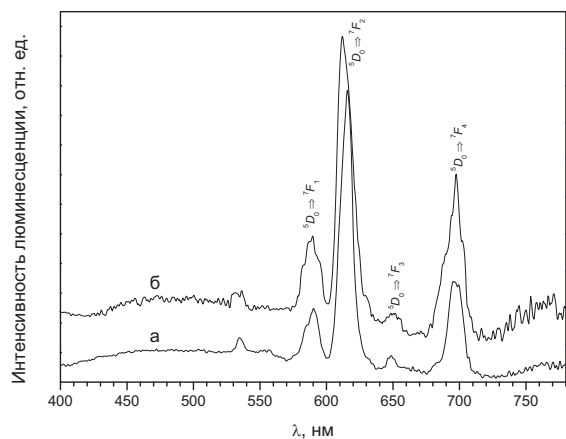


Рис.4.1.11. Спектры люминесценции порошков, полученных осаждением из растворов Zr:Eu/ $\text{H}_4\text{N}_2\text{CO}$ = 0.95:0.05/5 (а) и Zr:Eu/ГМТА = 0.95:0.05/5 (б) при 100°C. Длина волны возбуждения 270 нм.

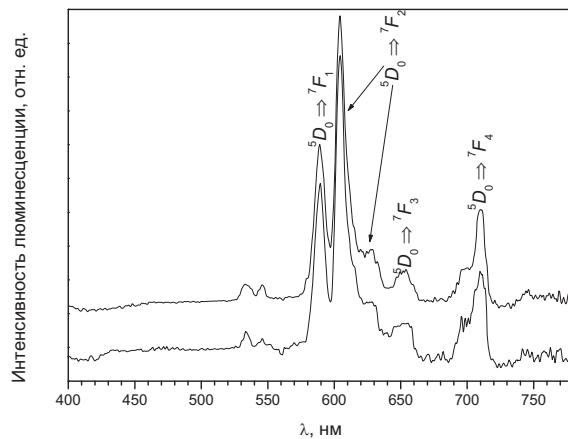
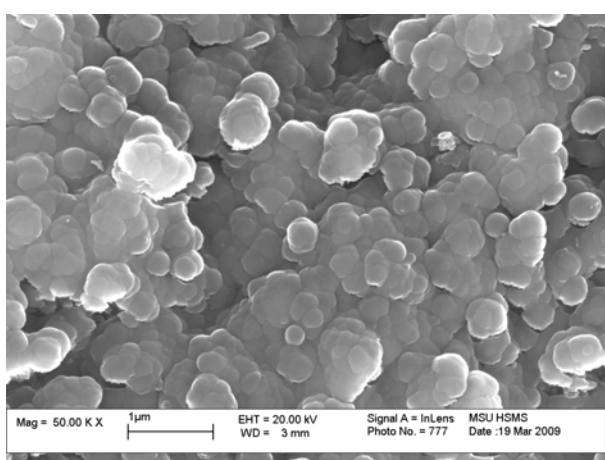


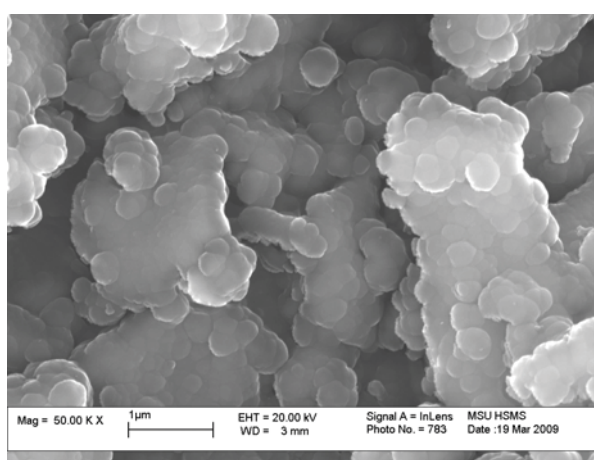
Рис. 4.1.12. Спектры люминесценции порошков, полученных осаждением из растворов Zr:Eu/ $\text{H}_4\text{N}_2\text{CO}$ = 0.95:0.05/5 (а) и Zr:Eu/ГМТА = 0.95:0.05/5 (б) с последующим термическим отжигом при 600°C в течение 2 ч. Длина волны возбуждения 254 нм.

В дальнейшем нами была опробована методика синтеза высокодисперсных порошков $\text{ZrO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, основанная на проведении гидротермально-микроволновой обработки растворов, содержащих нитрат цирконила и осадитель.

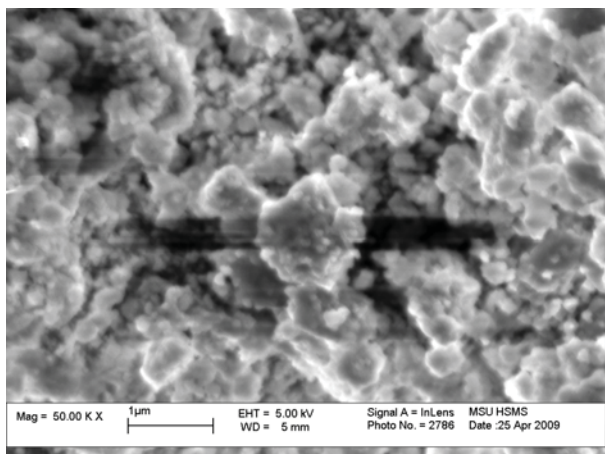
Ранее было показано, что при гидротермально-микроволновой обработке аморфного геля гидроксида цирконила в течение 1 часа при 150°C кристаллизации диоксида циркония не наблюдается. При температуре 180°C за то же время происходит практически полная кристаллизация геля с образованием смеси стабильной моноклинной и метастабильной тетрагональной модификаций ZrO₂. Согласно полученным нами данным, при 180°C продукт реакции являлся полностью рентгеноаморфным, что хорошо согласуется с данными о том, что кристаллизация ZrO₂ происходит с заметной скоростью лишь при температурах выше 190–200°C. Именно этим и был обусловлен выбор температуры синтеза в следующих экспериментах (210°C).



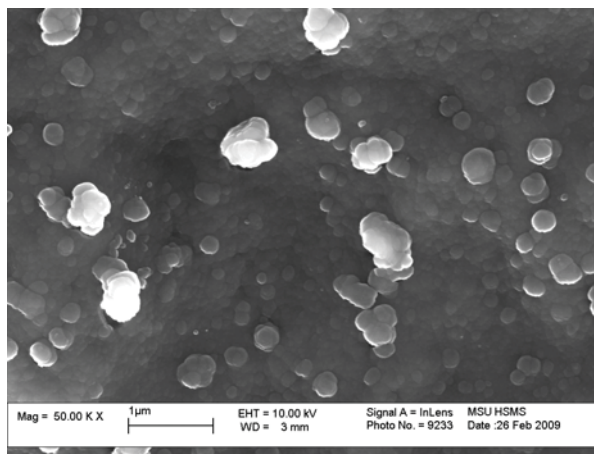
а



б



в



г

Рис.4.1.13. Микрофотографии образцов, полученных осаждением из растворов Zr:Eu/Н₄Н₂СО = 0.95:0.05/2 (а, в) и Zr:Eu/ГМТА = 0.95:0.05/2 (б) с концентрацией (Zr + Eu) 0.05 (а, б, г) и 0.01 М (в) при температурах 210°C (а, б, в) и 180°C (г)

Можно видеть (Рис. 4.1.13), что осаждение в присутствии как ГМТА, так и мочевины, приводит к образованию осадков с практически идентичной микроморфологией – это достаточно сильно агрегированные порошки, состоящие из индивидуальных частиц

размером около 200–500 нм. Пятикратное снижение концентрации раствора приводит к тому, что порошок, сохраняя высокую степень агрегированности, содержит индивидуальные частицы гораздо меньшего размера – по данным электронной микроскопии он составляет порядка 100-300 нм.

По фазовому составу во всех случаях продукт представляет собой, по-видимому, однофазный тетрагональный диоксид циркония (Рис. 4.1.14), при этом пики на рентгенограмме очень сильно уширены. Расчет размеров ОКР по уравнению Шеррера привел к значениям около 4–5 нм для всех образцов. Отметим, что такой размер частиц достаточно характерен для диоксида циркония, получаемого гидротермальным методом.

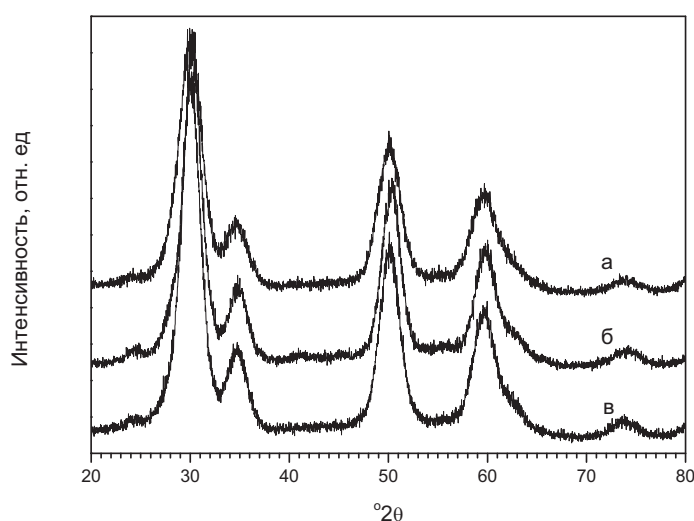


Рис. 4.1.14. Рентгенограммы образцов, синтезированных при 210°C из растворов Zr:Eu/ГМТА = 0.95:0.05/2 (а) и Zr:Eu/ H₄N₂CO = 0.95:0.05/2 (б) с концентрацией [Zr+Eu] = 0.05 М и Zr:Eu/H₂NCO = 0.95:0.05/2 (в) с концентрацией [Zr+Eu] = 0.01 М

По данным рентгено-спектрального микроанализа содержание европия в полученных порошках также находится в удовлетворительном соответствии с соотношением Zr:Eu в исходных растворах и составляет 4±1%.

Спектры поглощения и люминесценции синтезированных порошков свидетельствуют о том, что полученные материалы характеризуются люминесценцией в красной области спектра при возбуждении ультрафиолетовым светом с длиной волны 250–270 нм. В то же время, интенсивность основного пика люминесценции на длине волны ~610 нм относительно мала, поскольку она лишь незначительно (примерно в 2 раза) превышает интенсивность люминесценции на длинах волн ~590 и ~630 нм, не зависящую от характера окружения иона европия. Низкая интенсивность люминесценции может быть связана со значительным содержанием ОН-групп в полученном материале.

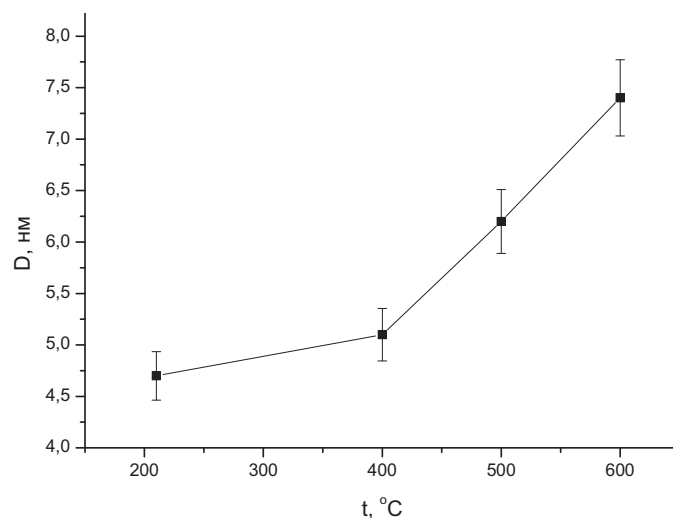


Рис. 4.1.15. Зависимость размеров ОКР образца ZrO₂:Eu (ZEM210(1)) от температуры его термической обработки

На Рис. 4.1.15 приведена зависимость размеров ОКР для образца ZEM210(1) после его термической обработки при температурах 400–600°C в течение 2 ч. Можно видеть, что увеличение температуры приводит к росту частиц диоксида циркония.

5. Выводы

1. Методом осаждения из водно-спиртовых растворов получены высокодисперсные порошки диоксида циркония.
2. Показано, что микроморфология продуктов синтеза из водно-спиртовых растворов в значительной степени определяется условиями проведения реакции: слабоагрегированные порошки могут быть получены только при малых продолжительностях обработки. Данный метод, по-видимому, не позволяет получить твердые растворы $ZrO_2:Eu$.
3. Метод гомогенного осаждения в присутствии мочевины и ГМТА позволяет получить порошки диоксида циркония, допированного европием, однако образование кристаллического продукта происходит лишь после термической обработки прекурсоров, либо при проведении синтеза в гидротермальных условиях.
4. Полученные методом гомогенного осаждения порошки обладают люминесценцией в видимой области, что свидетельствует о гомогенном распределении Eu^{3+} в матрице ZrO_2 .

6. Список использованных источников

-
1. А. Уэллс. «Структурная неорганическая химия». Москва, «Мир», 1987, Т. 2, 696 с.
 2. М.Х. Карапетьянц, С.И. Дракин. «Общая и Неорганическая Химия». Москва, «ХИМИЯ», 2000, 592 с.
 3. С. Karunakaran, S. Senthilvelan. Photocatalysis with ZrO_2 : Oxidation of Aniline. // J. Mol. Catal. A, 2005, V. 233, P. 1-8.
 4. A. Speghini, M. Bettinelli, P. Riello et al. Preparation, structural characterization, and luminescence properties of Eu^{3+} -doped nanocrystalline ZrO_2 // J. Mater. Res. 2005. V. 20. 2780–2791
 5. R. Reisfeld, T. Saraidarov, M. Pietraszkiewicz et al. Luminescence of europium (III) compounds in zirconia xerogels // Chem. Phys. Lett. 2001. V.349. P. 266–270
 6. S. Gutzov, M. Bredol, F. Wasgestian. Cathodoluminescence study of europium-doped zirconia and cassiterite powders // J. Phys. Chem Solids. 1998. V.59. P. 69-74.
 7. А.С.Ванецев, В.К.Иванов, Ю.В.Коленко, Н.Н. Олейников, Г.П.Муравьёва, Ю.Д. Третьяков. Получение оксидных частиц сферической формы микроволновым гидролизом растворов солей $Zr(IV)$, $Ce(IV)$, $Ni(II)$ // Док.академ.наук, 2002, том 385, с. 67-70