

Е.В. ФРОЛОВА, М.И. ИВАНОВСКАЯ

**СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ ZrO_2 - GeO_2 ,
ПОЛУЧЕННОЙ СМЕШЕНИЕМ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ***

DTA, XRD, IR-spectroscopy methods were used for studying the structure formation process under gradual thermal treatment in ZrO_2 - GeO_2 system. Samples were prepared by mixing of two individual colloidal solutions followed by drying and calcination of xerogels obtained. The thermal stability of ZrO_2 -based solid solutions in the 50-900 °C range was also investigated.

Значительный интерес к материалам на основе ZrO_2 связан с широким их использованием в катализе, а также для изготовления огнеупоров, ионопроводящих элементов, неорганических пигментов и др. [1]. Высокотемпературный полиморфизм недопированного ZrO_2 изучен достаточно подробно [2]. Так, начиная от температуры плавления 2680 °C до 2370 °C устойчивой является кубическая (C) модификация ZrO_2 , в интервале 2370-1170 °C стабильна тетрагональная (T), а ниже 1170 °C - моноклинная (M) фаза. Вместе с тем хорошо известно, что введение добавок различных оксидов, таких как изовалентные (например, Si, Ge, Sn, Ce, Th, U) и гетеровалентные (Y, Sc, La, Al, Ca, Mg) ионы металлов, позволяет эффективно стабилизировать кубическую и тетрагональную фазы в области низких температур (400-1000 °C) [3]. В литературе указывается, что GeO_2 может стабилизировать и тетрагональную структуру диоксида циркония (T- ZrO_2) в области низких температур и имеет протяженные концентрационные области существования твердых растворов с ZrO_2 (до 47 мол. % GeO_2) [4].

Наиболее распространенными способами получения сложноксидных систем являются сплавление или спекание индивидуальных оксидов. В случае системы ZrO_2 - GeO_2 получение совместного продукта осложнено большой разницей температур плавления GeO_2 и ZrO_2 и заметной летучестью GeO_2 . Наиболее дешевый и доступный способ - термическая обработка соосажденных гидроксидов - затруднен большой разницей в pH осаждения индивидуальных гидратированных оксидов циркония (pH 1,8-2) и германия (pH 7-9), а также сложностью контроля за количеством вводимого компонента из-за значительной растворимости гексагонального GeO_2 (Г- GeO_2) в воде (4,0-5,8 г/л) и в водном растворе аммиака (159 г/л при содержании NH_3 1,2 мас. %) [5].

В настоящей работе анализируются данные о формировании структуры в системе ZrO_2 - GeO_2 , полученной смешением зольей индивидуальных гидратированных оксидов. Этот способ синтеза позволяет преодолеть указанные трудности получения системы ZrO_2 - GeO_2 совместным осаждением в водных растворах.

Материал и методика

Индивидуальные золи ZrO_2 и GeO_2 получали по стандартным методикам, описанным в [6, 7]. Для приготовления исходных зольей использовали реактивы $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ и Г- GeO_2 марки ч. д. а. Концентрация исходных зольей, установленная гравиметрически, составляет: ZrO_2 - 2 мас. %, GeO_2 - 1 мас. %. Золи стабилизировали: ZrO_2 - HNO_3 ; GeO_2 - $NH_3 \cdot H_2O$. Образцы коллоидных растворов ZrO_2 - GeO_2 с соотношением компонентов 95:5, 90:10, 85:15 мол. % получали смешением индивидуальных зольей при комнатной температуре. Смешение коллоидных растворов проводили медленным прикапыванием золя GeO_2 к золю ZrO_2 при постоянном интенсивном перемешивании на магнитной мешалке. После созревания (24 ч при 20 °C) смешанные золи ZrO_2 - GeO_2 переводили в ксерогели высушиванием при 40 °C. Для дальнейших исследований ксерогели подвергали ступенчатой термической обработке на воздухе (50-900 °C). Стабильные в течение месяца золи и продукты их термической обработки анализировали методами ионометрии (pH-метрии), ДТА, ТГ, РФА и ИК-спектроскопии. Ионометрию зольей проводили с помощью иономера И-130.2М.1. Рентгенограммы записывали на дифрактометре HZG 4A с $CoK\alpha$ -излучением (MnO_2 -фильтр).

* Авторы статьи - сотрудники НИИФХП БГУ.

Термический анализ образцов проводили на дериватографе Q-1500D при скорости нагревания 10 град/мин. Навеска составляла 100 мг. ИК-спектры пропускания снимали на спектрофотометре SPECORD 75 IR в области частот 400-4000 см⁻¹, образцы готовили в виде таблеток с KBr.

Результаты и их обсуждение

Известно, что частицы золя диоксида циркония заряжены положительно, а диоксида германия - отрицательно [6], что подтверждается рН индивидуальных золей: ZrO_2 - 4,47; GeO_2 - 8,86. В связи с этим существует возможность взаимодействия частиц золей ZrO_2 и GeO_2 прежде всего за счет электростатического притяжения. При смешивании золей в процессе прикапывания проводили измерение рН, результаты которого представлены на рис. 1. Как видно из приведенных данных, при добавлении золя GeO_2 к коллоидному раствору ZrO_2 происходит уменьшение рН, причем его значение не является ни аддитивным, ни линейным. Исходя из высокого значения рН золя GeO_2 (8,86), с точки зрения кислотно-основного взаимодействия можно было бы ожидать повышения рН коллоидного раствора ZrO_2 (4,47) при добавлении к нему золя GeO_2 . Наблюдаемое изменение рН в область меньших значений может свидетельствовать о взаимодействии частиц дисперсной фазы между собой. Так, например, в аналитической химии для извлечения германия помимо гидроксида титана в качестве сорбента используется и гидроксид циркония [5]. Причем результаты основных закономерностей сорбции ионов германия показывают, что для извлечения и концентрирования германия из водных растворов использование гидратированного диоксида циркония предпочтительнее [8].

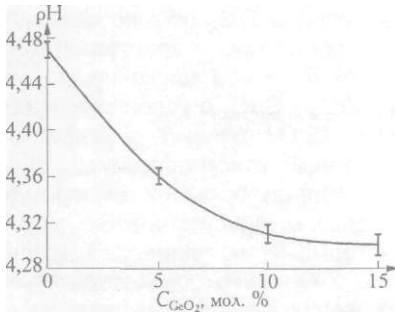


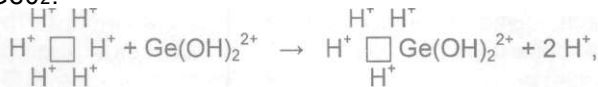
Рис. 1. Зависимость рН смешанного золя ZrO_2 - GeO_2 от молярного содержания GeO_2

Поведение германия при сорбции определяется амфотерными свойствами гидроксидов, величиной рН среды и ионным состоянием германия в водных растворах [5].

Зависимость распределения гидроксокомплексов $Ge(IV)$ от рН ($[GeO_2] < 0,01M$) [9] имеет вид:

рН	$[Ge(OH)_2]^{2+}$	$Ge(OH)_4$	$[HGeO_3]^-$	$[Ge_8O_{16}(H_2O)_5(OH)_3]^{3-}$
2,5	5,5	7,0	8,9	

Сдвиг значения рН смешанного золя в кислую область (см. рис. 1) прежде всего говорит о том, что в диффузионный слой выталкивается дополнительное количество протонов, по-видимому, за счет адсорбции на ядре мицеллы другого одноименно заряженного иона, но с большим значением заряда, например $[Ge(OH)_2]^{2+}$. С учетом изложенного можно предложить возможную схему механизма взаимодействия ZrO_2 и GeO_2 , приводящую к уменьшению рН в смешанных золях ZrO_2 - GeO_2 :



где \square - частица золя ZrO_2 .

Согласно [10] можно предположить, что наблюдаемое изменение значений рН золей при смешении, по-видимому, вызвано специфической адсорбцией германийсодержащих ионов на поверхности частиц гидратированного диоксида циркония [10]. Такое взаимодействие приводит к формированию более однородной системы уже на стадии, предшествующей термообработке, и оказывает существенное влияние на процесс структурообразования в ZrO_2 - GeO_2 при прокаливании.

Так, по данным термического анализа, в интервале 90-160 °С на кривых ДТА образцов ZrO_2 - GeO_2 (рис. 2, кривые 1-4) наблюдается эндозффект с потерей массы, обусловленный дегидратацией образцов. Уширение данного эндозффекта в

сторону больших температур (120-140 °С) с увеличением содержания GeO_2 свидетельствует о появлении в структуре образца воды, более прочно связанной с поверхностью $\text{ZrO}_2\text{-GeO}_2$ [10]. На термограммах GeO_2 -содержащих образцов (как ZrO_2 , так и $\text{ZrO}_2\text{-GeO}_2$) при 280-290 °С наблюдаются экзоэффекты различной интенсивности с потерей массы, обусловленные термическим разложением нитрата аммония [11], образующегося в образцах $\text{ZrO}_2\text{-GeO}_2$ в результате взаимодействия небольших количеств стабилизаторов зольей GeO_2 и ZrO_2 (NH_4NO_3 соответственно) в процессе термообработки ксерогелей. В области 420-520 °С на кривых ДТА $\text{ZrO}_2\text{-GeO}_2$ (см. рис. 2, кривые 2-4) присутствует интенсивный экзоэффект. Такой эффект при температуре > 420 °С в структурах на основе ZrO_2 обычно связывают с процессом кристаллизации аморфного диоксида циркония [11]. В системе $\text{ZrO}_2\text{-GeO}_2$ с увеличением содержания GeO_2 данный экзоэффект, обусловленный кристаллизацией, смещается в область больших температур.

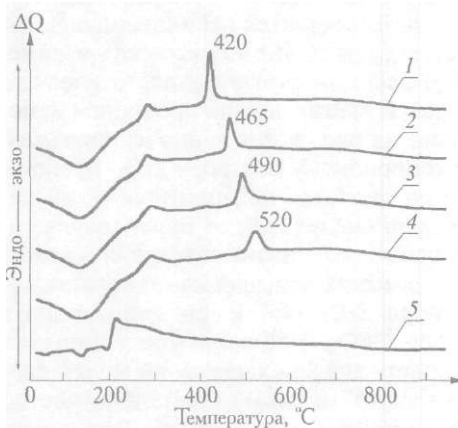


Рис. 2. Кривые ДТА образцов ксерогелей, полученных высушиванием на воздухе зольей индивидуальных ZrO_2 (1) и GeO_2 (5) и смешанных зольей $\text{ZrO}_2\text{-GeO}_2$ с различным соотношением компонентов: 2 – 95:5, 3 – 90:10, 4 – 85:15

генности системы $\text{ZrO}_2\text{-GeO}_2$ [12].

По данным РФА (таблица), образцы $\text{ZrO}_2\text{-GeO}_2$, прогретые при 300 °С, являются рентгеноаморфными. После кристаллизации, которая происходит при различающихся температурах, все образцы $\text{ZrO}_2\text{-GeO}_2$ являются однофазными и представляют собой твердый раствор на основе фазы T-ZrO_2 ($\text{T-Ge}^{\wedge}\text{Zr}^{\wedge}\text{O}_2$). Последующая ступенчатая термообработка при 500, 700, 900 °С приводит к появлению на рентгенограммах образцов $\text{ZrO}_2\text{-GeO}_2$ слабоинтенсивных дифракционных отражений наиболее интенсивных пиков фазы моноклинного диоксида циркония - M-ZrO_2 (при 2θ 32,9 и 36,8°). Указанные дифракционные отражения проявляются на рентгенограмме образца $\text{ZrO}_2\text{-GeO}_2$ (95:5) после его прокаливания при 700 °С, а образца 90:10 - при 900 °С. Следует отметить, что в результате прокаливания при 700 °С ксерогеля, полученного высушиванием исходного золя ZrO_2 , формируется фаза M-ZrO_2 . Однако на рентгенограммах образца с большим содержанием GeO_2 (15 мол. %) даже после прокаливания при 1000 °С появление дифракционных отражений фазы M-ZrO_2 не наблюдается. Заметим, что с ростом содержания GeO_2 на рентгенограммах образцов $\text{ZrO}_2\text{-GeO}_2$, прогретых при 900 °С, отклонение трех взаимосвязанных дублетов (hkl - 200 и 002, 220 и 202, 311 и 113) от положений, характерных для фазы T-ZrO_2 , возрастает, что обусловлено увеличением степени тетрагональности структуры $\text{T-Ge}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ (т. е. возрастанием параметра c/a). Этот факт свидетельствует о встраивании Ge(IV) в решетку T-ZrO_2 при термообработке образцов $\text{ZrO}_2\text{-GeO}_2$, приводящем к стабилизации структуры $\text{T-Ge}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ [13].

Для выявления особенностей структуры образцов $\text{ZrO}_2\text{-GeO}_2$, сформированных из смешанных зольей, было проведено их исследование методом ИК-спектроскопии. Сравнивали ИК-спектры ксерогелей, полученных высушиванием на воздухе при 50 °С зольей исходного ZrO_2 и $\text{ZrO}_2\text{-GeO}_2$ (85:15) (рис. 3 а). Форма спектра ксерогеля $\text{ZrO}_2\text{-GeO}_2$ (85:15) напоминает форму спектра ксерогеля исходного золя ZrO_2 , высушенного при тех же условиях. Причем в области фундаментальных поглощений (400-1000 cm^{-1}) полностью отсутствуют полосы поглощения (ПП) колебаний связей Ge-O , характерных для Г-GeO_2 (640 и триплет 760, 790, 820 cm^{-1} [14]). При этом наблюдаются ПП при 500, 600 и 650 cm^{-1} , приписываемые колебаниям связи Zr-O в структуре T-ZrO_2 (см. рис. 3) [15]. Этот

факт подтверждает встречающееся в литературе мнение о том, что в аморфных осадках гидроксидов атомы Zr(IV) находятся в окружении кислорода (КЧ 8), характерном в большей степени для тетрагональной и кубической структур ZrO_2 , чем для моноклинной (КЧ 7). При термической дегидратации гидроксидов в структуре образующихся оксидов могут оставаться «мотивы» высокосимметричных структур гидроксидов вследствие торможения процессов кристаллизации в сложнооксидных системах [12]. Помимо ПП колебаний связи М-О в ИК-спектре $ZrO_2 - GeO_2$ (85:15) присутствуют ПП при 1050 и 925 cm^{-1} , приписываемые колебаниям мостиковых ОН-групп ($\delta > OH$), а также ПП, характерные для колебаний связей азотсодержащих группировок, стабилизирующих золи добавок ($1300-1325 cm^{-1} - NH_3$, $1380 cm^{-1} - NO_3$ -группы).

Фазовый состав образцов $ZrO_2 - GeO_2$ и параметры тетрагональной элементарной ячейки $T-Ge_xZr_{1-x}O_2$ (А) в зависимости от условий термообработки

Образец	Температура прокалывания, °С			
	300	500	700	900
$ZrO_2 - GeO_2$ 95:5	PA	$T-Ge_xZr_{1-x}O_2^*$	$T-Ge_xZr_{1-x}O_2 + M-ZrO_2$ $a_T = 5,056$ (2) $c_T = 5,168$ (2) $c/a = 1,022, V = 132,13$	$T-Ge_xZr_{1-x}O_2 + M-ZrO_2$ $a_T = 5,079$ (2) $c_T = 5,162$ (3) $c/a = 1,016, V = 133,17$
$ZrO_2 - GeO_2$ 90:10	PA	$T-Ge_xZr_{1-x}O_2^*$	$T-Ge_xZr_{1-x}O_2$ $a_T = 5,070$ (3) $c_T = 5,172$ (4) $c/a = 1,020, V = 132,97$	$T-Ge_xZr_{1-x}O_2 + M-ZrO_2$ $a_T = 5,071$ (3) $c_T = 5,166$ (4) $c/a = 1,018, V = 132,86$
$ZrO_2 - GeO_2$ 85:15	PA	PA	$T-Ge_xZr_{1-x}O_2$ $a_T = 5,058$ (3) $c_T = 5,164$ (4) $c/a = 1,021, V = 132,16$	$T-Ge_xZr_{1-x}O_2$ $a_T = 5,053$ (3) $c_T = 5,189$ (4) $c/a = 1,027, V = 132,50$
Исходный ZrO_2	PA	$T-ZrO_2^{**} + M-ZrO_2^{***}$	$M-ZrO_2$	$M-ZrO_2$

Примечание. * Параметры тетрагональной элементарной ячейки не указываются ввиду большой ошибки при расчетах, обусловленной значительным уширением дифракционных отражений; ** JCPDS 17-923; *** JCPDS 37-1484.

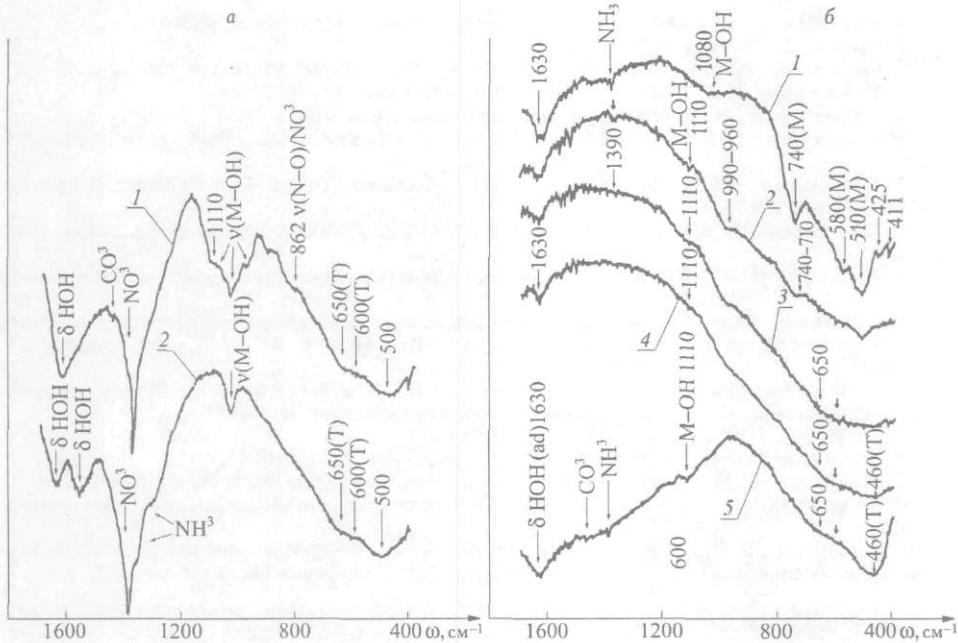


Рис. 3. Фрагменты ИК-спектров ($400-1800 cm^{-1}$) исследованных образцов ZrO_2 и $ZrO_2 - GeO_2$: а – воздушно-сухих ($50^\circ C$): 1 – ZrO_2 , 2 – $ZrO_2 - GeO_2$ (85:15); б – термообработанных при $700^\circ C$, 1 ч: 1 – $M-ZrO_2$, 2 – $ZrO_2 - GeO_2$ (95:5), 3 – $ZrO_2 - GeO_2$ (90:10), 4 – $ZrO_2 - GeO_2$ (85:15), 5 – $T-ZrO_2$

Различием спектров ксерогелей исходного ZrO_2 и $ZrO_2 - GeO_2$ (85:15) является отсутствие в спектре последнего ПП деформационных колебаний терминальных гидроксильных групп (5 М-ОН при 1125, 1100, 1075 и 1000 cm^{-1}), а также наличие не одной, а двух широких интенсивных полос, приписываемых деформационным колебаниям ОН - физически связанной (1630 cm^{-1}) и хемосорбированной воды (при 1550 cm^{-1}) [16], что хорошо согласуется с наблюдаемым на кривой ДТА образца $ZrO_2 - GeO_2$ (85:15) уширением эндозффекта, обусловленного дегидратацией в сторону больших температур. Это свидетельствует о появлении в структуре данного образца воды, более прочно связанной с поверхностью $ZrO_2 - GeO_2$ [10] по сравнению с индивидуальными оксидами.

Таким образом, похожая форма ИК-спектров ксерогелей в области фундаментальных поглощений исходного ZrO_2 и $ZrO_2 - GeO_2$ (85:15) свидетельствует о сходстве их структур, а наблюдаемое исчезновение в ИК-спектрах ПП терминальных ОН-групп можно связать с сорбцией на частицах золя ZrO_2 германий-содержащих ионов, предположительно $Ge(OH)_{22}^{+}$

ИК-спектры образцов М- ZrO_2 , $ZrO_2 - GeO_2$ (95:5, 90:10, 85:15), полученных прокаливанием ксерогелей при 700 °С (1 ч), а также изученного ранее образца

T- ZrO_2 [17] представлены на рис. 3 б. Форма ИК-спектров ZrO_2 и $ZrO_2 - GeO_2$ несколько различается. Так, с увеличением содержания GeO_2 наблюдается уменьшение интенсивности ПП, приписываемых колебаниям связи Zr-O в М- ZrO_2 (510, 580 и 740 cm^{-1}), с одновременным смещением центра тяжести основной ПП с 510 до 460 cm^{-1} . Как известно, ПП при 460 cm^{-1} обусловлена колебаниями связи O-Zr-O в T- ZrO_2 [3] (рис. 3 б, кривая 5).

Таким образом, при содержании GeO_2 15 мол. % формирование моноклинной фазы в $ZrO_2 - GeO_2$ затруднено, и данное количество GeO_2 является достаточным для стабилизации фазы T- ZrO_2 в области температур до 900 °С.

Итак, в рамках метода получения двойных систем путем смешения зольей имеется возможность не только формировать стабильную фазу тетрагонального ZrO_2 , но и регулировать процесс химического взаимодействия компонентов системы.

1. Рейнтен, Х.Т. Строение и свойства адсорбентов и катализаторов. М., 1973.
2. Haberko, K. //Ceram. Int. 1979. Vol. 5. P. 148.
3. Karlin, S., Colomban, P. // J. Am. Ceram. Soc. 1999. Vol. 82. № 3. P. 735.
4. Тананаев, И.В., Шпирт, М.Я. Химия германия. М., 1967.
5. Назаренко, В.А. Аналитическая химия германия. М., 1973.
6. Горохова, Е.В., Назаров, В.Н., Медведкова, Н.Г. //Колл. журн. 1993. Т. 55. С. 30.
7. Свиридов, В.В., Шевченко, Г.П., Потапенко, Л.Т. //Неорган. материалы. 1997. Т. 3. № 9. С. 1057.
8. Пахолков, В.С., Ращупкин, Г.В., Марков, В.Ф. //Журн. прикл. химии. 1982. № 1. С. 57.
9. Фиштин, И.Ф., Ватаман, И.И. Термодинамика гидролиза ионов металлов. Кишинев, 1988.
- Ю. Сухарев, Ю.И. Синтез и применение специфических оксигидратных сорбентов. М., 1987.
11. Харламов, А.Н., Туранулова, А.О., Лунина, Е.В. //Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. С. 985.
12. Стрекаловский, В.Н., Полежаев, Ю.М., Пальгуев, С.Ф. Оксиды с примесной разупорядоченностью: Состав, структура, фазовые превращения. М., 1987.
13. Lefevre, J. // Ann. Chim. 1963. Vol. 8. P. 117.
14. Lipinska-Kalita, K.E. //J. Non-Cryst. Solids. 1990. Vol. 119. P. 41.
15. Phillippi, C.M., Mazdhyasni, K.S. // J. Am. Ceram. Soc. 1971. Vol. 54. № 5. P. 254.
16. Накамото, К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М., 1991.
17. Фролова, Е.В., Ивановская, М.И., Азарко, И.И. //Химические проблемы создания новых материалов и технологий: Сб. ст. / Под ред. О.А. Ивашкевича. Мн., 2003. Вып. 2. С. 152.

Поступила в редакцию 20.01.05.

Елена Владимировна Фролова - младший научный сотрудник лаборатории нанохимии.
Мария Ивановна Ивановская - кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории химии тонких пленок.