

Сюйэю Тао^{1,3} (✉), Сяньюнь Вэй³, Сяолань Чэнь¹, Ваньчжэн Лу¹,
Минь Ма¹, Тун Чжаю²

- ¹ Отделение материаловедения и инжиниринга, Китайский университет горного дела и технологии, Сюйчжэю, Китай
² Лаборатория передовых полимерных материалов, Институт химии, Китайская академия наук, Пекин, Китай
³ Отделение химического инжиниринга и технологии, Китайский университет горного дела и технологии, Сюйчжэю, Китай

УДК 666.762.55-494

СИНТЕЗ НАНОКЕРАМИКИ ИЗ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ С ПОМОЩЬЮ МЕТОДА ПРЕКЕРАМИЧЕСКОГО ПОЛИМЕРА

Изготовление полицирконоксана (PZO) изучалось на примере реакции октагидрата оксихлорида циркония (ZOC) с ацетилацетоном. Триэтиламин добавлялся каплями в смесь октагидрата оксихлорида циркония, ацетилацетона и метанола, в результате чего получился стабильный PZO. Полимер PZO был исследован методами трансформации инфракрасного спектра Фурье (FT-IR), ядерного магнитного резонанса (¹H-NMR) и гелепроникающей хроматографии (Gel permeation chromatography — GPC). Продукт предшествующей стадии реакции (предшественник) продемонстрировал стабильность в атмосфере воздуха и растворимость в обычных органических растворителях. Поведение PZO при тепловых нагрузках можно разделить на три стадии: потеря воды и растворителя, разложение органических остатков и дегидроксиляция Zr–OH в ZrO₂. При пиролизе этого полимера при 1000 °С в азоте получается нанодиоксид циркония со сферической морфологией и размером частиц 50–100 нм.

Ключевые слова: полицирконоксан, октагидрат оксихлорида циркония, диоксид циркония, наночастицы.

ВВЕДЕНИЕ

Среди различных переходных оксидов металлов диоксид циркония ZrO₂ считается перспективным материалом благодаря нескольким уникальным свойствам. Диоксид циркония можно с успехом использовать в качестве катализатора [1, 2], носителя катализатора [3, 4], в диэлектрических материалах [5, 6], в высококачественных керамических материалах [7, 8], в химических датчиках [9, 10], топливных элементах на твердых оксидах [11, 12], а также в качестве отдельных фотокаталитических материалов [13, 14]. Таким образом, это один из наиболее многообещающих оксидов для производства функциональных и структурных материалов.

Существует много методов синтеза диоксида циркония, среди которых можно назвать осаждение, золь-гель, тепловое разложение, гидротермическую обработку и метод продукта предшествующей стадии реакции. Метод прекерамического полимера относительно новый, но эффективный

прием изготовления передовой керамики путем теплового разложения полимеров [15]. Основные преимущества метода получения керамики из синтезированного полимера заключаются в следующем: при его использовании применяется технология обработки полимера; продукты предшествующей стадии реакции однородны на молекулярном уровне; используются более низкие температуры обработки по сравнению с необходимыми для обычных методов спекания порошков; имеется возможность синтеза новых соединений. С помощью такого химического подхода можно разработать химический состав и ход полимеризации исходного молекулярного предшественника таким образом, чтобы получить желаемый состав и вязкоупругие свойства разработанного прекерамического полимера и изготовить таким образом комплексные формованные изделия (пленки, волокна, покрытия) и керамические матричные композиты в большом разнообразии систем. Несмотря на многочисленные исследования, основанные на способах синтеза предшественников, различных классов прекерамических полимеров, таких как полисиланы, полисилоксаны, полисилазаны и другие, лишь в нескольких работах идет речь о синтезе прекерамического полимера из ZrO₂ с помощью химических реакций.



Сюйэю Тао
E-mail: taoxueyu@iccas.ac.cn

Полицирконоксан [16, 17], как предшественник при изготовлении керамики из ZrO_2 , является безводным полимером, растворимым в алифатических веществах и арене. Этилацетоацетат (Хетак – Hetac) используется для реакции с оксихлоридом циркония в присутствии триэтиламина для синтеза полицирконоксанов в качестве предшественников для изготовления волокон из диоксида циркония [18–21]. Сообщается, что этиленгликоль (EG) вступает в реакцию с оксихлоридом циркония, в результате чего синтезируется EG-PZO [22]. В нашей работе мы использовали в качестве источника циркония органический оксихлорид циркония, а в качестве лиганда — ацетилацетон для синтеза нового предшественника наноразмерного ZrO_2 . Исследованы характеристики, свойства и пиролитическое поведение синтезированного вещества.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Материалы

Оксихлорид циркония аналитической марки производства фирмы «Синофарм Хемикал Реагент Ко.» Лтд, Шанхай, Китай («Sinopharm Chemical Reagent Co.»), Ltd, Shanghai, China), спирт (Fluka, 98 %) и прочие материалы находятся в свободной продаже. Нами они использованы непосредственно в том виде, в каком получены.

Синтез

9,0 г (0,09 моля) ацетилацетона и 12,2 г (0,12 моля) триэтиламина добавляли каплями в 260 мл метанолового раствора 19,4 г (0,06 моля) октагидрата оксихлорида циркония (ZOC) при 5 °С и мольном отношении $Et_3N / ZOC = 2,0$. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 2 ч и затем подвергали концентрации. Сначала было добавлено 150 мл THF, затем осадок профильтровали, а фильтрат подвергли концентрации, в результате чего получился очень вязкий раствор. PZO был выделен в виде белого порошка путем добавления вязкого раствора к 150 мл гексана. Молекулярная структура PZO представляла собой полимеры низкой степени полимеризации, главной цепочкой в которых была $Zr-O-Zr$, а ацетилацетон лиганда и гидроксильная группа были подвесками. Результаты исследований методом FT-IR, волновое число, cm^{-1} : 3415, 1592, 1529, 1483, 1368, 1280, 1027, 932, 652, 543 и 428.

Полученный PZO был подвергнут пиролизу в Аг при определенных температурах. Типичная программа нагрева состояла из следующего: от комнатной температуры 25 °С до определенной температуры нагрев происходил со скоростью 3 °С/мин; при установленной температуре вещество находилось 2 ч; от установленной температуры до комнатной охлаждение проходило со скоростью 5 °С/мин.

Характеристика

Подвергнутые предварительной обработке предшественники и образцы, подвергнутые пиролизу при различных температурах, были измельчены в порошок для проведения исследований с помощью термогравиметрического (TG) и дифференциально-термического анализов (DTA), рентгеновского дифрактометра (XRD) и на просвечивающем электронном микроскопе (ТЕМ). FT-IR спектры записывались в диапазоне от 4000 до 400 cm^{-1} на спектрометре марки «Bruker Tensor 27». Спектр ^1H-NMR исследовали в растворе метанола- d_4 с помощью спектрометра Bruker AV400. Термогравиметрический анализ проводили на приборе Netzsch STA 409 PC (компания «Netzsch», Германия) при скорости нагрева 10 °С/мин в атмосфере аргона. Исследование с помощью рентгеновского дифрактометра (XRD) проводили на подвергнутых пиролизу образцах с помощью порошкового дифрактометра марки Rigaku D/M4X 2500 в $Cu K_{\alpha}$ -излучении. Морфологию образцов изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа SEM (HITACHI S-4800, Япония).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показан путь синтеза PZO-предшественника, исследованного в данной работе. Было обнаружено, что $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ легко вступает в реакцию с ацетилацетоном в присутствии триэтиламина с образованием цирконий-содержащих полимеров. В проведенном эксперименте триэтиламин способствует реакции, так как удаляет образовавшийся хлорид водорода. Продукт был выделен в виде стабильного на воздухе белого вещества, которое демонстрировало хорошую растворимость в обычных органических растворителях, таких как этанол, метанол, ацетон, тетрагидрофуран и хлороформ.

Спектры FT-IR и ^1H-NMR вещества PZO представлены соответственно на рис. 2 и 3. Как видно на рис. 2, сильная абсорбция при 3415 cm^{-1} объясняется воздействием O–H, абсорбция при 1596 и 1529 cm^{-1} — C=O и C=C в лиганде ацетилацетоната; абсорбция при 1483, 1368 cm^{-1} — C–H и CH_3 ; при 1280 cm^{-1} — C–H и C– CH_3 , 1027 cm^{-1} — CH_3 ; абсорбция при 428 cm^{-1} происходит в результате воздействия $Zr-O-Zr$. На рис. 3 видно, что ^1H-NMR -спектр демонстрирует мультиплеты и расширенные пики, что и ожидаемо в структуре полимера. Сигнал на 1,3 ppm вызван энольной

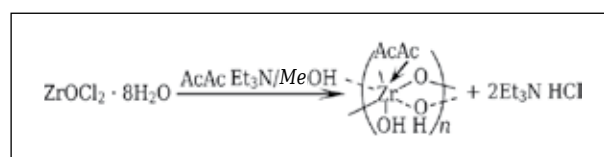


Рис. 1. Путь синтеза PZO-предшественника

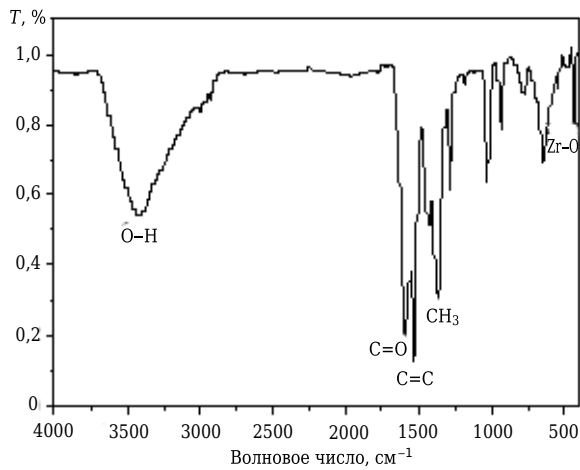


Рис. 2. FT-IR-спектр PZO

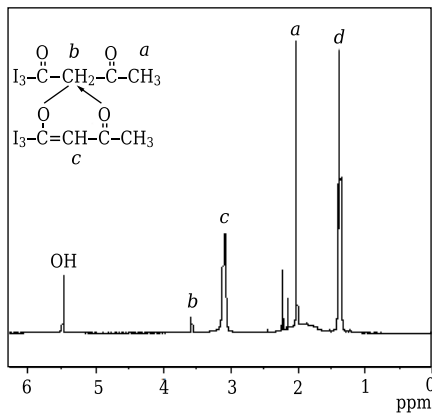


Рис. 3. ¹H-NMR-спектр PZO

формой CH_3CO энла, широкий синглет на 2,1 ppm — кето-формой CH_3CO ; квартет на 3,1 ppm — кето-формой CH_2 ; сигналы на 3,6 ppm объясняются энольной формой CH , а 5,5 ppm вызван, соответственно, OH .

Среднечисловые молекулярные массы полимеров в диапазоне 2000–3000 относительно полистироновых стандартов определяли с помощью метода гелепроникающей хроматографии (GPC).

Согласно результатам исследований методами FT-IR, $^1\text{H-NMR}$, GPC полученный PZO может быть линейным полимером с цепочкой Zr-O-Zr , подвесками в котором служат ацетилацетонат и гидроксильная группа, а молекулярная масса составляет примерно 2000–3000.

Для того чтобы определить характеристики пиролиза прекерамического полимера, был осуществлен ряд испытаний в трубчатой печи, а также проведены испытания на тахогенераторе TG. На рис. 4 показаны типичные графики TG и DTG образца предшественника. По кривой TG видно, что ацетилацетон лиганда разложился в три приема в температурном диапазоне 100–900 °C: от комнатной температуры до ~100 °C, от 100 до ~500 °C и от 500

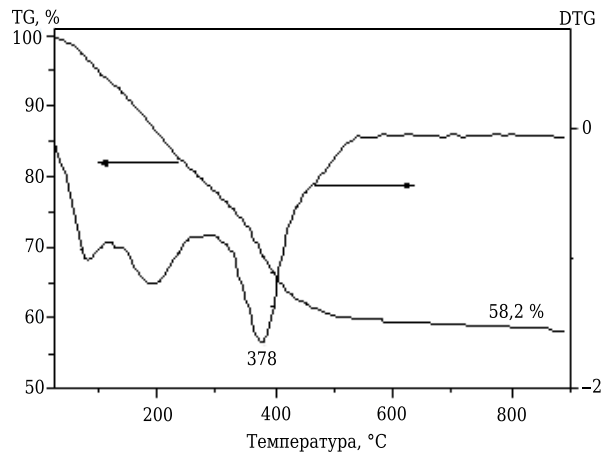


Рис. 4. Кривые TG и DTG PZO при исследовании в азоте, скорость нагрева 10 °C/мин

до ~900 °C. Потери массы при температуре ниже 100 °C объясняются удалением гидрохлорида триэтиламина и поглощенных летучих веществ; наблюдается резкая потеря массы в диапазоне 100–500 °C, что произошло в результате удаления лигандов ацетилацетона из комплекса. Потеря массы составила примерно 35 %. В промежутке температур 500–900 °C заметной потери массы не наблюдалось, что означает фазовую трансформацию и усиление кристалличности. Выход керамики составил 58,2 % при 900 °C.

Графики рентгеновской дифракции порошков предшественника при различных температурах тепловой обработки представлены на рис. 5. Как можно заметить, на графике, соответствующем 300 °C, не наблюдается дифракционных пиков. Это означает, что продукт аморфен и не кристаллизуется. Начало кристаллизации тетрагонального или моноклинного диоксида циркония обнаруживается при исследовании на рентгеновском дифрактометре продуктов, обра-

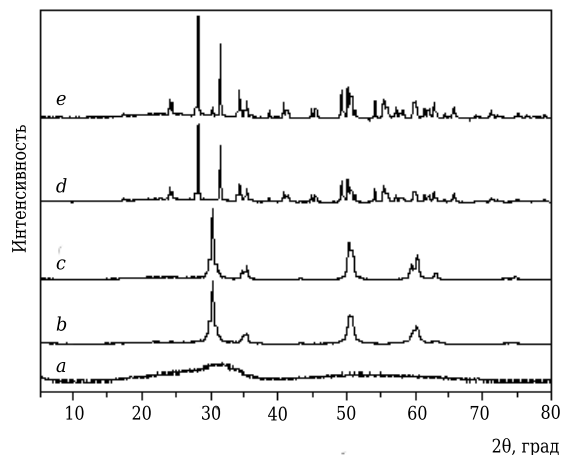


Рис. 5. Графики исследования методом рентгеновской дифракции (XRD) керамических продуктов, полученных при различных температурах, °C: a — 300; b — 400; c — 500; d — 1200; e — 1400

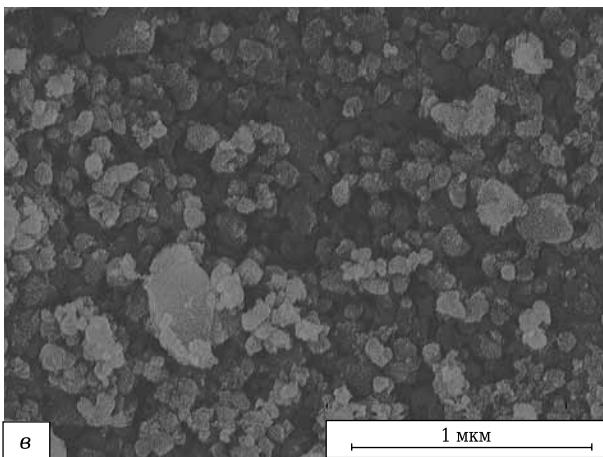
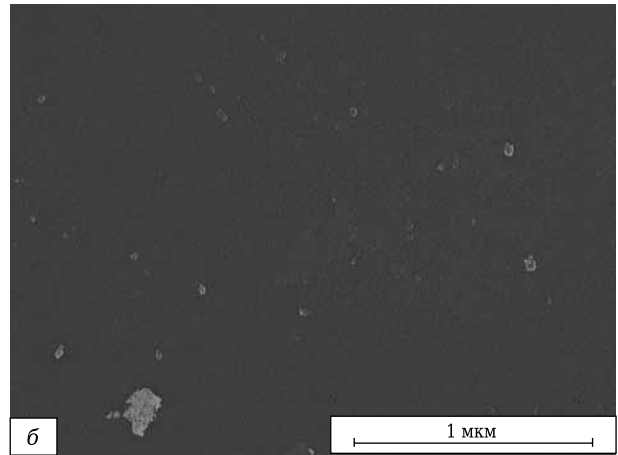
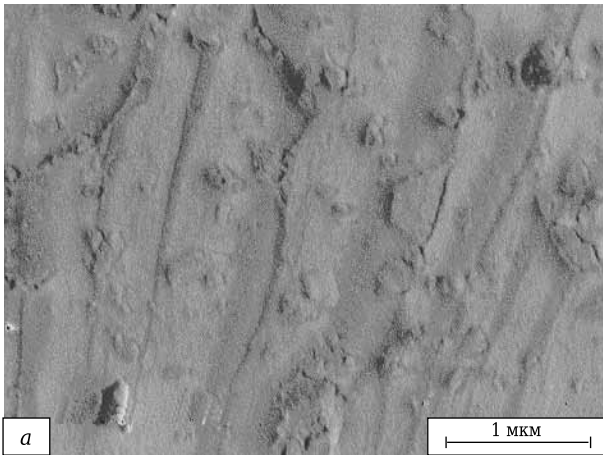


Рис. 6. Структура PZO, подвергнутого пиролизу при 400 (а), 800 (б) и 1000 °С (в)

ботанных при 400 °С, но пики не широкие. Кристалличность диоксида циркония возрастает по мере повышения температуры термообработки с 500 до 1400 °С, что также можно видеть на рис. 5. По графикам рентгеновской дифракции можно определить, что частицы диоксида циркония имеют наноразмеры.

Морфология образцов, подвергнутых пиролизу при различных температурах, сравнивается на рис. 6. Видно, что ядро диоксида циркония образуется при 400 °С и вырастает по мере повышения температуры до 800 °С. Затем частицы диоксида циркония демонстрируют гладкосферическую морфологию при 1000 °С, средний размер кристалла 50–100 нм, но появляется несколько скоплений кристаллов. У образцов, подвергнутых тепловой обработке при 1200 °С, размер зерна возрастает по мере повышения температуры. При этом наблюдается кубическая морфология у частиц, больших по размеру тех, которые возникли при 1000 °С.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данном исследовании был успешно синтезирован PZO, который затем был исследован ме-

тодами FT-IR и ¹H-NMR. Полученный предшественник продемонстрировал стабильность в атмосфере воздуха и отличную растворимость. В атмосфере азота было изучено тепловое поведение PZO. Тепловое разложение предшественников PZO проходило в три приема: удаление органических растворителей и поглощенных веществ, разложение органических осадков. Наноразмерный ZrO₂ (50–100 нм) образовался в результате пиролиза предшественника при 1000 °С, что подтвердили исследования на просвечивающем электронном микроскопе и на рентгеновском дифрактометре. Синтезированный PZO пригоден для производства ZrO₂-волокна. Метод можно также применять для синтеза других оксидов переходных металлов.

* * *

Выражаем благодарность за финансовую поддержку данному исследованию Фондам фундаментальных исследований центральных университетов (No 2011QNA20 и 2012DXS02) и Фонду естественных наук провинции Джансу, Китай (No. BK2012134).

Библиографический список

1. **Kauppi, E. I.** Influence of H₂S on ZrO₂-based gasification gas clean-up catalysts: MeOH temperature-programmed reaction study / *E. I. Kauppi, E. H. Rönkkönen, S. M. K. Airaksinen* [et al.] // *Appl. Catal. B: Environ.* — 2012. — № 111–112. — P. 605–613.
2. **Labaki, M.** Electron Paramagnetic Resonance investigation of the nature of active species involved in carbon black oxidation on ZrO₂ and Cu/ZrO₂ catalysts / *M. Labaki, H. Laversin, E. A. Zhilinskaya* [et al.] // *Catal. Commun.* — 2012. — № 17. — P. 64–70.
3. **Zhang, X.** Catalytic performance of a three-dimensionally ordered macroporous Co/ZrO₂ catalyst in Fischer-Tropsch synthesis / *X. Zhang, H. Su, X. Yang* // *J. Mol. Catal. A: Chem.* — 2012. — № 360. — P. 16–25.
4. **Signoretto, M.** Au/ZrO₂: an efficient and reusable catalyst for the oxidative esterification of renewable furfural / *M. Signoretto, F. Menegazzo, L. Contessotto* [et al.] // *Appl. Catal. B: Environ.* — 2013. — № 129. — P. 287–293.
5. **Zhang, W. Wu.** Structural, optical and electrical properties of high-k ZrO₂ dielectrics on Si prepared by plasma assisted pulsed laser deposition / *W. Zhang, Y. Cui, Z. G. Hu* [et al.] // *Thin Solid Films.* — 2012. — № 520. — P. 6361–6367.
6. **Bethge, O.** Stability of La₂O₃ and GeO₂ passivated Ge surfaces during ALD of ZrO₂ high-k dielectric / *O. Bethge, C. Henkel, S. Abermann* [et al.] // *Appl. Surf. Sci.* — 2012. — № 258. — P. 3444–3449.
7. **Shukla, P. P.** Characterization and compositional study of a ZrO₂ engineering ceramic irradiated with a fibre laser beam / *P. P. Shukla, J. Lawrence* // *Opt. Laser Technol.* — 2011. — № 43. — P. 1292–1300.
8. **Wang, Y.** Moderate temperature compression incorporating plastic deformation and rearrangement in Al₂O₃-ZrO₂ ceramics / *Y. Wang, J. Liu, A. Guo* // *Ceram. Int.* — 2013. — № 39. — P. 883–886.
9. **Liu, T.** An electrochemical sulfur sensor based on ZrO₂ (MgO) as solid electrolyte and ZrS₂ + MgS as auxiliary electrode / *T. Liu, L. Li, J. Yu* // *Sens. Actuators B: Chem.* — 2009. — № 139. — P. 501–504.
10. **Zhang, R.** High temperature and pressure chemical sensors based on Zr/ZrO₂ electrode prepared by nanostructured ZrO₂ film at Zr wire / *R. Zhang, X. Zhang, S. Hu* // *Sens. Actuators B: Chem.* — 2010. — № 149. — P. 143–154.
11. **Cho, H. J.** Effect of milling methods on performance of Ni-Y₂O₃ stabilized ZrO₂ anode for solid oxide fuel cell / *H. J. Cho, G. M. Choi* // *J. Power Sources.* — 2008. — № 176. — P. 96–101.
12. **Sun, W.** Preparation of dual-pore anode supported Sc₂O₃-stabilized-ZrO₂ electrolyte planar solid oxide fuel cell by phase inversion and dip-coating / *W. Sun, N. Zhang, Y. Mao* [et al.] // *J. Power Sources.* — 2012. — № 218. — P. 352–356.
13. **Ashkarran, A. A.** Photocatalytic activity of ZrO₂ nanoparticles prepared by electrical arc discharge method in water / *A. A. Ashkarran, S. A. A. Afshar, S. M. Aghigh* [et al.] // *Polyhedron.* — 2010. — № 29. — P. 1370–1374.
14. **Nawale, A. B.** Influence of Crystalline phase and defects in the ZrO₂ nanoparticles synthesized by thermal plasma route on its photocatalytic properties / *A. B. Nawale, N. S. Kanhe, S. V. Bhoraskar* [et al.] // *Mater. Res. Bull.* — 2012. — № 47. — P. 3432–3439.
15. **Bernardo, E.** SiAlON ceramics from preceramic polymers and nano-sized fillers: Application in ceramic joining / *E. Bernardo, G. Parciannello, P. Colombo* [et al.] // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2012. — № 32. — P. 1329–1335.
16. **Pan, M.** Preparation of zirconia xerogels and ceramics by sol-gel method and the analysis of their thermal behavior / *M. Pan, J. R. Liu, M. K. Lü* [et al.] // *Thermochim. Acta.* — 2001. — Vol. 376, № 1. — P. 77–82.
17. **Zhu, L. Y.** Thermal behavior of polyacetylacetonozirconium (PAZ) / *L. Y. Zhu, G. Yu, X. Q. Wang* [et al.] // *Thermochim. Acta.* — 2008. — № 473. — P. 81–85.
18. **Marshall, D. B.** Zirconia fibers from the zirconium n-propoxide-acetylacetonate-water-isopropanol system / *D. B. Marshall, F. F. Lange, P. D. Morgan* // *J. Mater. Sci. Lett.* — 1990. — № 9. — P. 845–846.
19. **Abe, Y. A.** One-Pot Synthesis of Polyzirconoxane as a Precursor for Continuous Zirconia Fibres / *Y. Abe, H. Tomioka, T. Gunji* [et al.] // *J. Mater. Sci. Lett.* — 1994. — № 13. — P. 960–962.
20. **Abe, Y.** Preparation of Continuous Zirconia Fibres from Polyzirconoxane Synthesized by the Facile One-Pot Reaction / *Y. Abe, T. Kudo, H. Tomioka* [et al.] // *J. Mater. Sci.* — 1998. — № 33. — P. 1863–1870.
21. **Chakrabarty, P. K.** Zirconia Fibre Mats Prepared by a Sol-Gel Spinning Technique / *P. K. Chakrabarty, M. Chatterjee, M. K. Naskar* [et al.] // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2001. — № 21. — P. 355–361.
22. **Takahiro, G.** Preparation of Polyzirconoxane from zirconium Oxochloride Octahydrate and Ethylene Glycol as a precursor for zirconia ceramics / *G. Takahiro, Y. Hiroshi, H. Takaaki* [et al.] // *Appl. Organometal. Chem.* — 2000. — № 14. — P. 119–126. ■

Получено 14.10.13

© Сюэяю Тао, Сяньюнь Вэй, Сяолян Чэнь, Ваньчжэн Лу, Минь Ма, Тун Чжэю, 2014 г.

Пер. — С. Н. Клявлиня

(ОАО «Комбинат «Магнезит»).

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



ISSNOX4 — 4-й Международный симпозиум по сиалонам и бескислородной керамике

25–28 мая 2014 г. г. Сига, Япония

- Новые сиалоны, нитридные и карбидные фазы
- Производный полимер бескислородной керамики
- Обработка порошков
- Микроструктура

- Нано- и микрокомпозиты
- Пористая бескислородная керамика
- Функциональные сиалоны и бескислородная керамика
- Применение сиалонов

<http://ceramics.ynu.ac.jp/ISSNOX4/index.html>