

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ CuO НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОРОШКА ZrO₂–3МОЛ.% Y₂O₃

Порозова С.Е.¹, Солнышков И.В.¹, Шоков В.О.¹, Кульметьева В.Б.¹

¹Пермский национальный исследовательский политехнический университет, г. Пермь, Россия, 614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29, keramik@pm.pstu.ac.ru

В работе представлены результаты исследования влияния добавки CuO на характеристики порошка ZrO₂–3мол.% Y₂O₃. Методами инфракрасной спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния света показано, что после золь-гель синтеза наряду с диоксидом циркония тетрагональной модификации образуется также моноклинная модификация. Часть оксида иттрия, по-видимому, образует соединения с оксидом меди. Кристаллизация новой фазы по данным дифференциально-термического анализа происходит практически в том же температурном интервале, что и выделение кристаллических фаз диоксида циркония. Спекаемость порошка при появлении новой фазы ухудшается. Полученные результаты позволяют предполагать, что каталитические системы CuO/Y_xZr_{1-x}O₂ при достаточно низких рабочих температурах склонны к деградации за счет перехода части CuO в состав носителя.

Ключевые слова: диоксид циркония, оксид иттрия, оксид меди, порошок, фазовый состав.

EFFECT OF ADDITIVES CuO ON POWDER CHARACTERISTICS ZrO₂–3MOL.% Y₂O₃

Porozova S.E.¹, Solnyshkov I.V.¹, Shokov V.O.¹, Kulmeteva V.B.¹

¹Perm national research polytechnic university, Russia, Perm, 614990, Komsomolsky Av. 29, keramik@pm.pstu.ac.ru

The paper presents the results of a study on the effect of additives CuO on the powder characteristics ZrO₂–3mol.% Y₂O₃. By infrared spectroscopy and Raman spectroscopy showed that, after the sol-gel synthesis, along with zirconia tetragonal also formed monoclinic modification. Part of yttrium oxide apparently forms a compound with oxide copper. Crystallization of the new phase, according to differential thermal analysis occurs substantially in the same temperature range, and that the formation of crystalline phases of zirconia. Sinterability of the powder with a new phase deteriorates. These results suggest that the catalytic system CuO/Y_xZr_{1-x}O₂ at relatively low operating temperatures are prone to degradation due to the transition of the CuO in the carrier structure.

Keywords: zirconia, yttria, copper oxide, powder, the phase composition.

Диоксид циркония находит широкое применение не только как конструкционный, но и как функциональный материал, в частности, как носитель различных катализаторов. В качестве последних используют металлы платиновой группы, триады железа, медь, молибден и т.д. [2]. Например, системы CuO/Ce_xZr_{1-x}O₂ и CuO/Y_xZr_{1-x}O₂ известны как низкотемпературные катализаторы дожигания СО в смесях с высоким содержанием водорода [1, 9]. Обычно оксид меди наносят на поверхность пропиткой водными растворами солей с последующим их разложением при прокаливании. Этот метод не всегда обеспечивает равномерное распределение активного компонента [6]. Кроме того, имеются сведения о переходе части меди в состав носителя [1]. Как этот переход способен повлиять на эксплуатационные характеристики диоксида циркония, неизвестно. В литературе есть данные о существенном воздействии фазового состава поверхности стабилизированного диоксида циркония на процесс формирования покрытия NiO [5].

При осуществлении золь-гель метода получения нанопорошков не представляет трудности введение добавки непосредственно в процессе синтеза композиции [8]. Такой вариант позволяет провести исследование влияния добавки непосредственно на порошке и изделии, не прибегая к длительным экспериментам.

Цель проведенной работы – изучение влияния добавки CuO на характеристики порошка ZrO_2 –3мол.% Y_2O_3 .

Материалы и методы исследования

В качестве объектов исследования использовали порошки состава ZrO_2 –3мол.% Y_2O_3 и ZrO_2 –3мол.% Y_2O_3 с добавкой 0,6 % (масс.) CuO, полученные в лабораторных условиях в Научном центре порошкового материаловедения Пермского национального исследовательского политехнического университета (НЦ ПМ ПНИПУ). Синтез порошков осуществляли обратным осаждением аммиаком из водно-этанольных растворов соответствующих солей с добавкой водного раствора агар-агара [8].

Дифференциально-термический анализ высушенных коагулятов проводили на дериватографе Q-1500D системы *Paulic-Paulic-Erdey* при скорости нагрева 5°C/мин до температуры 1000°C. ИК спектры записывали на ИК-Фурье спектрометре *IRPrestige-21 (SHIMADZU)*. Число сканов – 100. Тонкий слой суспензии вещества в вазелиновом масле наносили на пленку полиэтилена толщиной 10 мкм, что позволило сдвинуть длинноволновую границу спектра поглощения. Спектры приводили к нулевой базовой линии, сложные контуры поглощения разделяли на отдельные компоненты с помощью стандартной процедуры “*Fit Pick*” программного обеспечения “*OPUS – 6.5*”. Фазовый состав определяли методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) на многофункциональном спектрометре комбинационного рассеяния света «*SENTERRA*» (*Bruker*) при длине волны излучающего лазера 532 нм.

Результаты исследования и их обсуждение

На дериватограмме состава ZrO_2 –3мол.% Y_2O_3 можно выделить ряд эффектов, связанных с происходящими при нагревании коагулята процессами. При 60°C зафиксировано начало потери массы. При 140°C отмечен эндоэффект, связанный с удалением воды из осадка. При 280°C на дериватограммах фиксируется небольшой экзоэффект. Максимум второго экзоэффекта отмечен при 480°C. Оба экзоэффекта происходят на фоне продолжения потери массы. Прекращение изменения массы фиксируется при 500-530°C. И, наконец, при 865-875°C отмечено начало эндоэффекта, связанного, по-видимому, с процессом спекания порошка.

На рис. 1 приведена дериватограмма осадка ZrO_2 –3мол.% Y_2O_3 с добавкой 0,6% (масс.) CuO. Вид кривых ТГ и ДТА, несмотря на незначительное содержание добавки, имеет

достаточно существенные отличия. На кривой ТГ отмечено небольшое увеличение массы перед началом процесса её потери. При 355°C зафиксировано изменение скорости потери массы. Прекращение потери массы отмечено при 530-550°C. На кривой ДТА обращает на себя внимание ширина и низкая интенсивность пиков экзоэффектов. При этом пик при 280°C, очень слабый на дериватограмме порошка $ZrO_2-3\text{мол.}\% Y_2O_3$, не менее интенсивен, чем пик при 480°C, а при 515°C может быть выделен еще один слабый экзоэффект. Поскольку именно при указанных температурах, как известно [7], происходит кристаллизация диоксида циркония, можно предположить, что и фазовый состав образующихся продуктов имеет некоторые отличия. Начало высокотемпературного эндоэффекта зафиксировано при 940°C, т.е. при температуре на 65-75°C выше, чем у аналогичного состава без добавки.

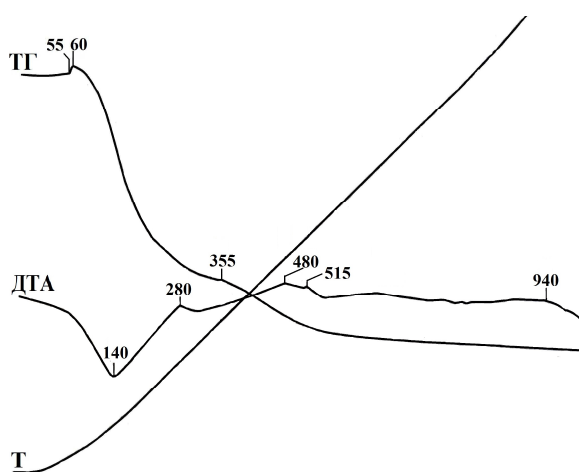


Рис.1. Дериватограмма осадка $ZrO_2-3\text{мол.}\% Y_2O_3$ с добавкой 0,6% (масс.) CuO .

На рис. 2 представлены фрагменты ИК-спектров прокаленных до температуры 550°C с выдержками при критических точках на кривых ТГ и ДТА порошков. Выделена область, в которой находятся полосы поглощения неорганических соединений. Спектры поглощения порошков имеют существенные отличия. Сложный контур кривой поглощения порошка с добавкой CuO не позволил провести с помощью стандартной процедуры "Fit Pick" программного обеспечения "OPUS – 6.5" с использованием функции распределения Гаусса аппроксимацию, сравнимую с аналогичной процедурой для порошка без добавки. Количество пиков, выделенных при разложении кривой поглощения, оказалось существенно больше.

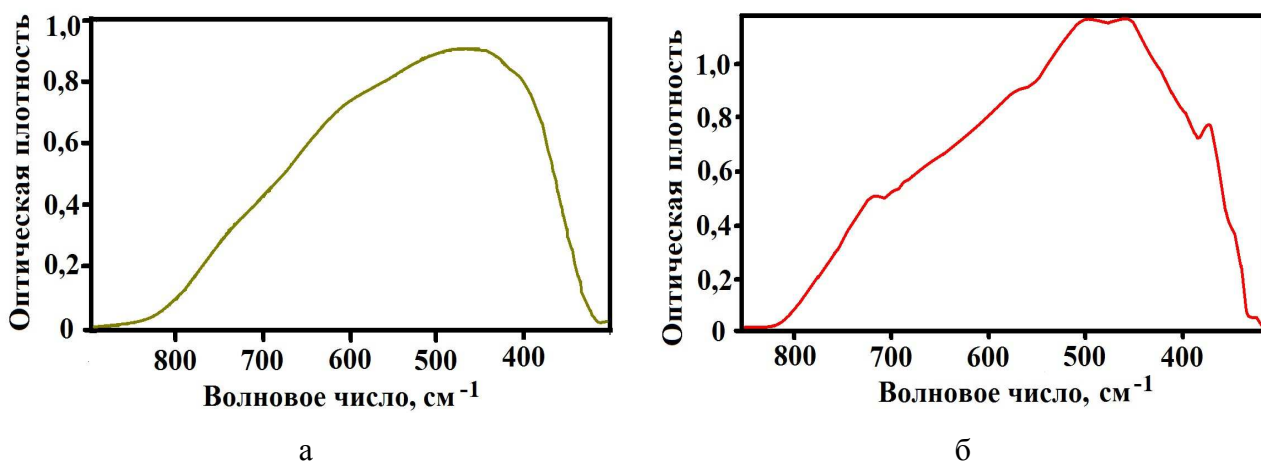


Рис.2. Фрагменты ИК-спектров порошков:

а – ZrO_2 -3мол.% Y_2O_3 ; б – ZrO_2 -3мол.% Y_2O_3 с добавкой 0,6% (масс.) CuO .

На рис. 3 представлены диаграммы распределения интегральной интенсивности пиков, полученных с помощью функции распределения Гаусса для обоих исследованных порошков. Если в качестве среднего значения волнового числа для представленных фрагментов ИК-спектров принять 530-550 см⁻¹, то построенные диаграммы однозначно позволяют утверждать, что для порошка ZrO_2 -3мол.% Y_2O_3 максимальная суммарная интенсивность пиков поглощения наблюдается в области волновых чисел выше среднего значения, а для порошка с добавкой CuO – ниже среднего значения. Таким образом, введение добавки приводит к изменению поглощения ИК-излучения порошком, т.е. к изменению структурных характеристик оксидной композиции.

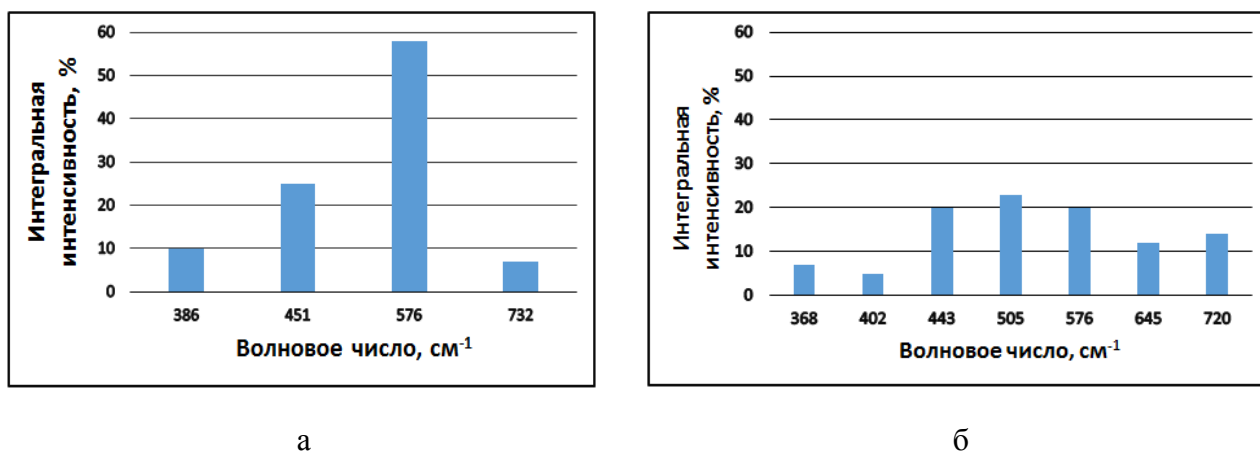


Рис.3. Диаграммы распределения интегральной интенсивности пиков для порошков:

а – ZrO_2 -3мол.% Y_2O_3 ; б – ZrO_2 -3мол.% Y_2O_3 с добавкой 0,6% (масс.) CuO .

Фазовый состав определяли методом спектроскопии комбинационного рассеяния света на многофункциональном спектрометре «SENTERRA». На рис. 4 приведены спектры комбинационного рассеяния света (КР-спектры) порошков.

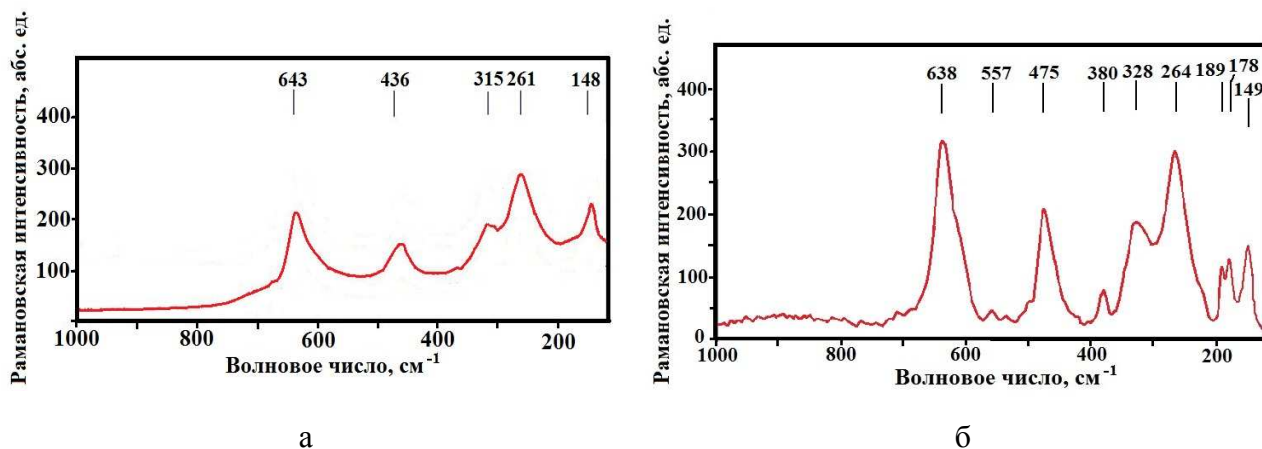


Рис.4. КР-спектры порошков:

а – ZrO_2 –3мол.% Y_2O_3 ; б – ZrO_2 –3мол.% Y_2O_3 с добавкой 0,6% (масс.) CuO .

Порошок ZrO_2 –3мол.% Y_2O_3 по данным спектроскопии комбинационного рассеяния света представлен тетрагональной модификацией ZrO_2 . Пики других модификаций отсутствуют [10]. Соотношение интенсивностей пиков тетрагональной модификации I_{261}/I_{315} , характеризующее обычно упорядоченность кристаллической решетки, составляет 1,5. Для характеристики тетрагональной структуры используют также соотношение интенсивностей пиков I_{261}/I_{643} , которое для данного порошка составляет 1,3.

КР-спектр порошка ZrO_2 –3мол.% Y_2O_3 с добавкой 0,6% (масс.) CuO соответствует смеси тетрагональной и моноклинной модификаций ZrO_2 [10]. Соотношения интенсивностей пиков тетрагональной модификации $I_{264}/I_{328} = 1,6$, а $I_{264}/I_{638} = 0,9$. Пики существенно смещены по сравнению с пиками на КР-спектре порошка ZrO_2 –3мол.% Y_2O_3 , что позволяет говорить о наличии искажений в кристаллической решетке стабилизированного диоксида циркония, в особенности в связях О-О. Содержание моноклинной модификации рассчитывали по КР-спектрам на основе соотношения интенсивностей близлежащих пиков тетрагональной и моноклинной модификаций по известной формуле [4, 10]. Количество моноклинной модификации в порошке ZrO_2 –3мол.% Y_2O_3 с добавкой 0,6% (масс.) CuO составляет 36%. Ранее [4] была проведена сравнительная характеристика результатов определения содержания моноклинной модификации по КР-спектрам и дифрактограммам. Используя эти соотношения можно провести расчет содержания моноклинной модификации, которое было бы получено при использовании метода Ритвельда, 20-24%. Таким образом, уже при температуре отжига $550^\circ C$ в порошке образовалась вторая фаза, в состав которой входят

оксиды меди и иттрия. Содержание оксида циркония в этой фазе возможно, но не зафиксировано использованными методами.

Проведены предварительные эксперименты по спекаемости полученного порошка $ZrO_2-3\text{мол.}\%Y_2O_3$ с добавкой 0,6% (масс.) CuO . Порошок компактировали односторонним полусухим прессованием в стальной пресс-форме при давлении 200 МПа. Спекание проводили при температуре изотермической выдержки 1350°C в течение 2 ч. Плотность полученного материала, определенная гидростатическим взвешиванием, составила $5,0\pm 0,1$ г/см³. Определенная ранее [3] плотность материала, полученного из порошка состава $ZrO_2-3\text{мол.}\%Y_2O_3$ при аналогичных условиях компактирования и спекания не менее 5,7 г/см³. Таким образом, введение добавки CuO уменьшает спекаемость материала.

Выводы

При температуре отжига порошка $ZrO_2-3\text{мол.}\%Y_2O_3$ с добавкой 0,6% (масс.) CuO после золь-гель синтеза наряду с диоксидом циркония тетрагональной модификации методами оптической спектроскопии зафиксировано появление моноклинной модификации. По-видимому, часть оксида иттрия образует с оксидом меди соединения (купраты).

Кристаллизация новой фазы по данным дифференциально-термического анализа происходит практически в том же температурном интервале, что и выделение тетрагональной модификации диоксида циркония. Спекаемость порошка при появлении новой фазы ухудшается.

Полученные результаты позволяют предполагать, что каталитические системы $CuO/Y_xZr_{1-x}O_2$ при достаточно низких рабочих температурах склонны к деградации за счет перехода части CuO в состав носителя. При этом и сам носитель не остается неизменным, что может приводить к снижению его эксплуатационных характеристик.

Список литературы

1. Кривенцов В.В., Мороз Э.М., Зюзин Д.А., Пахарукова В.П., Ищенко А.В. Формирование частиц CuO на оксидах церия и циркония // Фазовые переходы, упорядоченные состояния и новые материалы. Электронный журнал. – 2009. – № 9. – URL: <http://ptosnm.ru/ru/issue/2009/9/42/publication/454> (дата обращения 2.01.2015).
2. Кузьмина Р.И., Севостьянов В.П. Каталитическая очистка газовых выбросов от оксидов азота и углерода // Российский химический журнал. – 2000. – Том XLIV. – № 1 – С. 71-76.
3. Кульметьева В.Б., Порозова С.Е., Гнедина Е.С. Синтез нанокристаллического диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, для низкотемпературного спекания // Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2011. – № 2. – С. 3-9.

4. Порозова С.Е., Кульметьева В.Б., Зиганьшин И.Р., Торсунов М.Ф. Сравнительная характеристика результатов определения содержания моноклинной фазы в диоксиде циркония // Вопросы материаловедения. – 2010. – № 1(61). – С. 46-52.
5. Порозова С.Е., Солнышков И.В. Нанесение никелевого катализатора на поверхность диоксида циркония различного фазового состава // Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, сварка: материалы 11-й Междунар. научн.-техн. конф. (Минск, Беларусь, 28-30 мая 2014 г.) / Нац. акад. наук Беларуси [и др.]; редкол.: А.Ф. Ильющенко (гл. ред.) [и др.]. – Минск: Беларуская навука, 2014. – С. 259-260.
6. Ростовщикова Т.Н., Смирнов В.В., Кожевин В.М., Явсин Д.А., Гуревич С.А. Межкластерные взаимодействия в катализе наноразмерными частицами металлов // Российские нанотехнологии. – 2007. – Т. 2. – № 1-2. – С. 47-60.
7. Харланов А.Н., Туракулова А.О., Лунина Е.В., Муравьева Г.П., Лунин В.В. Термические превращения в ZrO_2 , легированном оксидами иттрия и лантана // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. – 1998. – Т. 39. – № 3. – С. 162-165.
8. Antsiferov V.N., Porozova S.E., Kul'met'eva V.B. Effect of Water Soluble Polymer Additives on the Phase Composition and Size of Zirconia Particles during Precipitation from Salt Solutions // Glass Physics and Chemistry. – 2012. – Vol. 38. – № 3. – P. 322–326
9. Ayastuy J.L., Gurbani A., González-Marcos M.P., Gutiérrez-Ortiz M.A. Selective CO oxidation in H_2 streams on $CuO/Ce_xZr_{1-x}O_2$ catalysts: Correlation between activity and low temperature reducibility // International Journal of Hydrogen Energy. – Vol. 37. – Issue 2. –January 2012. – P. 1993-2006.
10. Ghosh A., Suri A.K., Pandey M. et al. Nanocrystalline zirconia-yttria system—a Raman study // Materials Letters. 60. – (2006). – P. 1170–1173.

Рецензенты:

Олонцев В.Ф., д.т.н., профессор, с.н.с. Научного центра порошкового материаловедения ФГБОУ ВПО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет», г. Пермь;

Сиротенко Л.Д., д.т.н., профессор кафедры материалов, технологий и конструирования машин ФГБОУ ВПО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет», г. Пермь.