

УДК 543.422:541.183

## ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СЛОЖНЫХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ, ГАЛЛИЯ И ЦИРКОНИЯ

М.В. Бурова, А.О. Туракулова, Г.П. Муравьева, В.В. Лунин

*(кафедра физической химии; e-mail: mvburova@mail.ru)*

**Методом дифференциально-термического и рентгенофазового анализа исследованы происходящие при термической обработке превращения в сложных двойных и тройных системах на основе диоксида циркония, модифицированного оксидами металлов III группы, с общим содержанием легирующего компонента 20 мол.%. Для всех указанных систем определены значения температуры кристаллизации. Установлено, что модифицирование диоксида циркония оксидом алюминия приводит к наибольшему увеличению температуры кристаллизации тетрагональной модификации  $ZrO_2$ .**

Системы на основе диоксида циркония получили широкое распространение как носители, катализаторы и керамические материалы [1–3]. Одна из важных проблем, возникающих в процессе приготовления и предварительной обработки катализаторов и носителей на основе стабилизированного  $ZrO_2$  (в кубической или тетрагональной модификации), – выбор оптимальной температуры отжига. Известно, что добавление оксидов иттрия, лантана и скандия в диоксид циркония оказывает высокое стабилизирующее действие [4]. При содержании данных стабилизаторов в количестве 5–10 мол.% температура кристаллизации кубической фазы (в случае  $Y_2O_3$ ) и тетрагональной (в случае  $Sc_2O_3$ ) составляет 680–750 и 680–700 К соответственно. В практике катализа распространены системы на основе диоксида циркония, модифицированного оксидами алюминия и/или галлия. Оксиды  $Al_2O_3$  и  $Ga_2O_3$ , в отличие от  $Y_2O_3$ , образуют метастабильные твердые растворы с тетрагональным  $ZrO_2$  и в значительной степени повышают температуру кристаллизации тетрагональной фазы. Одним из методов получения многокомпонентных систем является совместное осаждение. Этот метод обеспечивает хорошую композиционную однородность и высокую удельную поверхность, не требуя при этом использования специального оборудования и дорогостоящих реагентов. В ряде работ [5–7] описаны полученные золь-гель методом бинарные системы, содержащие до 25 мол.%  $Al_2O_3$  и до 50 мол.%  $Ga_2O_3$ . Показано, что кристаллизация тетрагональной/кубической фазы в данных системах начинается при достаточно высоких температурах (свыше 1150 К), но конкретных данных о температурах кристаллизации в системах, полученных путем соосаждения с высоким содержанием модифицирующей добавки, в литературе не представлено. Именно

этим обусловлен наш интерес к исследованию влияния оксидов металлов III группы на свойства соосажденного  $ZrO_2$  при термической обработке.

### Экспериментальная часть

Исследуемые образцы были получены методом совместного осаждения гидроксидов соответствующих элементов водным раствором аммиака из раствора их нитратов с последующим высушиванием при 373 К и прокаливанием при 873 и 1073 К (двухчасовой нагрев до заданной температуры и трехчасовой – при заданной температуре). В настоящей работе изучали следующие образцы: 20 мол.%  $Al_2O_3-ZrO_2$ , 20 мол.%  $Ga_2O_3-ZrO_2$ , 10 мол.%  $Ga_2O_3-10$  мол.%  $Al_2O_3-ZrO_2$ , 10 мол.%  $Y_2O_3-10$  мол.%  $Al_2O_3-ZrO_2$ , 10 мол.%  $In_2O_3-10$  мол.%  $Al_2O_3-ZrO_2$  и 10 мол.%  $Pr_2O_3-10$  мол.%  $Al_2O_3-ZrO_2$ .

Дифференциально-термический и термогравиметрический анализ проводили на дериватографе “Q-1500 D” (“ММ”, Венгрия). Образцы нагревали в платиновых тиглях в токе инертного газа до температуры 1300–1500°C, в динамическом режиме при скорости нагрева 7,5°C/мин. В качестве стандарта использовали отожженную окись алюминия.

Фазовый состав образцов определяли методом рентгенофазового анализа на дифрактометре “ДРОН-3М” в отфильтрованном  $CoK_{\alpha}$ -излучении.

### Обсуждение результатов

Результаты дифференциального термического (ДТА) и дифференциального термогравиметрического (ДТГ) анализов исследуемых образцов представлены на рис. 1, 2 соответственно. В интервале температур  $320 < T < 670$  К для всех образцов наблюдается потеря массы, связанная с дегидратацией образца и разложением примесного нитрата аммония. Соответ-

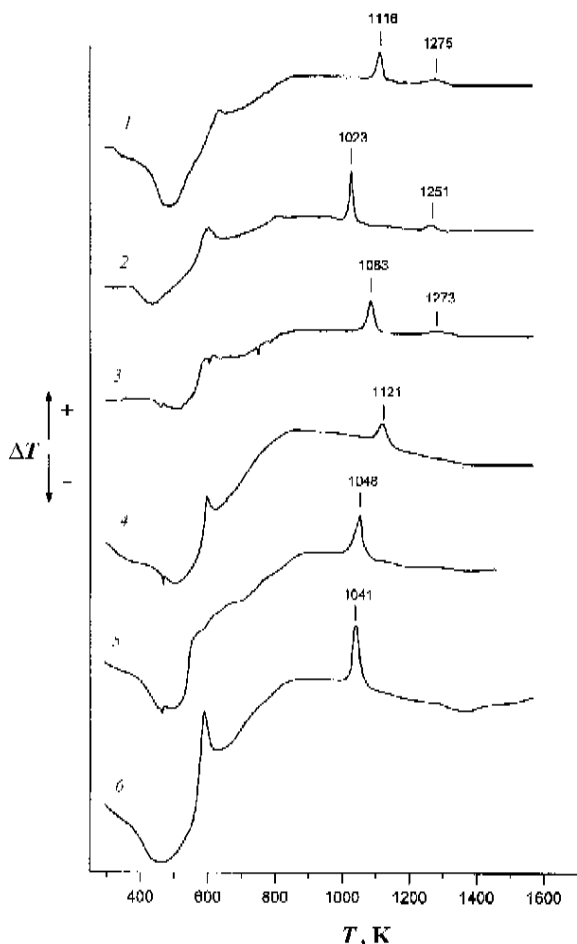


Рис. 1. Кривые дифференциально-термического анализа систем: 1 – 20 мол.%  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ; 2 – 20 мол.%  $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ; 3 – 10 мол.%  $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-10 мол.% Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ; 4 – 10 мол.%  $\text{Pr}_2\text{O}_3\text{-10 мол.% Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ; 5 – 10 мол.%  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-10 мол.% Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ; 6 – 10 мол.%  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-10 мол.% Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$

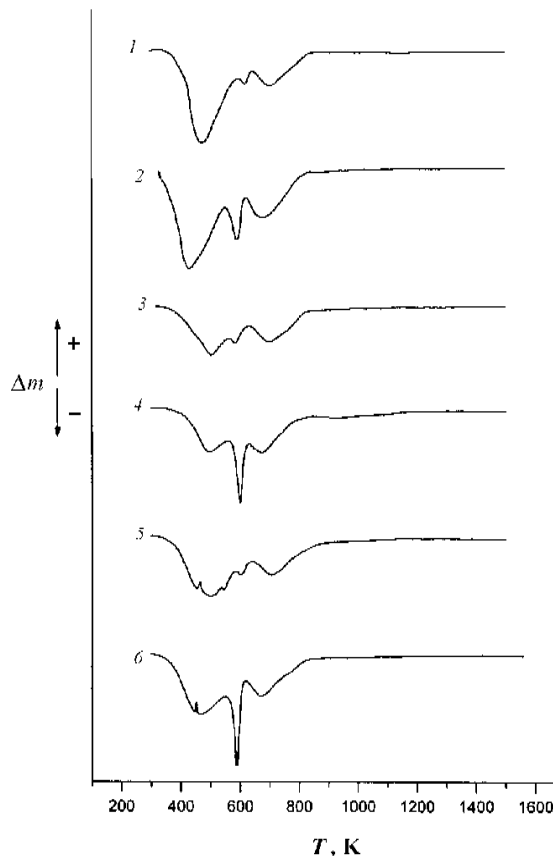


Рис. 2. Кривые дифференциально-термогравиметрического анализа систем: 1 – 20 мол.%  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ; 2 – 20 мол.%  $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ; 3 – 10 мол.%  $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-10 мол.% Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ; 4 – 10 мол.%  $\text{Pr}_2\text{O}_3\text{-10 мол.% Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ; 5 – 10 мол.%  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-10 мол.% Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ; 6 – 10 мол.%  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-10 мол.% Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$

ствующие эндотермические эффекты при потере воды и экзотермические эффекты при разложении нитрата аммония наблюдаются на кривой ДТА в этом же температурном интервале. В интервале температур 1000–1150 К на ДТА-кривой заметен экзотермический пик, не сопровождающийся изменением массы образца, который согласно [8] связывается с переходом аморфного диоксида циркония в тетрагональную или кубическую модификацию, в зависимости от состава образца. Значения температуры кристаллизации исследуемых систем представлены в табл. 1. Ранее было показано, что в исследуемых системах происходит формирование метастабильных твердых растворов [9]. На ДТА-кривых систем, в состав которых входят оксид алюминия и/или галлия, при температуре 1250–1275 К наблюдается еще один экзотермический пик, связанный с распадом метастабильного раствора и переходом тетрагональной модификации в моноклинную. Данные по фазовому составу систем, прокаленных при 873, 1073, 1273 и 1600 К представлены в табл. 2.

На основании полученных данных можно сделать вывод, что модифицирование оксидом алюминия (20 мол. %) приводит к наибольшему увеличению температуры кристаллизации тетрагональной модификации  $\text{ZrO}_2$  из аморфной фазы. При легировании оксидом галлия температура кристаллизации также оказывается достаточно высокой, но все же меньшей

Т а б л и ц а 1

Температуры фазовых превращений в анализируемых образцах

Образец	Температура кристаллизации твердого раствора, К
20 мол. % $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$	1116
20 мол. % $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$	1023
10 мол. % $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-10 мол. % Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$	1083
10 мол. % $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-10 мол. % Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$	1048
10 мол. % $\text{In}_2\text{O}_3\text{-10 мол. % Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$	1041
10 мол. % $\text{Pr}_2\text{O}_3\text{-10 мол. % Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$	1121

Т а б л и ц а 2

## Фазовый состав и площадь поверхности исследуемых образцов

Образец	Фазовый состав* при $T_{\text{прок.}}$ , К			
	873	1073	1273	1600
20 мол.% $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$	А	Т	Т+М	М+ $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$
20 мол.% $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$	А+Т	Т	Т+М	М+ $\beta\text{Ga}_2\text{O}_3$
10 мол.% $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-10 мол.% Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$	А	Т	Т+М	М
10 мол.% $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-10 мол.% Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$	А+Т	С	С	С
10 мол.% $\text{In}_2\text{O}_3\text{-10 мол.% Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$	А+Т	Т	Т	Т
10 мол.% $\text{Pr}_2\text{O}_3\text{-10 мол.% Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$	А	Т	Т	Т

Примечание. А – аморфный  $\text{ZrO}_2$ , Т – тетрагональный  $\text{ZrO}_2$ , С – кубический  $\text{ZrO}_2$ .

на 100 К. В состав всех изученных тройных систем входит оксид алюминия в количестве 10 мол. %, поэтому кристаллизация тетрагональной/кубической фазы (в зависимости от состава образца) диоксида циркония в них начинается также при достаточно высоких температурах.

Также показано, что модифицирование оксида циркония 20 мол.% оксидов алюминия и/или галлия обеспечивает стабилизацию тетрагональной фазы

в определенном интервале температур (1000–1275 К) за счет образования в данных системах метастабильных твердых растворов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (код проекта 06-03-32830), Федерального агентства по науке и инновациям (Гос. контракт № 02.451.11.7012 от 29 августа 2005 г.) и Государственной программы поддержки ведущих научных школ Российской Федерации (проект РИ-112/001/056).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Navarro M., Recio P., Duran P. // J. Mat. Sci. 1995. **30**. P. 1949.
2. De Leitenburg M., Trovarelli C., Lorca A. et al. // Appl. Catal. A: Gen. 1995. **139**. P. 161.
3. Lahousse C., Aboulayt A., Mauge F. et al. // J. Mol. Catal. 1993. **84**. P. 283.
4. Харланов А.Н., Туракулова А.О., Лунина Е.В., Лунин В.В. // ЖФХ. 1997. **71**. С. 985.
5. Moreau S., Gervais M., Douy A. // Solid State Ionics. 1997. **101/103**. P. 625.
6. Gao L., Liu Q., Hong J.S. // J. Mater. Sci. 1998. **33**. P. 1399.
7. Barret P., Berthet P. // J. Phys. III France. 1997. **7**. P. 483.
8. Рейнтен Х.Т. Строение и свойства адсорбентов и катализаторов. М., 1973. С. 332.
9. Burova M.V., Fionov A.V., Turakulova A.O. // NATO SCIENCE SERIES: Mathematics, Physics and Chemistry. Magnetic Resonance in Colloid and Interface Science. 2002. **76**. P. 497.

Поступила в редакцию 27.04.06

## THERMAL ACTIVATED CONVERSIONS IN COMPLEX SYSTEMS BASED ON ALUMINA, GALLIA AND ZIRCONIA

M.V. Burova, A.O. Turakulova, G.P. Murav'yova, V.V. Lunin

(Division of Physical Chemistry)

Conversions under the heating in complex binary and triple systems based on zirconia, doped by metal oxides of the III group, were studied by means of differential thermal analysis (DTA) and X-ray diffraction analysis. Total amounts of the dopants were 20 mol. %. Crystallization temperatures were determined for all studied systems. It was established, that modification of zirconia by alumina lead to the highest increase in crystallization temperature of tetragonal modification of zirconia.