

УДК 542.973:546.831+85.:542.05:539.215.3:541.12.03

Возможности и перспективы механохимического синтеза высокодисперсных каркасных фосфатов циркония

В. А. САДЬКОВ¹, С. Н. ПАВЛОВА¹, М. В. ЧАЙКИНА², Г. В. ЗАБОЛОННАЯ¹, Р. И. МАКСИМОВСКАЯ¹, С. В. ЦЫБУЛЯ¹, Е. Б. БУРГИНА¹, В. И. ЗАЙКОВСКИЙ¹, Г. С. ЛИТВАК¹, Ю. В. ФРОЛОВА³, Д. И. КОЧУБЕЙ¹, В. В. КРИВЕНЦОВ¹, Е. А. ПАУКШТИС¹, В. Н. КОЛОМИЙЧУК¹, В. П. ИВАНОВ¹, В. Ф. АНУФРИЕНКО¹, Н. Н. БОЛДЫРЕВА¹, Н. Н. КУЗНЕЦОВА⁴, В. В. ЛУНИН⁴, D. AGRAWAL⁵, R. ROY⁵

¹Институт катализа имени Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН, проспект Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск 630090 (Россия)

E-mail: sadykov@catalysis.nsk.su

²Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск 630128 (Россия)

E-mail: chaikina@solid.nsc.ru

³Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 1, Новосибирск 630090 (Россия)

⁴Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Воробьевы горы, Москва 119899 (Россия)

⁵Pennsylvania State University, 102 Materials Research Laboratory, University Park, PA 16802–4801 (USA)

Аннотация

Обобщены результаты систематического исследования закономерностей синтеза высокодисперсных каркасных фосфатов циркония с использованием метода механохимической активации (МА) смеси твердых солей с последующей гидротермальной обработкой (ГО) механоактивированных смесей в присутствии поверхностно-активных веществ, сушкой и прокаливанием. Для изучения генезиса этих комплексных систем, содержащих различные стабилизирующие и модифицирующие катионы и анионы, были применены современные физические методы: РФА, МУР, ПЭМ, EXAFS, ИКС, ВИМС, ЭСДО.

Локальная структура зародышей фосфатов циркония, возникающих в продуктах МА, и пространственное распределение вводимых катионов в пределах этих наночастиц сильно зависят от состава исходных реагентов, которые определяют направление кислотно-основных взаимодействий в активируемой смеси. Это в свою очередь приводит к реализации различных механизмов кристаллизации высокодисперсных каркасных фосфатов циркония при ГО: либо путем растворения-пересадки, либо ориентированной стыковкой первичных частиц. Факторы, определяющие структурный тип, термическую стабильность, поверхностный состав и растворимость кристаллических каркасных фосфатов циркония, приготовленных посредством МА, изучены и проанализированы в зависимости от состава и генезиса этих систем.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время каркасные фосфаты циркония типа NASICON (NZP) базового состава $\text{Me}_2\text{Zr}_4\text{P}_6\text{O}_{24}$ привлекают все большее внимание специалистов из разных областей знания. Материалы на их основе обладают высокой ионной (включая протонную) [1, 2] проводимостью, высокой радиационной и коррозионной устойчивостью, а также ультра-

низким коэффициентом термического расширения [3–5]. Благодаря этим свойствам такие системы используются как высокотемпературные материалы в автомобильной и космической технике, как твердые электролиты, ионообменные материалы для иммобилизации высокотоксичных отходов, в том числе высокоактивных радионуклидов [6].

Для каркасных фосфатов циркония типа NASICON (NZP) характерны несколько струк-

турных разновидностей, близких по архитектуре: ромбоэдрическая, ромбическая, моноклинная, кубическая [5, 7]. Базовая ромбоэдрическая структура, родоначальником которой является ортофосфат $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$, представляет собой полиэдр $[\text{Zr}_{2n}(\text{PO}_4)_{3n}]^{m-}$, образованный объединенными в каркас тетраэдрами PO_4 и октаэдрами ZrO_6 [5, 6], оба типа полиэдров имеют между собой только вершинные контакты. Каркас пронизан большим числом пустот разного размера и геометрии, которые могут быть заполнены катионами, различными по природе и заряду. Кроме того, каркасные фосфаты циркония обладают гибкой структурой, позволяющей проводить гетеровалентные замещения как в катионных, так и в анионных позициях без существенных изменений кристаллографических характеристик базисной решетки [5, 6, 8, 9]. Это может позволить регулировать концентрацию и силу как брэнстедовских, так и льюисовских кислотных центров.

N-формы каркасных фосфатов циркония, имеющие высокую протонную проводимость, могут рассматриваться как твердые суперкислоты. Следовательно, катализаторы на основе каркасных фосфатов циркония, имеющих термодинамически стабильную структуру, могут быть использованы в процессах нефтепереработки вместо цеолитов. Поэтому в последнее время сложные неорганические фосфаты привлекают все большее внимание специалистов в области гетерогенного катализа в качестве перспективных систем для ряда процессов кислотного (изомеризация, дегидратация) [10–12] и окислительно-восстановительного (селективное окисление парафинов в олефины или кислородсодержащие продукты) [13–15] типов.

Традиционно каркасные фосфаты циркония со структурой типа NZP получают с использованием керамического или золь-гель метода с последующей гидротермальной обработкой (ГО) исходного золя [3, 16]. Получаемые такими методами фосфаты циркония хорошо окристаллизованы, но имеют низкую дисперсность. Известный прием для увеличения дисперсности получаемых по золь-гель методике каркасных фосфатов циркония – проведение ГО золя в присутствии поверхностно-активных веществ. Однако этим спо-

собом не удастся получить однофазные каркасные фосфаты циркония с высокой удельной поверхностью.

Цель данного исследования – разработка подходов к синтезу высокодисперсных систем на основе каркасных фосфатов с использованием метода мягкой механохимии, включающего совместную механическую активацию (МА) смеси твердых солей в энергонапряженных мельницах [16–21]. Для обеспечения необходимой стабильности структуры и увеличения дисперсности систем на основе каркасных фосфатов циркония, а также регулирования их пористой структуры, продукты механической активации подвергались гидротермальной обработке, в том числе в присутствии поверхностно-активных веществ [16–18], с последующей сушкой и прокалкой при разных температурах. Для сравнения эти же системы готовились по традиционной золь-гель методике. В качестве катионов, стабилизирующих структуру каркасных фосфатов циркония, использовали NH_4 , Na, Ca, Mn, Co, Al, La, F и W. Такой подход позволил выявить основные закономерности генезиса данных систем, в том числе изучить структуру наночастиц – зародышей каркасных фосфатов, проследить процесс их объединения в мезоскопические агрегаты, а затем и в микронные частицы, что в настоящее время является одним из наиболее интенсивно развивающихся направлений в материаловедении и химии твердого тела.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза фосфатов циркония общей формулы $\text{M}_k\text{Zr}_m(\text{PO}_4)_n\text{Y}$ (где $\text{M} = \text{NH}_4, \text{Na}, \text{Ca}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{La}, \text{Al}$; $\text{Y} = \text{F}, \text{W}$; $k = 1/3 - 2$; $m = 2 - 4$; $n = 3 - 6$) использовали различные исходные соединения: оксид, оксинитрат, оксихлорид циркония, кислые и средние фосфаты аммония и их смеси, карбонат лантана, нитраты кобальта, лантана, алюминия, марганца, паравольфрамат аммония, дигидроортофосфат натрия.

Механохимическую активацию смеси исходных соединений, взятых в стехиометрических соотношениях, проводили в планетарной мельнице типа ЭИ-2'150 с циркониевы-

ми барабанами (каждый объемом 150 см³) и титановыми шарами диаметром 8 мм. Скорость вращения барабанов составляла 850 об/мин, при такой скорости давление шаров в зависимости от свойств обрабатываемых систем может достигать 1–6 ГПа. Суспензии механохимически активированных смесей в дистиллированной воде с добавлением полиэтиленоксида (ПЭО) помещали в тефлоновые стаканы и нагревали при 175–200 °С в течение 5–7 дней. После гидротермальной обработки осадки отделяли центрифугированием, затем их отмывали смесью этанола с дистиллированной водой, сушили при 120 °С и прокаливали при разных температурах. Для определения оптимальных условий синтеза высокодисперсных систем варьировали порядок и время их активации, условия гидротермальной обработки (температуру, время автоклавирования, присутствие ПАВ), температуру и время прокаливания. Детали использованных процедур синтеза описаны ранее [21–32].

Полученные образцы исследовали методами РФА (дифрактометр URD-63, CuK_α -излучение), ИК-спектроскопии (ИК-Фурье-спектрометр BOMEM MB-102), ³¹P ЯМР MAS (спектры снимали на спектрометре СХР-300 Bruker по методике с вращением образца под магическим углом к полю на частоте 121.469 МГц при частоте вращения 2.5 кГц, хим. сдвиги определяли относительно H_3PO_4), электронной микроскопии (Jeol 200 С, 200 кВ), термического анализа (прибор Q-1500, скорость нагревания 10 °С/мин).

Распределение частиц по размерам в интервале до 200 Å рассчитывали по интенсивности рассеяния из данных, полученных методом рентгеновского малоуглового рассеяния (МУР) на приборе КРМ-1 с CuK_α -излучением в диапазоне углов от 7° до 4°. Объемная структура образцов охарактеризована EXAFS (спектры получены на станции EXAFS Сибирского центра синхротронного излучения, г. Новосибирск). Характеристики пористой структуры (удельная поверхность, объем и диаметр пор) вычисляли из изотерм адсорбции N_2 при 77 К, полученных на приборе Micromeritics ASAP-2400. Поверхностные свойства исследованы методом ИК-спектроскопии поверхностных гидроксидов (бренстедовские

кислотные центры) и по ИК-спектрам молекул-тестов CO , адсорбированных на координационно-ненасыщенных катионах (люисовские кислотные центры). CO адсорбировали при 150–160 К и давлении 5 Торр, спектры регистрировали на приборе IFS-113 v Bruker.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние различных факторов на природу образующихся фаз

Прокаливание смеси исходных солей при температуре 900 °С во всех случаях приводит к образованию пирофосфата циркония. При прокаливании механически активированных смесей, содержащих большие катионы щелочных, щелочноземельных и редкоземельных металлов, при той же температуре образуются каркасные фосфаты циркония ромбоэдрического типа с низкой удельной поверхностью. В случае небольших катионов Mn и Co, а также термически нестабильного катиона аммония после прокаливания активированных смесей получается пирофосфат циркония. Следовательно, для стабилизации структуры каркасного фосфата циркония требуется наличие большого катиона в катионообменных позициях (см. ниже). Механохимический синтез фосфата циркония с замещением одного фосфатного иона на ион WO_4^{2-} позволил избежать образования пирофосфата в процессе отжига образца при 900 °С [32]. По всей видимости, вольфрам обладает способностью стабилизировать каркасную структуру благодаря своему высокому заряду. Подобным образом высокотемпературный отжиг образцов, модифицированных лантаном и/или содержащих фтор (один фосфор был замещен на три атома фтора), приводит к образованию ромбоэдрического каркасного фосфата циркония с частичным замещением в анионной подрешетке [32].

Для таких замещающих катионов, как NH_4^+ , Co^{2+} , Mn^{2+} , только гидротермальная обработка водных суспензий продуктов активации позволяет получать дисперсные кристаллические фазы каркасных фосфатов циркония. Тип кристаллической структуры (ромбоэдрическая или кубическая) [21–31] опре-

деляется параметрами синтеза: природой исходных компонентов, рН суспензий, наличием ПЭО.

Структура зародышей каркасных фосфатов циркония, получаемых в ходе активации смеси твердых солей

Полученные с помощью комплекса методов данные показали, что уже на стадии механохимической активации смеси твердых солей (оксихлорида либо оксинитрата циркония и различных фосфатов аммония) происходит интенсивное взаимодействие компонентов с образованием кристаллических фаз солей аммония (хлорида или нитрата) и рентгеноаморфных фосфатов циркония – первичных продуктов взаимодействия катионов циркония и фосфатных групп, структура которых в существенной мере зависит от природы исходной соли аммония. На рис. 1 представлены рентгенограммы образцов, полученных при обработке смеси $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \times 3\text{H}_2\text{O}$ и

- NH_4NO_3
- ▽ $\text{NH}_4\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$
- * Орторомб. фаза

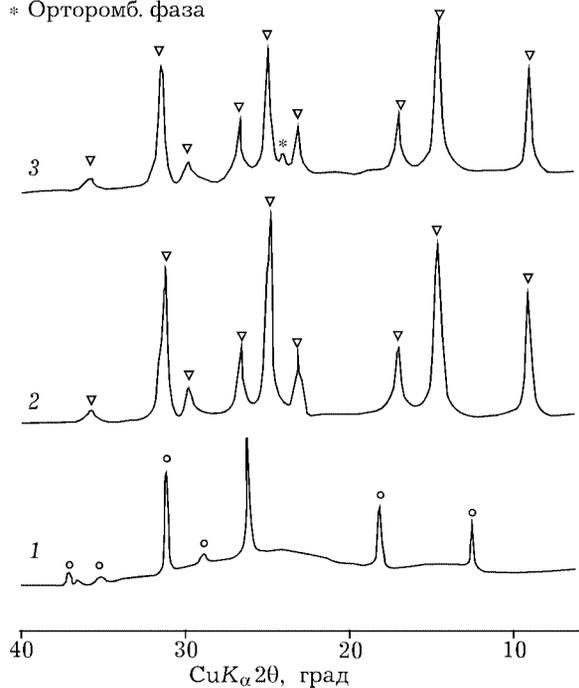


Рис. 1. Рентгенограммы смеси $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \times 3\text{H}_2\text{O} + \text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \times 8\text{H}_2\text{O}$ на разных стадиях синтеза: 1 – после МА, 2 – после ГО при 200 °С, 3 – после прокаливании при 400 °С.

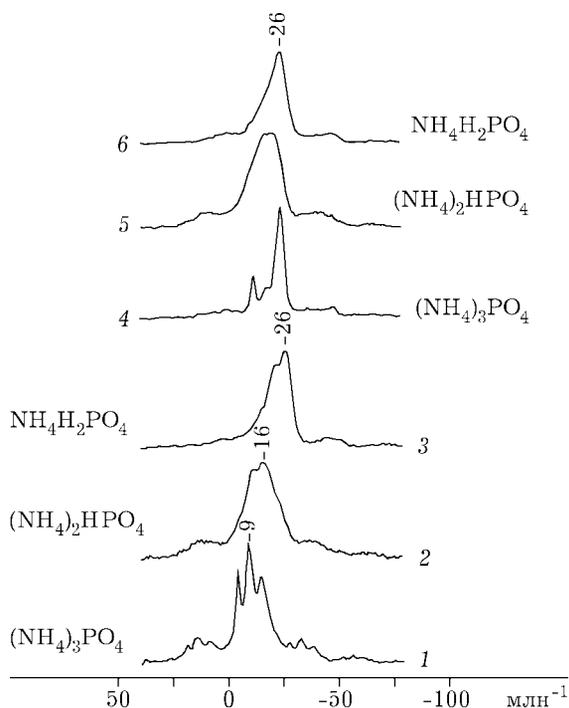


Рис. 2. Спектры ЯМР ^{31}P MAS смеси $\text{ZrOCl}_2 \times 8\text{H}_2\text{O}$ с фосфатами аммония различной кислотности: 1–3 – после МА; 4–6 – после ГО при 200 °С.

$\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \times 8\text{H}_2\text{O}$. Механохимическая активация этой смеси приводит к образованию кристаллического нитрата аммония и аморфной фазы (см. рис. 1, спектр 1). После гидротермальной обработки суспензии продуктов МА в нейтральной среде (рН 7) при температурах, не превышающих 200 °С, образуется кристаллическая фаза фосфата циркония кубического типа (см. рис. 1, спектр 2).

В спектрах ^{31}P ЯМР смесей, содержащих $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, после МА наблюдаются три равноотстоящие линии, расположенные в области химических сдвигов от +1 до -15 м.д., что указывает на ступенчатое изменение катионного окружения фосфата в процессе взаимодействия реагентов (рис. 2). При использовании $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ в спектре продукта механической активации присутствует широкая линия -15.5 м. д., типичная для кислых слоистых фосфатов циркония, тогда как в спектре смесей, содержащих $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, наблюдается широкая линия -26 м. д., соответствующая группе PO_4^{3-} в достаточно симметричном окружении, близком к реализуемому в высокотемпературных образцах каркасных фосфатов циркония со структурой типа NZP [33]. Однако у активированной смеси линия

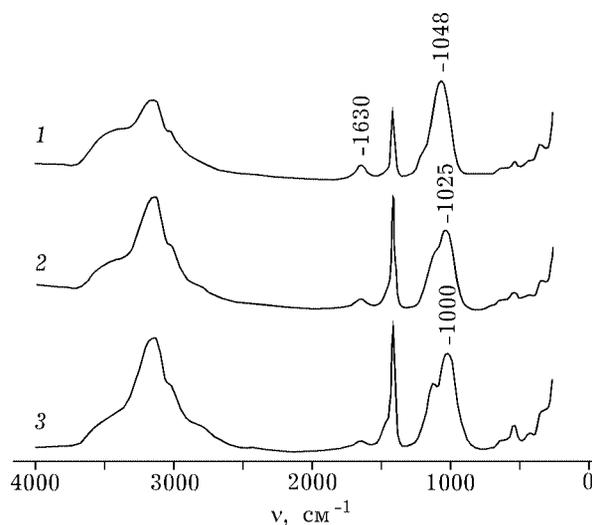


Рис. 3. ИК-спектры смеси $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ с фосфатами аммония различной кислотности после МА: 1 – $NH_4H_2PO_4$, 2 – $(NH_4)_2HPO_4$, 3 – $(NH_4)_3PO_4 \cdot 3H_2O$.

около -25 м. д. намного шире, чем в кристаллическом образце (см. рис. 2), что указывает на сильно разупорядоченное окружение фосфатных групп, подобное тому, которое наблюдается у фосфатов циркония, приготовленных по золь-гель методу. Зависимость структуры образующихся на стадии МА первичных частиц фосфатов циркония от кислотности исходной соли аммония подтверждают и данные ИК-спектроскопии (рис. 3). В спектре образца, полученного из смеси, содержащей $NH_4H_2PO_4$, наблюдается достаточно симметричная полоса при $1020-1050\text{ см}^{-1}$, типичная для аморфных образцов, полученных с помощью золь-гель метода. В то же время при использовании $(NH_4)_2HPO_4$ и $(NH_4)_3PO_4$ фосфатные группы в образующихся структурах имеют координацию искаженного тетраэдра (наблюдается дублет при $1000-1100\text{ см}^{-1}$).

В высокочастотной области интенсивность полос $\sim 3200\text{ см}^{-1}$, принадлежащих мостиковым гидроксилам, также уменьшается с увеличением кислотности исходных фосфатов аммония. Обнаруженные эффекты позволяют предполагать, что образование зародышей каркасных фосфатов в процессе МА протекает путем внедрения фосфатных групп между слоями катионов циркония, соединенных мостиковыми гидроксильными группами, с последующим гидролизом этих мостиков за счет про-

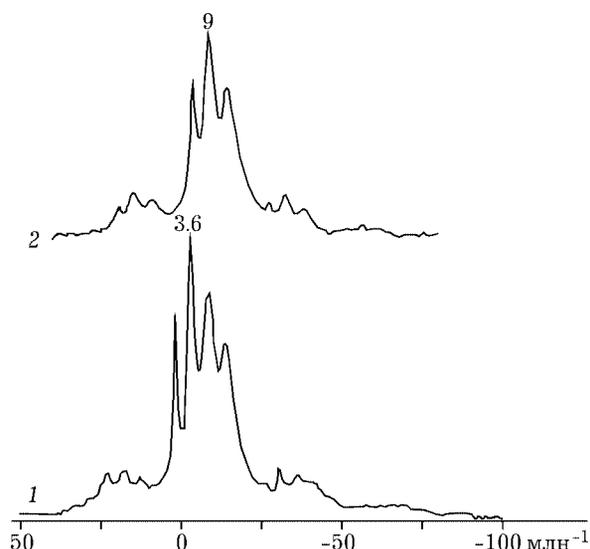


Рис. 4. Спектры ЯМР ^{31}P MAS смесей после МА: 1 – $(NH_4)_3PO_4 \cdot 3H_2O + ZrO(NO_3)_2 \cdot 8H_2O$, 2 – $(NH_4)_3PO_4 \cdot 3H_2O + ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$.

тонов фосфатных групп. Фрагментация цирконийгидроксильных слоев на отдельные блоки под воздействием МА резко ускоряет этот процесс. Чем выше кислотность фосфатной группы в исходной соли, тем выше степень кислотно-основных взаимодействий, приводящих к уменьшению размеров олигомерных оксокаатионов Zr. Согласно данным МУР, размер частиц зародышей для водных суспензий активированных смесей лежит в области $10-15\text{ \AA}$.

Степень взаимодействия между реагентами в ходе МА зависит также от природы исходной соли циркония. Так, данные ^{31}P ЯМР MAS (рис. 4) позволяют предполагать, что взаимодействие между фосфатными группами и катионами циркония в смеси оксинитрата циркония с нейтральным фосфатом аммония менее интенсивно, чем в случае использования оксихлорида, поскольку наиболее интенсивные линии расположены в более слабом поле. Это может быть обусловлено более сильной способностью к комплексообразованию нитрат-анионов по сравнению с хлорид-анионами, что тормозит взаимодействие фосфатных групп с катионами циркония. В результате этого в образующихся наночастицах предшественников каркасных фосфатов циркония степень олигомеризации оксокаатионов циркония оказывается более высокой.

**Особенности кристаллизации
фосфатов циркония
в процессе гидротермальной обработки**

Продукты МА смесей, содержащих трехзамещенный (“нейтральный”) фосфат аммония, легко кристаллизуются при ГО их суспензий даже в нейтральных растворах [23–26].

В случае большей кислотности фосфатных солей кристаллизация активированных продуктов затрудняется и происходит только в более жестких условиях (при большей кислотности и температуре). После гидротермальной обработки в мягких условиях активированных смесей, содержащих кислые фосфаты аммония, не только отсутствует дальний порядок, но и окружение фосфатных групп остается сильно разупорядоченным (см. рис. 2). В образцах золей, полученных соосаждением из растворов солей циркония и фосфатов аммония, кристаллические фазы образуются только при гидротермальной обработке в кислых растворах (pH~1) при температурах 175–200 °С.

Таким образом, имеется большое сходство в реакционной способности золей и продуктов МА, когда в качестве исходных реагентов берутся кислые фосфаты, что коррелирует с близостью их локальной структуры, охарактеризованной с помощью ИК- и ЯМР-спектроскопии. В случае золя затрудненность кристаллизации может быть связана с трудностью реорганизации частиц в структуру зародышей каркасных фосфатов в мягких условиях [23–26]. Следовательно, полученные результаты позволяют сделать следующее важное заключение: сильное и глубокое взаимодействие между фосфатными группами и олигомерными гидроксокатионами циркония на стадии МА не способствует последующей легкой кристаллизации наночастиц зародышей в высокодисперсные каркасные фосфаты циркония. Эта тенденция может быть объяснена особенностями структуры каркасных фосфатов. Во всех типах структур (ромбоэдрической, кубической, моноклинной) между двумя октаэдрами ZrO_6 имеется позиция (Mφ в искаженном октаэдре из кислородных атомов, которую должен/может занимать стабилизирующий катион (например, Na^+). Катионы в этой позиции участвуют в образова-

нии трехмерной каркасной структуры из бесконечных колонок $[O_3ZrO_3(M\phi O_3ZrO_3)]_n$, соединенных между собой тетраэдрами PO_4 . Вокруг каждой позиции Mφ имеются три позиции Mφ, расположенные в полостях каркаса между бесконечными колонками, которые могут быть заселены катионами частично, полностью или оставаться свободными в соответствии с составом. В случае очень высокой степени гидролиза олигомерных катионов циркония, достигаемой в ходе активации, каждый катион циркония может быть связан в среднем с шестью фосфатными группами, а каждая фосфатная группа – с четырьмя катионами циркония, как, например, в аморфных стеклах. Следовательно, перестройка структуры таких зародышей в структуру каркасных фосфатов циркония требует, чтобы связи были разорваны и заменены на связи $Zr-O-Me$ (или $Zr-OH$ в случае аммонийцирконийфосфата).

Принимая во внимание высокую прочность связей $Zr-O-P$, проявляющуюся в низкой растворимости фосфатов циркония, можно сказать, что этот процесс требует больших энергетических затрат, а это не позволяет аморфным предшественникам легко кристаллизироваться в мягких условиях. С этой точки зрения, присутствие стабилизирующих катионов основного типа, таких как щелочные, щелочноземельные и редкоземельные металлы с очень прочными металл-кислородными связями, способствует образованию каркасных фосфатов циркония не только за счет стабилизации конечного состояния решетки, но и благодаря уменьшению энергетического барьера перегруппировки координационной сферы.

Последний фактор может быть важен в случае обоих известных механизмов кристаллизации аморфных предшественников при старении и/или ГО – через растворение-пересаждение или ориентированную стыковку первичных частиц. Так, например, было обнаружено, что при ГО активированной смеси оксихлорида циркония с кислым фосфатом кристаллизация не идет даже в кислых растворах. Однако в случае добавления соли лантана к активируемой смеси кристаллизация продукта МА в кислых растворах протекает легко [31]. Этот результат позволяет сде-

лать вывод, что такой фактор, как влияние вводимого катиона на поверхностный заряд частиц зародышей, также важен для их легкого растворения в кислых условиях.

В случае ГО в нейтральных растворах, когда растворение фосфатов циркония исключено, кристаллизация протекает по механизму ориентированной стыковки первичных частиц. Это согласуется с увеличением во времени среднего диаметра частиц, оцененного с помощью метода рентгеновского малоуглового рассеяния [25, 31]. Напротив, кристаллизация золя в кислых растворах, протекающая по механизму растворения-перееосаждения, сопровождается уменьшением во времени диаметра частиц.

Данные электронной микроскопии показывают, что в случае первого механизма стыковка первичных частиц сначала протекает анизотропно с образованием тонких нитей. По мере протекания ГО появляется возможность для боковой стыковки нитей в полосы и ленты [23–26]. На заключительных этапах ленты объединяются либо в более толстые пластины, либо, при их разориентированном наложении, в изометрические частицы. Анизотропия стыковки на начальных стадиях кристаллизации естественным образом связана со структурой кристаллических зародышей типа слоистых фосфатов [33], у которых только торцевые грани могут содержать координационно-ненасыщенные катионы циркония, способные образовывать связи с другими зародышами.

Появление возможности для стыковки по базисным граням явно связано с изменением структуры зародышей в процессе ГО, проявляющимся в спектрах EXAFS и ЯМР на ядрах фосфора [23–26]. Эти изменения приближают координационную сферу Zr–P к типичной для каркасных фосфатов: к.ч. Zr–P » 6 [3], каждая фосфатная группа связана с четырьмя катионами циркония. Это означает, что в процессе ГО происходит внедрение фосфатных групп между катионами циркония, что увеличивает координационную ненасыщенность базисных граней. При этом также происходит внедрение в эти слои катионов, стабилизирующих структуру каркасных фосфатов циркония.

Этот процесс удалось детально проследить для Al-содержащей системы [26]. Спектры

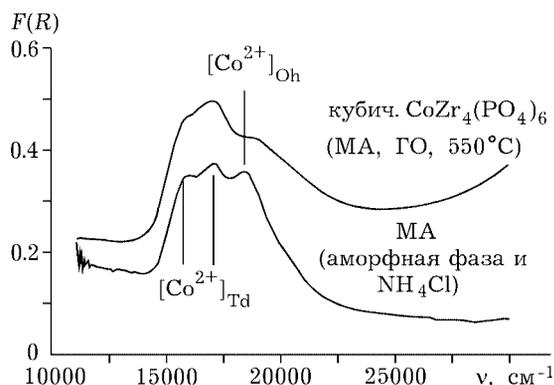


Рис. 5. Спектры диффузного отражения продуктов МА, содержащих кобальт, и фазы $\text{CoZr}_2(\text{PO}_4)_3$.

ЯМР ^{27}Al продукта МА указывают на то, что в структуре зародышей катионы алюминия занимают тетра- (пик при » +46 м. д.) и окта- (» –10 м. д.) позиции, близкие к тому, что существует в структуре фосфатированного $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Это позволяет предполагать пространственную разделенность катионов циркония и алюминия, когда последние находятся преимущественно на внешней поверхности фрагментов со структурой слоистых фосфатов циркония. По мере ГО происходит непрерывное изменение спектра алюминия, указывающее на прогрессирующее перемещение этих катионов в позиции с большими (до 9) координационными числами по кислороду, которые имеются в структуре кубического фосфата циркония. Для других катионов координация сильно зависит от их природы. Согласно данным электронных спектров диффузного отражения, катионы кобальта (2+) независимо от способа приготовления и типа структуры находятся как в тетраэдрическом, так и в октаэдрическом кислородном окружении (рис. 5), в то время как катионы марганца преимущественно локализованы в полиэдрах с большими координационными числами.

Природа и некоторые свойства кристаллических фаз, полученных после гидротермальной обработки продуктов активации

После кристаллизации в мягких условиях в основном образуется кубический аммоний-цирконийфосфат. В качестве примесных фаз наблюдаются также слоистые фосфаты и

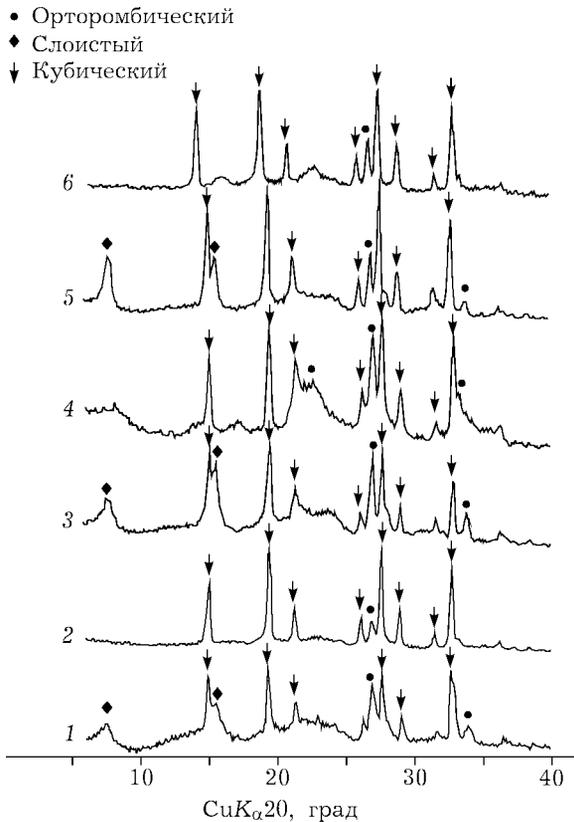


Рис. 6. Рентнограммы смесей $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \times 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{ZrOCl}_2 \times 8\text{H}_2\text{O}$ (1, 2), $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \times 8\text{H}_2\text{O}$ (3, 4), $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \times 8\text{H}_2\text{O} + \text{ПЭО}$ (5, 6): 1, 3, 5 – после ГО при 200 °С; 2, 4, 6 – после прокаливания при 400 °С.

орторомбический $\beta\text{-ZrPO}_4\text{OH}$, доля которых зависит от состава исходных смесей и присутствия полиэтиленоксида в водных суспензиях. Так, использование в качестве исходного соединения оксихлорида циркония способствует образованию кубического аммонийцирконийфосфата, в то время как орторомбическая структура нитрата аммония благоприятствует образованию орторомбического β -гидрооксофосфата циркония и слоистых фосфатов циркония (рис. 6). Эта особенность может быть объяснена влиянием кристаллической матрицы твердого продукта активации – аммонийных солей – на структурные характеристики возникающих кристаллических зародышей: в случае оксихлорида циркония на стадии активации идет более сильное кислотно-основное взаимодействие между цирконием и фосфатными группами (матричный эффект [23–25]), чем в случае оксинитрата. Добавление полиэтиленоксида в качестве поверхностно-активного вещества способствует образованию кубической фазы, ве-

роятно, за счет изменения поверхностной энергии зародышей (см. рис. 6).

При выполнении ГО в кислых растворах независимо от использованного способа синтеза (МА или золь-гель метод) кристаллизация идет по пути растворения-пересадки с образованием ромбоэдрической фазы [23–25, 30, 31].

Удельная поверхность кристаллических фаз может достигать 100–200 м²/г. Согласно данным вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС), системы, приготовленные путем МА, являются более однородными, чем системы, приготовленные по золь-гель методике. Их поверхность покрыта в основном слабокислотными группами Р–ОН, а суммарная концентрация льюисовских (координационно-ненасыщенные катионы Zr^{4+}) и брэнстедовских кислотных центров (группы Zr-OH) не превышает 10 % монослоя [22, 28, 29]. В результате растворимость в мягких условиях (разбавленные кислоты и комнатная температура) кристаллических образцов, приготовленных путем МА, намного ниже по сравнению с аналогичными, приготовленными по традиционной золь-гель методике (рис. 7).

Было обнаружено, что системы, содержащие V, Co и Mn, могут быть использованы в качестве активных компонентов катализато-

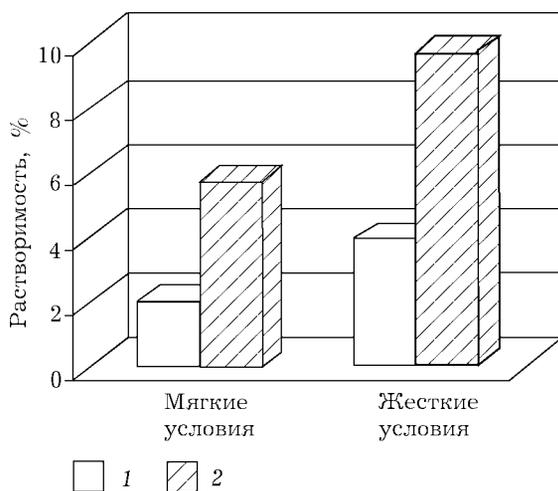


Рис. 7. Растворимость образцов фазы $\text{CoZr}_2(\text{PO}_4)_3$, полученных путем МА (550 °С) (1) или золь-гель методом (900 °С) (2) в потоке разбавленной 1:10 HCl при комнатной температуре (мягкие условия) или в статических условиях (общая растворимость при комнатной температуре в жестких условиях).

ров окислительного дегидрирования парафинов в олефины при малых временах контакта [34]. Каркасные фосфаты циркония, модифицированные Pt и W, проявляют достаточно высокий уровень активности и селективности в реакции изомеризации гексана [26–28]. Важной особенностью этих систем является то, что они не подвержены зауглероживанию вследствие экранирования поверхности фосфатными группами.

Данная работа частично поддержана грантом № 3514 программы “Университеты России” и проектом № 14 Интеграционной программы СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 J. Alamo, R. Roy, *J. Mater. Sci.*, 21(1986) 444.
- 2 D. K. Agrawal, *J. Mater. Education*, 16 (1994) 139.
- 3 J. B. Goodenough, H. J. Hong and J. A. Kafalas, *Mater. Res. Bull.*, 11(1976) 173.
- 4 R. Roy, E. R. Vance, J. Alamo, *Ibid.*, 17(1982) 585.
- 5 J. Alamo, *Solid State Ionics*, 63–65 (1993) 547.
- 6 B. E. Scheetz, D. K. Agrawal, E. Breval and R. Roy, *Waste Management*, 14 (1994) 489.
- 7 A. Ono, *J. Mater. Sci. Lett.*, 4 (1985) 936.
- 8 J. Alamo, R. Roy, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 63 (1984) 78.
- 9 В. И. Петьков, А. И. Орлова, О. В. Егорькова, *Журн. структур. химии*, 37 (1996) 1104.
- 10 A. Clearfield, D. S. Thakur, *Appl. Catal.*, 26 (1986) 1.
- 11 K. Segawa, Y. Kurusu, Y. Nakajima, M. Kinoshita, *J. Catal.*, 94 (1985) 491.
- 12 T. N. Frinaeva, and A. Clearfield, *Ibid.*, 85 (1984) 398.
- 13 G. F. Crum, S. S. J. Paton, Pat. 4384985 USA, 1983.
- 14 R. L. McCormic, G. O. Alptekin, *Catal. Today*, 55 (2000) 269.
- 15 M. Ai, *Ibid.*, 52 (1999) 65.
- 16 A. Clearfield, B. D. Roberts and M. A. Subramanian, *Mater. Res. Bull.*, 19 (1984) 219.
- 17 M. Senna, *Solid State Ionics*, 63–65 (1993) 3.
- 18 Е. Г. Аввакумов, *Химия в интересах устойчивого развития*, 2 (1994) 476.
- 19 S. Komarneni, *Int. J. High Technology Ceramics*, 41 (1988) 31.
- 20 U. Ciesla, S. Schacht, G. D. Stucky *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 35 (1996) 541.
- 21 S. N. Pavlova, V. A. Sadykov, E. A. Paukshtis *et al.*, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 119 (1998) 759.
- 22 V. A. Sadykov, D. I. Kochubei, S. P. Degtyarev *et al.*, *Mater. Res. Soc. Symp. Ser.*, 497 (1998) 160.
- 23 С. Н. Павлова, В. А. Садыков, Г. В. Заболотная и др., *Докл. РАН*, 364 (1999) 210.
- 24 V. A. Sadykov, S. N. Pavlova, G. V. Zabolotnaya *et al.*, *Mater. Res. Soc. Symp. Ser.*, 549 (1999) 255.
- 25 S. N. Pavlova, V. A. Sadykov, G. V. Zabolotnaya *et al.*, *Phosph. Res. Bull.*, 10 (1999) 400.
- 26 V. A. Sadykov, S. N. Pavlova, G. V. Zabolotnaya *et al.*, *Mater. Res. Innov.*, 2 (1999) 328.
- 27 V. A. Sadykov, S. N. Pavlova, G. V. Zabolotnaya *et al.*, *Ibid.*, 3 (2000) 276.
- 28 S. N. Pavlova, V. A. Sadykov, G. V. Zabolotnaya *et al.*, *J. Molec. Catal.*, 158 (2000) 319.
- 29 S. N. Pavlova, V. A. Sadykov, G. V. Zabolotnaya *et al.*, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 130C (2000) 2399.
- 30 В. А. Садыков, С. Н. Павлова, Г. В. Заболотная и др., *Кинетика и катализ*, 42 (2001) 432.
- 31 S. N. Pavlova, V. A. Sadykov, G. V. Zabolotnaya *et al.*, *Solid State Ionics*, 141–142 (2001) 683.
- 32 M. V. Chaikina, V. A. Sadykov, S. N. Pavlova *et al.*, G. V. Zabolotnaya, R. I. *J. Mater. Sci. Processing*, 8 (2000) 279.
- 33 N. J. Clayden, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1987) 1877.
- 34 V. A. Sadykov, S. N. Pavlova, N. F. Saputina *et al.*, MRS Fall Meeting: Abstr., Boston, 2000, p. 626.