

PACS: 81.07.Wx, 61.46.Df, 81.40.Vw, 92.40.Qk, 81.70.Pg

С.А. Синякина, О.А. Горбань, Т.Е. Константинова

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОГО ГИДРОСТАТИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЯ
НА ПРОЦЕСС ДЕГИДРАТАЦИИ КСЕРОГЕЛЯ СИСТЕМЫ
 $ZrO_2-3 \text{ MOL\% } Y_2O_3$

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина

Статья поступила в редакцию 22 января 2014 года

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) исследован процесс дегидратации ксерогелей системы $ZrO_2-3 \text{ mol\% } Y_2O_3$, модифицированных в условиях высокого гидростатического давления (ВГД). Показано, что оцененные энергии активации процесса дегидратации немонотонным образом изменяются в зависимости от величины приложенного давления с экстремумом при 600 МПа. Обнаружено, что зависимость энергии активации процесса дегидратации от степени связности водной компоненты с поверхностью наночастиц ксерогеля является монотонной. На основе анализа оцененных плотностей воды, реализуемых в термодинамических условиях эксперимента, и P–T-диаграммы состояния воды выявлено, что вероятность реорганизации в структуре гидратной оболочки ксерогеля связана с фазовыми переходами воды.

Ключевые слова: процесс дегидратации, высокое гидростатическое давление, наночастицы диоксида циркония, энергия активации

Методом диференційної сканувальної калориметрії (ДСК) досліджено процес дегідратації ксерогелей системи $ZrO_2-3 \text{ mol\% } Y_2O_3$, модифікованих в умовах високого гідростатичного тиску (ВГТ). Показано, що оцінені енергії активації процесу дегідратації немонотонним чином змінюються залежно від величини прикладеного тиску з екстремумом при 600 МПа. Виявлено, що залежність енергії активації процесу дегідратації від ступеня зв'язності водної компоненти з поверхнею наночастинок ксерогелей є монотонною. На основі аналізу оцінених щільностей води, що реалізуються в термодинамічних умовах експерименту, і P–T-діаграми стану води виявлено, що ймовірність реорганізації в структурі гідратної оболонки ксерогелей пов'язана з фазовими переходами води.

Ключові слова: процес дегідратації, високий гідростатичний тиск, наночастинок диоксиду цирконію, енергія активації

Использование ВГД для консолидации и улучшения структуры материалов – хорошо известный прием [1]. Интересным является направление применения давления при функционализации порошковых материалов: для за-

дач катализа [2], управления оптическими свойствами системы [3], изменения реологических свойств керамических суспензий [4], смачиваемости поверхности компактов [5]. Кроме того, давление можно рассматривать как эффективный прием нанотехнологий. Например, авторы [6] предложили использовать давление в технологии создания наноразмерных механических осцилляторов или нанорезонаторов для устройств терагерцового диапазона. При этом они отметили важность учета влагосодержания и показали, что при обработке давлением наноразмерного диоксида циркония, содержащего физически и химически адсорбированную воду, происходит воздействие не только на диоксид циркония, но и на адсорбированную воду. Ранее [4,5,7–9] нами было установлено, что отклик наноразмерного аморфного ксерогеля на влияние ВГД проявляется также в перестройке гидратной оболочки ксерогеля и его структурной реорганизации. Это отражает сложные процессы, происходящие в системах со значительной долей водной компоненты в условиях ВГД, и обуславливает необходимость более детального изучения изменений в таких системах после воздействия на них ВГД.

Целью данной работы является исследование процессов дегидратации ксерогелей, модифицированных в условиях ВГД.

Материалы и методы исследования

Нанопорошки ксерогеля системы $ZrO_2-3 \text{ mol\% } Y_2O_3$ синтезированы методом совместного осаждения по нитратной технологии и высушены в условиях СВЧ согласно методике [10]. Диапазон используемых величин ВГД от 100 до 1000 МПа. Исследование процессов дегидратации проводили методом ДСК со скоростями нагрева 3.5 и 7°C/min на приборе Linseis PT1600. Энергию активации оценивали в рамках изоконверсионного подхода на основании уравнения Киссинджера [11]:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = -\frac{E}{RT} + \ln\left(\frac{AR}{E}\right), \quad (1)$$

где β – скорость нагрева, T – температура, E – энергия активации, R – универсальная газовая постоянная, A – предэкспоненциальный множитель.

Результаты и их обсуждение

Известно, что ксерогели являются сложными системами, образованными взаимосвязанными аморфными наночастицами гидроксида циркония, и содержат значительную (до 25%) долю водной компоненты, конденсированной в порах [7]. Две компоненты – аморфный гидроксид и вода – имеют разные сжимаемости в условиях давления, вследствие чего на фазовых границах раздела оксид циркония–вода проявляются сдвиговые «misfit» напряжения, монотонно растущие с повышением давления [9]. Вместе с тем, как установлено в [7,8], изменения в структуре гидратной оболочки ксерогеля после воздействия ВГД носят немонотонный характер и обусловлены изме-

нением степени связности водной компоненты с поверхностью наночастиц. На основе данных ДСК показано, что изменение в структуре гидратной оболочки ксерогеля после воздействия ВГД проявляется и в особенностях дегидратации таких систем. Так, кривые ДСК исследуемых систем демонстрируют наличие широкого эндотермического пика в области предкристаллизационных температур, который можно отнести к процессу дегидратации. Широкий температурный диапазон (50–300°C) свидетельствует о разной степени связности водной компоненты с поверхностью наночастиц. Поэтому при описании процесса дегидратации будем говорить о суммарном процессе, и оцененная энергии активации будет кажущейся.

Оценка параметров дегидратации в рамках уравнения Киссинджера показывает, что величины энергии активации процесса дегидратации немонотонным образом изменяются в зависимости от величины давления, используемого для обработки ксерогеля (рис. 1).

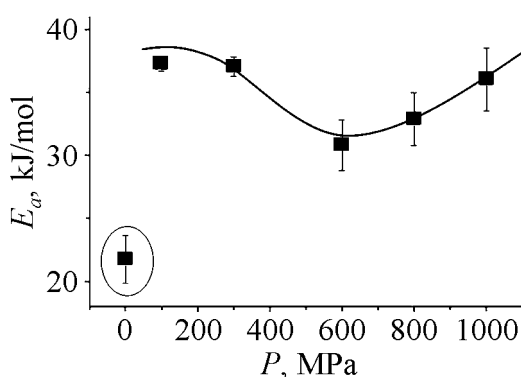


Рис. 1. Зависимость энергии активации процесса дегидратации от величины давления, используемого для модификации ксерогеля

Отметим, что для всех аморфных ксерогелей, которые были подвергнуты воздействию ВГД, значения энергий активации процессов дегидратации существенно выше, чем для исходного ксерогеля.

Экстремум в изменении энергии активации в зависимости от величины приложенного к ксерогелю ВГД наблюдается при 600 МПа. Этот ксерогель имеет минимальную энергию активации дегидратации из всех систем, которые были подвергнуты воздействию ВГД. Это согласуется с данными ИК-спектроскопии о менее значительных изменениях в структуре гидратной оболочки аморфной системы после воздействия ВГД при 600 МПа по сравнению с другими системами [7].

Оцененная в работе [7] степень связности водной компоненты с поверхностью α , равная отношению двух(трех)координированных гидроксидов к терминальным, составляет 0.8 для исходного порошка ($P = 0.1$ МПа) и 1.30, 1.12, 0.89, 1.16 и 1.32 – для порошков, подвергнутых воздействию ВГД при 100, 300, 600, 800 и 1000 МПа соответственно. Различие в степени связности с поверхностью водной компоненты влияет на термодинамические условия ее десорбции и, как следствие, на энергию активации этого процесса. Кажущаяся же энергия процесса дегидратации будет аддитивной величиной отдельных последовательных стадий десорбции каждой из компонент гидрат-

ной оболочки ксерогеля. Перестройка рис. 1 в координатах E_a – α показала, что существует монотонная зависимость между структурой гидратной оболочки и кажущейся энергией активации процесса дегидратации (рис. 2). Это согласуется с ранее полученными данными ИК-спектроскопии [7,8] о влиянии ВГД на структуру водной компоненты ксерогеля.

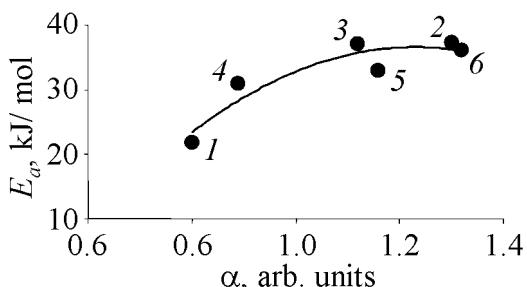


Рис. 2. Зависимость энергии активации процесса дегидратации от степени связности водной компоненты с поверхностью наночастиц ксерогеля в условиях ВГД P , МПа: 2 – 100, 3 – 300, 4 – 600, 5 – 800, 6 – 1000; 1 – исходный порошок ($P = 0.1$ МПа)

Согласно диаграмме состояния воды [12] в зависимости от термодинамических условий P – T образуются различные полиморфные формы льда, обладающие различной плотностью упаковки молекул воды, а также существует переход между двумя формами воды (водой низкой и высокой плотности) в области стабильности жидкой фазы.

В условиях ВГД сжимаемость воды характеризуется модулем упругости, равным 2000 МПа [13], а изменение плотности описывается как

$$\rho = \rho_0 + \Delta P \frac{\rho_0}{K}. \quad (2)$$

На рис. 3 представлена зависимость изменения плотности воды от величины приложенного ВГД, построенная с учетом (2). Там же приведены фазы льдов, которые существуют в исследуемом диапазоне давлений [12,14]. Как видно из рисунка, плотность воды близка к плотностям приведенных фаз льдов.

Согласно [12] параметры тройной точки перехода вода–лед V–лед VI составляют $T = 0.16^\circ\text{C}$ и $P = 630$ МПа. При положительной температуре сосуществование возможно по кривой ликвидуса вода–лед VI, которая описывается зависимостью [14]:

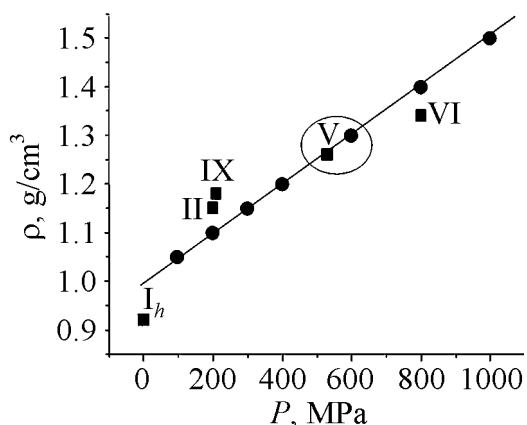


Рис. 3. Зависимость плотности воды (●) от величины ВГД; ■ – фазы льда, реализуемые при исследуемом давлении

$$P = 625 + 707 \left[\left(\frac{T}{273.31} \right)^{4.46} - 1 \right]. \quad (3)$$

Исходя из такой оценки вероятность перехода воды в твердое состояние реализуется при термодинамических параметрах T – P : 0.16°C, 600 МПа и 30°C, 1000 МПа [16]. Вместе с тем согласно [17] существует граница фазового перехода между двумя формами воды разной плотности, реализация которого происходит в диапазоне давлений 400–760 МПа при температуре 10–25°C.

Сравнение P – T -диаграммы состояния воды и условий эксперимента ($P = 100$ – 1000 МПа и $T = 0$ – 30 °C) показывает, что немонотонное изменение с экстремумом при 600 МПа структуры гидратной оболочки [7,8] и других свойств [4,5,7–9] модифицированного в условиях ВГД ксерогеля может быть связано с наличием указанной границы в области стабильности жидкой фазы.

Согласно [12,18] область перехода из одной формы воды в другую является градиентной, и в ней происходит реорганизация в структуре водородных связей между молекулами воды. В структуре исходного ксерогеля вода структурирована поверхностью частиц и пор, и в водородную связь включены не только молекулы воды, но и гидроксильные группы [19]. Поэтому немонотонное изменение степени связности молекул воды и гидроксидов в ксерогеле под действием ВГД, установленное на основании ИК-спектроскопии [5,7,8] и ДСК-измерений, может быть результатом реорганизации водородных связей в структуре реальной водной компоненты ксерогеля при реализации P – T -условий, необходимых для фазового перехода воды [12].

Таким образом, в случае аморфного ксерогеля, содержащего достаточно (до 25%) большое количество водной компоненты, при изменении термодинамических условий именно водная компонента оказывается чувствительной к внешнему воздействию и определяет поведение этой системы в условиях ВГД.

1. *Н.А. Шестаков, В.Н. Субич, В.А. Демин*, Уплотнение, консолидация и разрушение пористых материалов, Физматлит, Москва (2009).
2. *К. Танабе*, Катализаторы и каталитические процессы, Мир, Москва (1993).
3. *V. Milman, A. Perlov, K. Refson, S.J. Clark, J. Gavartin, B. Winkler*, J. Phys.: Condens. Matter **21**, 485404 (2009).
4. *С.А. Синякина, О.А. Горбань, Ю.О. Кулик, И.А. Даниленко, С.В. Горбань, Т.Е. Константинова*, Материалы III Международной школы «Физическое материаловедение. Наноматериалы технического и медицинского назначения», 333 (2007).
5. *С.А. Синякина, О.А. Горбань, Ю.О. Кулик, В.В. Бурховецкий, С.В. Горбань, В.А. Глазунова, Т.Е. Константинова*, Материалы 12-ой Международной конференции «Высокие давления–2012. Фундаментальные и прикладные аспекты», Украина, Крым, Судак, 23–27 сентября, 30 (2012).

6. L. Saviot, D. Machon, A. Mermet, D.B. Murray, S. Adichtchev, J. Margueritat, F. De-moisson, M. Ariane, M. de Lucas, J. Phys. Chem. **116**, 22043 (2012).
7. О.А. Горбань, С.А. Синякина, С.В. Горбань, И.А. Даниленко, Т.Е. Константинова, Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии **7**, 1195 (2009).
8. О.А. Горбань, С.А. Синякина, В.А. Глазунова, С.В. Горбань, Р.А. Яковлева, Е.Ю. Спирина, Ю.М. Данченко, Т.Е. Константинова, Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии **10**, 1001 (2012).
9. O.A. Gorban, S.A. Sinyakina, Yu.O. Kulik, T.A. Ryumshina, S.V. Gorban, I.A. Danilenko, T.E. Konstantinova, Functional Materials **17**, 438 (2010).
10. N.P. Pilipenko, T.E. Konstantinova, I.A. Danilenko, V.V. Tokiy, V.P. Saakjants, V.B. Primisler, Functional Materials **9**, 545 (2002).
11. H.E. Kissinger, J. Anal. Chem. **29**, 1702 (1957).
12. T. Kawamoto, S. Ochiai, H. Kagi, J. Chem. Phys. **120**, 5867 (2004).
13. Таблицы физических величин. Справочник, И.К. Кикоин (ред.), Атомиздат, Москва (1976).
14. P.W. Bridgman, Proc. Amer. Acad. Arts Sci. **47**, 441 (1912).
15. <http://www1.lsbu.ac.uk/water/phase.html>.
16. А.А. Галкин, А.П. Гетманский, Прессование металлов жидкостью, Донбасс, Донецк (1974).
17. M. Krisch, P. Loubeyre, G. Ruocco, F. Sette, A. Cunsolo, M. D'Astuto, R. LeToullec, M. Lorenzen, A. Mermet, G. Monaco, and R. Verbeni, Phys. Rev. Lett. **89**, 125502 (2002).
18. R. Podeszwa, V. Buch, Phys. Rev. Lett. **84**, 4570 (2000).
19. M. Forster, R. Raval, A. Hodgson, J. Carrasco, A. Michaelides, Phys. Rev. Lett. **106**, 046103 (2011).

S.A. Sinyakina, O.O. Gorban, T.E. Konstantinova

EFFECT OF HIGH HYDROSTATIC PRESSURE ON THE DEHYDRATION OF XEROGEL OF THE ZrO_2 -3 MOL% Y_2O_3 SYSTEM

Dehydration process of xerogels of the ZrO_2 -3 mol% Y_2O_3 system modified under conditions of high hydrostatic pressure (HHP) was tested by the DSC method. It is shown that dehydration of all investigated xerogels takes place in the temperature range of 50–300°C that indicates the presence of physically and chemically adsorbed water in the structures of xerogels. It is shown that the estimated activation energies of dehydration process of xerogels modified by HHP are higher those of unmodified system. This fact indicates an increase of the share of chemisorbed water in the xerogel structure. It is found that the value of activation energy of dehydration of modified xerogels depends nonmonotonically on the pressure applied to the xerogel with an extremum of 600 MPa. These data are consistent with previously detected by IR spectroscopy regularities of changes in the structure of the hydration shell of xerogels after exposure of HHP. Based on a comparison of the DSC and IR spectroscopy data, it is shown that the dependence of the activation energy of the dehydration process on the degree of connectivity of the aqueous component with the surface of xerogel nanoparticles is monotonic. Thus, in the case of an amorphous xerogel with sufficiently large amount of aqueous component

(25%), the aqueous component is sensitive to external impact and determines the behavior of the system under HHP when thermodynamic conditions are changed. The presence of an extremum at 600 MPa in the identified pressure dependencies of activation energy or structure of hydration shell is associated with different water states at certain thermodynamic conditions, according to the P - T diagram of water.

Keywords: dehydration process, high hydrostatic pressure, nanoparticles of zirconia, activation energy

Fig. 1. Xerogel modification pressure dependence of the activation energy

Fig. 2. Dependence of the activation energy on the degree of association of the water-component with the surface of xerogel nanoparticles under HHP P , MPa: 2 – 100, 3 – 300, 4 – 600, 5 – 800, 6 – 1000; 1 – original powder ($P = 0.1$ MPa)

Fig. 3. HHP dependence of the water density (●); ■ – ice phases realized under the pressure tested