

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

На правах рукописи

Пьяе Пьо

Гетерофазный синтез гидроксидов циркония

05.17.02. – технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:
доцент, кандидат химических наук
Жуков Александр Васильевич

Москва – 2020

СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|---|----|
| ВВЕДЕНИЕ..... | 5 |
| ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР..... | 10 |
| 1.1. Применение гидроксида и диоксида циркония..... | 10 |
| 1.2. Формы существования гидроксида циркония..... | 12 |
| 1.3 Методы получения гидроксида циркония..... | 14 |
| 1.3.1. Метод осаждения..... | 14 |
| 1.3.2. Золь-гель метод..... | 19 |
| 1.3.3. Гидротермальный метод..... | 22 |
| 1.3.4. Метод гетерофазного осаждения..... | 26 |
| 1.3.5. Гетерофазная конверсия..... | 30 |
| 1.4. Термозволюция гидроксида циркония..... | 37 |
| 1.4.1. Влияние условий синтеза гидроксида на его термозволюцию..... | 37 |
| 1.4.2. Влияние катионов в составе гидроксида циркония на его термозволюцию..... | 45 |
| 1.4.3. Механизм стабилизации метастабильного $t\text{-ZrO}_2$ | 49 |
| ГЛАВА 2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ..... | 51 |
| 2.1. Исходные вещества и реактивы..... | 51 |
| 2.1.1. Реактивы..... | 51 |
| 2.1.2. Соединения циркония..... | 52 |
| 2.2. Методики проведения экспериментов..... | 54 |
| 2.3. Приборы и аппараты..... | 56 |
| 2.4. Физические и физико-химические методы исследования образцов..... | 56 |
| 2.4.1. Микроскопия..... | 56 |
| 2.4.2. Фракционный состав..... | 56 |
| 2.4.3. Гранулометрический состав..... | 57 |
| 2.4.4. Рентгенофазовый анализ..... | 57 |
| 2.4.5. Дифференциально-термический анализ, совмещенный с масс-спектрометрией..... | 57 |
| 2.4.5. Удельная площадь поверхности..... | 58 |

| | |
|--|----|
| 2.5. Методики химического анализа | 59 |
| 2.5.1. Определение циркония | 59 |
| 2.5.2. Определение фторид-иона..... | 59 |
| 2.5.3. Определение хлорид-иона | 59 |
| 2.5.4. Определение щелочных элементов..... | 60 |
| ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ | 61 |
| ГЛАВА 3. ГЕТЕРОФАЗНАЯ КОНВЕРСИЯ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ ЦИРКОНИЯ В ГИДРОКСИД | 61 |
| 3.1. Характеристики фтороцирконатов щелочных элементов и аммония | 61 |
| 3.1.1. Фтороцирконаты калия..... | 61 |
| 3.1.2. Фтороцирконаты аммония..... | 64 |
| 3.1.3. Фтороцирконат цезия | 66 |
| 3.2. Влияние состава фтороцирконатов циркония на процесс гетерофазной конверсии и характеристики гидроксида | 67 |
| 3.2.1. Кинетические закономерности..... | 68 |
| 3.2.2. Фазовый состав продуктов конверсии..... | 70 |
| 3.2.3. Химический состав продуктов конверсии..... | 75 |
| 3.2.4. Морфология продуктов конверсии | 77 |
| 3.3. Влияние условий гетерофазной конверсии K_2ZrF_6 на синтез гидроксида циркония и его характеристики | 79 |
| 3.3.1. Влияние типа основания..... | 79 |
| 3.3.2. Влияние концентрации основания | 83 |
| 3.3.3. Влияние количества основания..... | 85 |
| 3.3.4. Влияние температуры..... | 87 |
| 3.3.5. Влияние размера кристаллов..... | 93 |
| 3.4. Предполагаемый механизм гетерофазной конверсии фтороцирконатов в гидроксид | 94 |
| ГЛАВА 4. ГЕТЕРОФАЗНАЯ КОНВЕРСИЯ ХЛОРСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ ЦИРКОНИЯ В ГИДРОКСИД | 97 |
| 4.1. Характеристики хлорсодержащих соединений циркония..... | 97 |

| | |
|---|-----|
| 4.2. Гетерофазная конверсия кристаллогидратов оксихлорида циркония | 99 |
| 4.3. Гетерофазная конверсия $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ | 102 |
| 4.3.1. Влияние природы, концентрации и количества основания..... | 102 |
| 4.3.2. Влияние температуры раствора основания | 107 |
| ГЛАВА 5. ТЕРМОЭВОЛЮЦИЯ ГИДРОКСИДА ЦИРКОНИЯ, СИНТЕЗИРОВАННОГО МЕТОДОМ ГЕТЕРОФАЗНОЙ КОНВЕРСИИ..... | 112 |
| 5.1. Гидроксид циркония, синтезированный из фторсодержащих соединений.... | 112 |
| 5.1.1. Влияние длительности гетерофазной конверсии фтороцирконатов аммония, калия цезия | 112 |
| 5.1.2. Влияние температуры раствора основания | 118 |
| 5.1.3. Влияние температуры термообработки | 121 |
| 5.2. Гидроксид циркония, синтезированный из $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ | 123 |
| 5.2.1. Влияние условий гетерофазной конверсии | 123 |
| 5.2.3. Влияние температуры термообработки гидроксида | 130 |
| ВЫВОДЫ..... | 135 |
| СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ СОКРАЩЕНИЙ..... | 137 |
| СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ | 138 |

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Гидроксид циркония является прекурсором наноструктурированных оксидов циркония (в том числе низкотемпературного метастабильного тетрагонального ZrO_2), используемых в производстве катализаторов и их носителей, люминофоров, керамики и т.п. Несмотря на многообразие областей применения материалов на основе диоксида циркония порошки должны обладать определенными характеристиками, в частности, высокой удельной поверхностью, заданным фазовым составом, морфологией и др.

Наиболее часто гидроксид циркония получают осаждением из водных растворов солей растворами оснований, при этом образуются гелеобразные, сильно гидратированные, а потому плохо фильтрующиеся и отмывающиеся от примесей осадки. Различия в природе и концентрации реагентов, условиях осаждения приводят к невоспроизводимости состава гидроксида и получаемого из него оксида.

Поэтому в промышленной практике вместо осаждения гидроксида циркония из растворов гексафтороцирконата калия (полупродукт переработки циркона, используется при переходе от кристаллизационного варианта технологии разделения циркония и гафния к экстракционному) на ОАО «ЧМЗ» применен метод гетерофазной конверсии (ГК), основанный на обработке твердой соли циркония раствором основания, что позволяет получать маловодный гидроксид с высоким содержанием циркония. Такой гидроксид медленнее стареет, дольше сохраняет способность растворяться в кислотах, обладает ионообменными свойствами.

Гетерофазная конверсия является эффективным методом синтеза гидроксида циркония и из другого, широко используемого на практике соединения циркония – оксихлорида циркония (ОХЦ), истинный состав которого отвечает формуле $[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}] \cdot Cl_8 \cdot 12H_2O$ или сокращенно $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$. Наряду с октагидратом

при его хранении и термообработке образуются кристаллогидраты с меньшим количеством воды.

Несмотря на очевидные достоинства метода, информация о кинетических закономерностях процесса конверсии фтор- и хлорсодержащих соединений циркония, в частности, фтороцирконатов щелочных элементов и аммония, отсутствует.

Цель работы:

с применением физических и физико-химических методов исследования установить влияние условий гетерофазной конверсии фтор- и хлорсодержащих соединений циркония, важных для технологии разделения и очистки циркония от примесей, на степень их конверсии в кристаллоподобный гидроксид циркония, его характеристики (состав, морфология, удельная поверхность и др.) и термоэволюцию в ZrO_2 .

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- синтезировать фтор- и хлорсодержащие соединения циркония заданного состава и морфологии;
- установить влияние состава галогенсодержащего прекурсора, природы, концентрации и температуры основания, соотношения реагентов на степень конверсии соединений циркония в гидроксид;
- определить химический и фазовый состав синтезированных гидроксидов циркония;
- изучить термоэволюцию рентгеноаморфного гидроксида при разной температуре;
- изучить продукты гетерофазной конверсии и продукты их термообработки физико-химическими методами (рентгенофазовый анализ, сканирующая электронная сканирующая микроскопия, дифференциально-термический анализ и др.);
- установить режимы гетерофазной конверсии, обеспечивающих синтез кристаллоподобного наноструктурированного гидроксида циркония (γ - или δ -формы), термообработка которого приводит к получению метастабильного $t-ZrO_2$.

Научная новизна работы:

1. Изучено влияние условий гетерофазной конверсии фтор- и хлорсодержащих соединений циркония на синтез гидроксида циркония, а также температуры термообработки на фазовый состав и характеристики продуктов термоэволюции. Показано, что фазовый состав оксида циркония определяется главным образом температурой процесса ГК и температурой термообработки гидроксида.

2. Впервые исследовано влияние состава фтороцирконата на его гетерофазную конверсию в кристаллоподобный гидроксид циркония. Установлено, что в сопоставимых условиях степень конверсии в гидроксид циркония зависит от ионного радиуса катиона фтороцирконата и увеличивается в ряду $K^+ < NH_4^+ < Cs^+$. Синтезированный из гексафтороцирконатов гидроксид близок по составу к δ -форме ($ZrO_{1,5}(OH)$), а из гептафтороцирконатов является смесью γ - ($ZrO(OH)_2$) и δ -формы. Показано наследование кристаллоподобным гидроксидом морфологии кристаллов прекурсоров.

3. Изучено влияние природы, концентрации, температуры основания, а также соотношения реагентов на кинетику гетерофазной конверсии K_2ZrF_6 в гидроксид циркония. Показано, что процесс ГК протекает в диффузионной области. Рассчитаны константы скорости по уравнению Журавлева-Лесохина-Темпельмана, изменяющиеся в пределах от $1,3 \cdot 10^{-3}$ до $4,3 \cdot 10^{-1}$ мин⁻¹ в зависимости от условий проведения ГК, и энергия активации процесса (50,1 кДж/моль).

4. Изучено влияние концентрации, количества и температуры раствора основания (аммиак, NaOH, KOH) на процесс гетерофазной конверсии кристаллогидратов оксихлорида циркония разного состава в гидроксид циркония, а также на его состав и характеристики. Установлено, что переход гидроксида циркония из гелеобразного в кристаллоподобное состояние происходит в интервале концентраций основания 0,4-0,6 моль/л, при этом состав гидроксида меняется с α - ($Zr(OH)_4$) на β -форму ($ZrO_{0,5}(OH)_3$), а в более концентрированных растворах – на γ -форму.

Положения, выносимые на защиту:

- влияние состава фтор- и хлорсодержащих соединений циркония на процесс гетерофазной конверсии и характеристики продуктов конверсии;

- влияние природы основания, его концентрации, количества, температуры, а также размеров кристаллов на степень конверсии K_2ZrF_6 в кристаллоподобный гидроксид циркония и характеристики продуктов;

- влияние природы, концентрации, температуры и количества основания на степень конверсии $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ в кристаллоподобный гидроксид циркония и характеристики продуктов;

- влияние условий синтеза кристаллоподобного гидроксида циркония из фтор- и хлорсодержащих соединений циркония методом гетерофазной конверсии и температуры термообработки на его термоэволюцию в диоксид циркония.

Практическая значимость.

Установлены режимы проведения гетерофазной конверсии фтор- и хлорсодержащих соединений циркония, важных для технологии разделения и очистки циркония от примесей, обеспечивающие получение кристаллоподобного наноструктурированного гидроксида циркония заданного состава с удельной поверхностью 170-250 м²/г, термообработка которого при температуре $\leq 700^\circ\text{C}$ приводит к получению монофазного метастабильного $t\text{-ZrO}_2$ с размером кристаллитов менее 20 нм. Полученные результаты могут быть использованы в технологии циркония при создании новых и совершенствовании существующих технологических схем получения гидроксида и диоксида циркония, используемых для создания керамических материалов, сорбентов, катализаторов или носители катализаторов, и других функциональных материалов.

Апробация работы. Результаты работы доложены и обсуждены на следующих конференциях: Научно-практическая конференция и школа молодых ученых и студентов, посвященная 80-летию со дня рождения академика В.А. Легасова (Москва, 2016); IX Международная научная конференция «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы будущего» (Иваново, 2016); XII-XV Международный конгресс молодых ученых по химии и химической технологии «УСChT-МКХТ» (Москва, 2016, 2017, 2019); Международная научно-

техническая конференция молодых ученых «Инновационные материалы и технологии-2020» (Минск, 2020); XXIII Всероссийская конференция молодых ученых – химиков (Нижний Новгород, 2020); XIV Международный конкурс научных работ PTScience (Москва, 2020) и XXI Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2020).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 12 научных работ, в том числе в изданиях, рекомендованных ВАК – 3 (из них 3 в изданиях, индексируемых Scopus, Web of Science и Chemical Abstracts), в прочих печатных изданиях – 4, в сборниках тезисов докладов научных конференций – 5.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и списка цитируемой литературы. Диссертация изложена на 145 страницах, содержит 12 таблиц, 113 рисунков. Список литературы включает 82 наименований.

Обоснованность научных положений и выводов и достоверность полученных данных базируется на применении комплекса современных методов исследования (дифференциальный термический анализ, масс-спектрометрия, рентгенофазовый анализ, лазерная гранулометрия, оптическая микроскопия, электронная микроскопия), результаты которых подтверждают и взаимно дополняют друг друга, а также согласованностью полученных результатов с результатами других авторов.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Применение гидроксида и диоксида циркония

Гидроксид циркония служит исходным соединением для получения наноструктурированного оксида циркония и материалов на его основе, которые широко используются в производстве технической керамики, электроники, люминофоров, носителей катализаторов и др. [1-7].

Гидроксид циркония обладает высокой способностью удалять химически активные газы посредством реакций с участием поверхностных гидроксильных групп, его можно использовать в качестве сорбента для очистки воздуха от ряда газов (Cl_2 , COCl_2 , HCl , SO_2) [8-10].

Материалы на основе гидроксида циркония используются в качестве адсорбентов для удаления фторид-иона и токсичных ионов из промышленных стоков и систем питьевой воды [11-18].

Благодаря таким свойствам, как повышенная вязкость разрушения, высокая механическая прочность, радиационная и коррозионная стойкость, твердость, огнеупорность, удовлетворительная электропроводность и низкая теплопроводность при высоких температурах, диоксид циркония и композиты на его основе используются для иммобилизации радиоактивных отходов, изготовления пьезоэлектрической керамики, конструкционной керамики, антикоррозионных и термобарьерных покрытий, огнеупоров, селективных каталитических материалов и подложек, в кислородных датчиках и высокотемпературных топливных элементах (высокая ионная проводимость) [19-21].

Диоксид циркония, обладая как кислотными, так и основными свойствами, применяется в качестве катализатора и носителя катализаторов. Кислотные катализаторы на основе диоксида циркония могут катализировать реакции

изомеризации алканов, алкенов, эпоксидов и ароматических соединений. Диоксид циркония используется в качестве фотокатализатора [22], поскольку стабилен при пониженном давлении (10^{-5} торр), в восстановительной атмосфере и при фотооблучении [23,24]. В частности, катализатор Rh/ZrO₂ проявляет наибольшую активность при гидрировании CO и CO₂ по сравнению с другими катализаторами (Rh/Al₂O₃, Rh/SiO₂) [25].

Свойства устройств на основе диоксида циркония сильно зависят от фазового состава и размера кристаллитов. Известно, что чистый ZrO₂ имеет три полиморфных модификации: кубическую (c-ZrO₂), тетрагональную (t-ZrO₂) и моноклинную (m-ZrO₂). Стабильная при комнатной температуре форма представляет собой моноклинную фазу, которая превращается при 1170°C в тетрагональную фазу, а при 2370°C в кубическую [26]. Метастабильная при комнатной температуре тетрагональная фаза при термической обработке превращается в термодинамически стабильную моноклинную фазу.

Природа кристаллической фазы диоксида циркония влияет на ее структурные, текстурные и каталитические свойства. Диоксид циркония, стабилизированный в виде тетрагональных поликристаллов, обладает механической прочностью, высокой твердостью и гладкостью поверхности, ударной вязкостью и износостойкостью. Тетрагональная фаза диоксида циркония и сульфатированного диоксида циркония является каталитически активной для многих реакций. Например, тетрагональная фаза диоксида циркония в Pt/WO₃-ZrO₂ дает более высокую активность для изомеризации н-бутана и снижает металлическую активность Pt. Известно, что тетрагональная фаза сульфатированного диоксида циркония обладает более высокой каталитической активностью для изомеризации н-бутана и алкилирования изобутена по сравнению с другими фазами ZrO₂ [27].

Для того чтобы получить керамику с повышенной прочностью важно оптимизировать стабильность метастабильного t-ZrO₂, которая зависит от многих факторов. Так, например, наличие примесей SO₄²⁻ или Cr(III) значительно

Известна также δ -форма гидроксида циркония [31]. Она образуется при нагревании гидроксида до температуры 200-250°C и частично сохраняется при нагревании примерно до 400-450°C. Дальнейшее нагревание при температуре около 450°C приводит к кристаллизации аморфного ZrO_2 . Состав δ -формы может быть выражен как $[ZrO_{1,5}(OH)]_n$ (рис. 1.2):

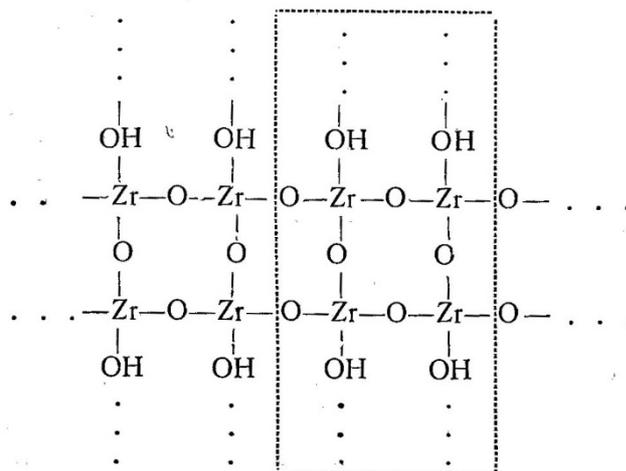


Рисунок 1.2— δ -форма гидроксида циркония [31]

При осаждении гидроксида тетрамерные циклы связываются между собой концевыми OH-группами. Структура гидроксида в процессе старения претерпевает изменения: α -форма с гидроксильными мостиками переходит сначала в β -форму с двумя оксомостиками и затем в γ -форму с четырьмя оксомостиками. Таким образом, превращения стехиометрических форм гидроксида, осажденного из ОХЦ в процессе старения, можно представить, как переход: $Zr(OH)_4$ (α -форма) $\rightarrow ZrO_{0,5}(OH)_3$ (β -форма) $\rightarrow ZrO(OH)_2$ (γ -форма) $\rightarrow ZrO_{1,5}(OH)$ (δ -форма).

Поведение гидроксида α -, β -, γ -форм в концентрированных растворах минеральных кислот различно. Свежеосажденный гидроксид циркония легко и быстро растворяется в кислотах, тогда как состаренный гидроксид растворяется значительно медленнее.

Часто формулу свежеосажденного гидроксида циркония $(Zr(OH)_4 \cdot nH_2O)$ представляют как гидратированный диоксид циркония $(ZrO_2 \cdot nH_2O)$, что не совсем верно, поскольку они имеют разные структуры с различным характером связей [32].

Поскольку разные формы гидроксида циркония имеют различный химический состав, то в дальнейшем в тексте настоящей диссертации под термином «гидроксиды циркония» будут упоминаться образцы гидроксида циркония, содержащего разные формы.

1.3 Методы получения гидроксида циркония

Согласно [33], все известные методы получения гидроксида и диоксида циркония можно выделить в две группы:

1. жидкофазные: осаждение (совместное осаждение; гомогенное осаждение); золь-гель технология (контролируемый гидролиз алкоголятов); эмульсионная полимеризация; гидротермальный метод; гетерофазные методы;

2. газофазные: высокоскоростное затвердевание расплава; гидролиз в паровой фазе (распылительный пиролиз); плазмохимический метод; лазерный метод; криохимический метод.

1.3.1. Метод осаждения

Наиболее простым и распространенным способом получения гидроксида циркония (ГЦ) является осаждение из растворов солей растворами оснований. В зависимости от условий процесса (порядок, скорость приливания растворов, величина рН, концентрация прекурсора, температура растворов и пр.) возможно получение как крупнокристаллических, так и аморфных мелкодисперсных осадков, при термообработке которых наследование структуры гидроксида приводит к образованию диоксида циркония с разным фазовым составом.

Авторами [34] изучено влияние концентрации аммиака, NaOH и фтороцирконата калия на состав основных солей, образующихся в системах

$K_2ZrF_6-NH_3-H_2O$ и $K_2ZrF_6-NaOH-H_2O$. О составе основных солей судили по результатам измерений кажущегося объема осадков. При малой растворимости образующегося в системе соединения осадок имел максимальный объем при соотношении компонентов, соответствующем его составу. Осадки основных солей были более объемны, чем осадки гидроксида. Наряду с измерением объема осадков определяли степень осаждения циркония (по остаточному количеству в растворе).

Было установлено [34], что максимальный объем осадка наблюдается при мольном отношении основания к фтороцирконату равном двум. Исследование влияния соотношения реагентов показало, что при добавлении аммиака или гидроксида натрия в меньшем количестве, чем это требуется по стехиометрии на образование $Zr(OH)_4$, происходит практически полное осаждение циркония из раствора. В осадках помимо циркония содержались калий и фтор, что подтвердило осаждение циркония в виде основных солей.

Состав образующейся основной соли циркония также зависит от концентрации K_2ZrF_6 в растворе и количестве аммиака или $NaOH$ в системе. Из растворов фтороцирконата калия с концентрацией 10-20 г/л при мольном отношении основания к K_2ZrF_6 от 0,5 до 2 образуются осадки состава $Zr(OH)_2F_2 \cdot nKF \cdot mH_2O$, где n может изменяться от 0,5 до 1. Увеличение количества аммиака или $NaOH$ от 3 до 5 моль на моль фтороцирконата калия приводит к осаждению гидроксида циркония (в системе с $NaOH$) или к образованию основных солей переменного состава (в системе с аммиаком). Основные соли переменного состава неустойчивы и при длительной промывке водой гидролизуются до гидроксида циркония. При осаждении циркония из растворов фтороцирконата калия с концентрацией 20 г/л образуются осадки, содержащие большее количество фтора и калия, чем осадки, полученные из растворов, содержащих 1 г/л K_2ZrF_6 .

Степень осаждения циркония из раствора зависит от концентрации фтороцирконата калия. Из более концентрированных растворов цирконий практически полностью осаждается при введении двух молей основания на моль фтороцирконата, а из разбавленных растворов для полного осаждения циркония необходимо три и более молей основания.

Проведено измерение pH раствора при титровании фтороцирконата калия раствором NaOH. К 25 мл раствора K_2ZrF_6 прибавляли отмеренное количество раствора NaOH (1 г/л). После отделения осадка в маточном растворе определяли концентрацию ионов H^+ на pH-метре.

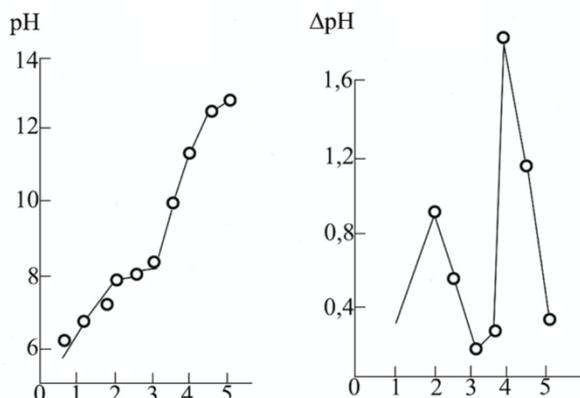


Рисунок 1.3 – Изменение pH растворов в системе $K_2ZrF_6 - NaOH - H_2O$ от молярного соотношения $NaOH / K_2ZrF_6$ в интегральной (слева) и дифференциальной (справа) форме [34]

По результатам изменения pH маточных растворов установлено, что в системе $K_2ZrF_6 - NaOH - H_2O$ образуется основная соль состава $K_nZr(OH)_2F_{(2+n)} \cdot mH_2O$.

Измерение pH растворов в изучаемых системах показало, что основные соли циркония образуются и остаются устойчивыми в интервале pH от 5 до 9, при увеличении pH свыше 10 основные соли разрушаются с образованием гидроксида циркония (рис. 1.3) [34].

Известно, что при осаждении гидроксидов металлов осадок не является их механической смесью, поскольку обладает свойствами, не характерными для отдельных гидроксидов. В момент осаждения гидроксиды металлов могут взаимодействовать, образуя «предструктуру» будущего неорганического материала в виде рентгеноаморфного гидроксокомплекса, которая легко превращается в конечный продукт при более низкой температуре и меньшей продолжительности термообработки [35].

В работе [36] гидроксид циркония получали методом осаждения. В водный раствор (0,353 н), полученный растворением порошка $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ в HCl добавляли $CaCO_3$, перемешивали и по каплям вводили в раствор аммиака (5 н). Полученный осадок промывали, сушили при $80^\circ C$ в течение 1 дня, измельчали в агатовой ступке и прокаливали при $1000^\circ C$. Эндотермический пик ДТА около $96^\circ C$ сопровождался потерей массы образца около 35% (испарение H_2O). При $475^\circ C$ наблюдался экзотермический пик, связанный с кристаллизацией аморфной фазы (рис. 1.4).

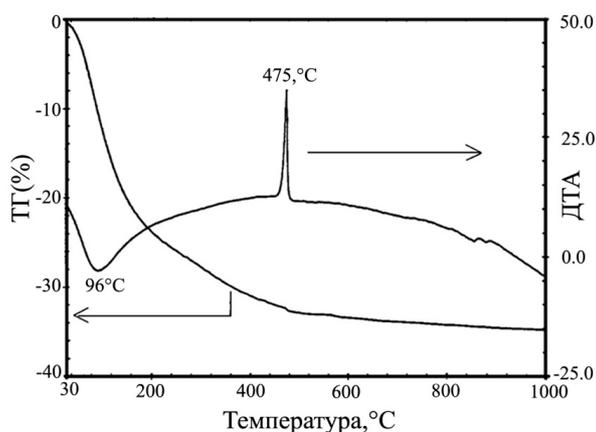


Рисунок 1.4 – Кривые ТГ-ДТА образца гидроксида циркония, полученного методом совместного осаждения [36]

В работе [37] метод осаждения использовали для получения гидроксида циркония в качестве адсорбента дефторирования питьевой воды. Было изучено влияния условий осаждения гидроксида на его адсорбционную способность. Синтезированный в оптимальных условиях гидроксид циркония (длительность осаждения 10 ч, рН 7, сушка 72 ч при $100^\circ C$) состоял из частиц диаметром 20-30 мкм. По данным РФА и ТГ/ДТА аморфная фаза превращалась в тетрагональную фазу при $600^\circ C$. Образцы имели удельную площадь поверхности $138,4 \text{ м}^2/\text{г}$ [36].

В работе [38] гидроксид циркония получали осаждением 5%-ным раствором аммиака из 98%-ного раствора оксихлорида циркония при рН 10,5. Полученный осадок фильтровали, сушили в сушильном шкафу при $100^\circ C$ и прокаливали в печи при $500^\circ C$ в течение 1 час. По данным ДТА высушенного гидроксида циркония при

445°C наблюдался резкий экзотермический пик, связанный с кристаллизацией ZrO_2 (рис. 1.5).

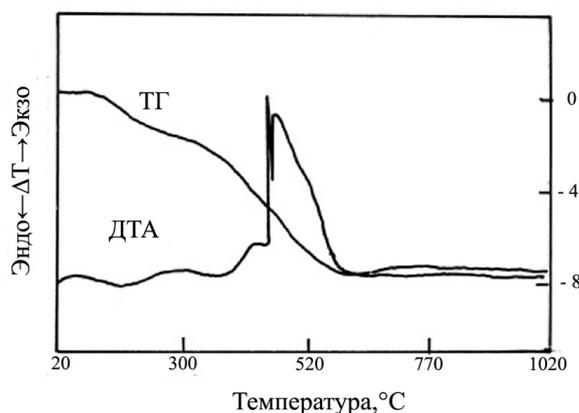


Рисунок 1.5 – Кривые ДТА гидроксида циркония, полученного осаждением аммиаком из раствора оксихлорида циркония при pH 10,5 [38]

В работе [39] гидроксид циркония получен осаждением 1M NaOH из раствора 0,5M $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$. Полученные осадки после промывки, фильтрования и высушивания исследованы методом ДТА. Установлено, что гидроксид циркония при 150°C дегидратируется и при температуре 430°C происходит кристаллизация тетрагонального ZrO_2 . При повышении температуры до 880°C происходит переход тетрагональной фазы ZrO_2 в моноклинную.

В работе [40] оксихлорид циркония растворяли в 0,5M растворе HCl и к раствору при постоянном перемешивании (комнатная температура) по каплям добавляли 6M раствор аммиака. После фильтрования и промывки дистиллированной водой до полного удаления ионов Cl^- осадок сушили в сушильном шкафу при 50°C до достижения постоянной массы. Полученный $ZrO_2 \cdot nH_2O$ использовали в качестве адсорбента для удаления фосфатов из водного раствора. Адсорбция фосфата имеет тенденцию к увеличению с уменьшением pH и адсорбционная емкость увеличилась с 61 до 66 мг/г при повышении температуры с 25 до 65°C. Термодинамические параметры указывают на самопроизвольный эндотермический характер процесса адсорбции фосфата на гидратированном оксиде циркония. Эффективная десорбция фосфата может быть достигнута при промывке водным раствором с pH 12.

1.3.2. Золь-гель метод

Появление золь-гель метода связано с необходимостью синтеза мелкодисперсных неагломерированных порошков с равномерным распределением добавки. Впервые он упоминается Короси [41], занимавшегося соосаждением алюмината и силиката натрия. «Золь-гель метод» основан на гидролизе и конденсации молекулярных прекурсоров, таких как алкоксиды металлов или гидроксिलированные ионы металлов в водных растворах [42]. Он включает образование коллоидного раствора – золя с последующим превращением золя в полутвердый гель при удалении растворителя. Для получения конечного продукта необходимо нагреть дегидратированный гель при соответствующей температуре.

Метод не требует сложного оборудования, позволяет получать нанопорошки как простых, так и сложных оксидов, а также пленки, волокна нанометровой толщины, высокопористые твердые вещества.

Золь-гель метод может быть двух принципиально разных видов: 1) получение «химического геля» (гидролиз и поликонденсация алкооксидов); 2) получение «физического геля» (гелирование неорганических зольей). Исходными материалами варианта «химического геля» являются алкоксиды металлов или неметаллов для приготовления гомогенного спиртового раствора, из которого методами гидролиза и поликонденсации получают гомогенный некристаллический гель, а после термической обработки – ксерогель.

В варианте «физического геля» готовят гомогенный водный раствор солей металлов. Из него методом гидролиза получают аква-, гидроксо- и оксокомплексы, которые переводят в гомогенный коллоидный золь, из которого получают некристаллический гель и ксерогель.

В работе [22] в 70%-ный раствор н-пропоксида циркония ($C_{12}H_{28}O_4Zr$) в пропанол (0,025M) по каплям добавляли раствор аммиака при постоянном перемешивании до pH 10-10,5. Полученный гель сушили в течение 12 ч при атмосферном давлении в сушильном шкафу при 110°C, а также при 70°C под

вакуумом (50 мБар). Образцы обозначены как Z-SG-O и Z-SG-V соответственно. На рис. 1.6 приведены ИК-Фурье спектры образцов гидроксида циркония после его термообработки при 400°C. В полученных образцах присутствуют интенсивные полосы поглощения в области Zr-O-Zr (490-501 см⁻¹), а также полосы около 3400 и 1630 см⁻¹, относящиеся к валентным и деформационным колебаниям воды.

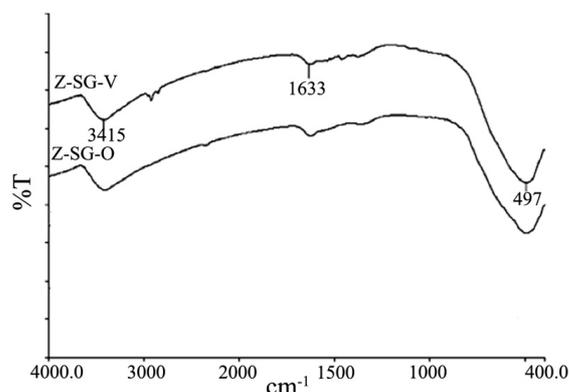
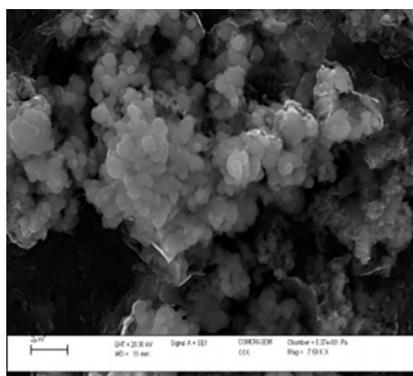


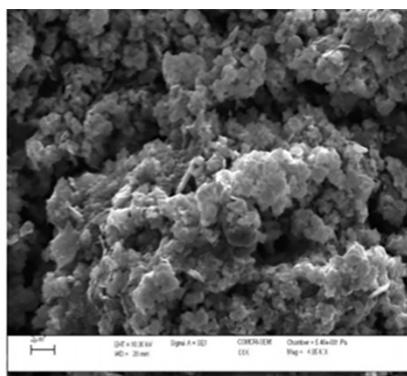
Рисунок 1.6 – ИК-Фурье спектры образцов гидроксида циркония после сушки в разных условиях и термообработки при 400°C [22]

Образцы высушенные как в сушильном шкафу, так и под вакуумом, представлены частицами сферической формы (11-12 нм) (рис. 1.7, а и б) (11-13 нм и 20-21 нм) [22].

В работе [43] гидроксид циркония получен золь-гель методом с применением ультразвука. Раствор оксихлорида циркония по каплям вводили в раствор аммиака до pH 8,9-9,0.



а



б

Рисунок 1.7 – Микрофотографии образцов гидроксида циркония а) высушенных в сушильном шкафу (Z-SG-O) и б) под вакуумом (Z-SG-V) [22]

Полученную смесь непрерывно перемешивали в течение 90 мин, выдерживали в течение 12 ч до образования коллоида, который промывали водой и этиловым спиртом и сушили при 80°C в течение 2 ч. На стадиях гелирования и промывки применяли ультразвуковое поле, генерируемое генератором с частотным диапазоном 20-25 кГц и регулируемым диапазоном выходной мощности 20-900 Вт. Несмотря на то, что использование ультразвука на обеих стадиях (6 циклов по 520 Вт и 2 цикла по 600 Вт, соответственно) позволило уменьшить размер частиц до 10,3 нм, авторы [43] сделали вывод о нецелесообразности применения ультразвуковой обработки, поскольку на стадии промывки ультразвуковая обработка способствовала агломерации.

В работе [44] $Zr(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$ растворяли в воде, подкисленной (pH 4,5) азотной кислотой до образования прозрачного раствора (1). Раствор (2) готовили растворением органического реагента (сахароза, $C_6H_{12}O_6$) в воде в соотношении вода:органический прекурсор:10:1÷15:1. Затем раствор (1) по каплям добавляли в раствор (2) при постоянном перемешивании в течение 5 ч. Полученный раствор медленно высушивали при 90-100°C в течение 1-2 ч до образования из прозрачного раствора золя и геля. Гель подвергали термообработке при 900 и 1000°C.

По данным ТГ и ДТГ образцов ZrO_2 в интервале 100 и 200°C наблюдается уменьшение массы на 5%, связанное с удалением остатков воды (рис. 1.8). В интервале 200 и 550°C происходит снижение массы на 52%, что обусловлено разложением и испарением органических компонентов. Уменьшение массы продолжается вплоть до 950°C (общая потеря составляет 77% от начальной массы) [44].

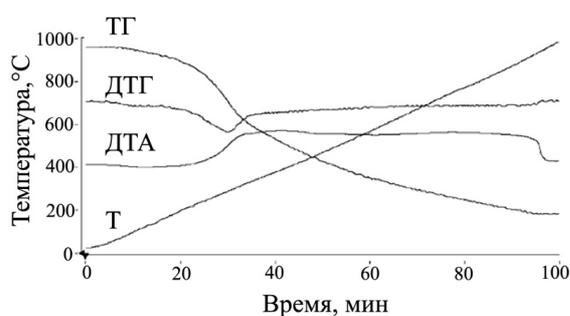


Рисунок 1.8 – Результаты ДТА синтезированного золь-гель методом гидроксида циркония [44]

Оптимальными условиями проведения золь-гель метода, по мнению авторов [29], являются:

- концентрация циркония менее 20 г/л;
- введение раствора, содержащего цирконий в осадитель (аммиак, органический реагент), должно проводиться по каплям при постоянном перемешивании;
- процесс гелирования осуществляется при постоянном перемешивании не менее 4 ч при температуре $\sim 90^{\circ}\text{C}$;
- синтез стабилизированного диоксида циркония при температуре 700-1000 $^{\circ}\text{C}$.

1.3.3. Гидротермальный метод

В последние годы для получения нанокристаллических гидроксида и оксида широко применяют гидротермальный метод, который позволяет управлять морфологией продукта за счет варьирования параметров проведения процесса (температура, концентрация раствора, продолжительность процесса и др.).

Гидротермальный метод используют, как правило, для трёхкомпонентных систем $A-B-H_2O$, где A – получаемое соединение, B – хорошо растворимое в воде соединение (минерализатор). Часто минерализатор называют растворителем, хотя растворителем является раствор минерализатора в воде. Минерализатор B вводят в систему $A-H_2O$ для увеличения растворимости малорастворимого компонента A . Гидротермальный синтез основан на использовании зависимости равновесной концентрации получаемого соединения C_A в растворе от термодинамических параметров, определяющих состояние системы: температуры T , давления P , концентрации минерализатора C_B .

Для получения нанопорошков обычно используют либо реакции высокотемпературного гидролиза различных соединений непосредственно в

автоклаве, либо гидротермальную обработку продуктов реакций при комнатной температуре (резкое увеличение скорости кристаллизации аморфной фазы в гидротермальных условиях). В первом случае в автоклав загружают водный раствор солей-прекурсоров, во втором – суспензию продуктов реакции, проведённой при обычных условиях.

При нагревании раствора или суспензии при повышенной температуре (обычно до 300°C) и давлении (около 100МПа) в системе протекают химические реакции, приводящие к образованию продукта реакции – простого или сложного оксида.

В работе [45] 15 мл раствора 0,42М $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ добавляли к 300 мл деионизированной воды в стеклянном стакане и быстро при постоянном перемешивании вводили в раствор концентрированный водный раствор аммиака до рН 4,5. Полученный осадок выдерживали в маточном растворе в течение дня. После фильтрования осадок несколько раз промывали разбавленным раствором аммиака и горячей деионизированной водой (80°C) до полного отсутствия хлорид-ионов, а затем сушили при 90°C в течение 30 ч.

По данным ДТА в образцах наблюдается два эндотермических и один экзотермический пик (рис. 1.9). Первый эндотермический пик при 138°C (потеря 10,5% от исходной массы) связан с потерей образцом физически адсорбированной воды. Второй эндотермический процесс завершается при температуре около 244°C (потеря 6,1% от исходной массы). После дегидратации гидроксид циркония постепенно разлагается на аморфный диоксид циркония вследствие дегидроксилирования.

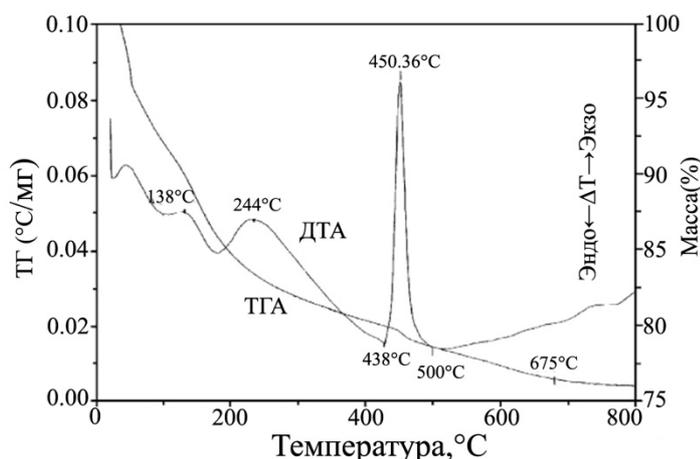


Рисунок 1.9 – Типичная дериватограмма гидроксида циркония [45]

Экзотермический эффект около 450°C , сопровождающийся небольшим уменьшением массы (примерно на 1,4%), указывает на быстрое удаление остаточных гидроксильных групп, в результате чего аморфный диоксид циркония кристаллизуется в моноклинный диоксид циркония. Потеря массы завершается при 675°C (24% от исходной массы образца гидроксида циркония) [45].

В работе [46] для осаждения гидроксида циркония использовали водный раствор оксихлорида циркония (0,44 моль/л), водный раствор аммиака (1:3) и раствор 4М NaOH. Полученные осадки промывали дистиллированной водой и подвергали гидротермальной обработке при температуре 250°C от 1 до 326 ч.

На микрофотографиях (рис. 1.10, а-д) показана морфология образцов гидроксида циркония. Можно видеть, что исходный гидроксид циркония был аморфным (рис. 1.10, а). Образцы на рис. 1.10, б и в представлены тетрагональной (меньшие размеры кристаллитов) и моноклинной (большие размеры кристаллитов) фазами ZrO_2 . При более продолжительном времени гидротермальной обработки частицы укрупняются (рис. 1.10, г) и через 90 мин они почти полностью переходят в монокристаллы (рис. 1.10, д).

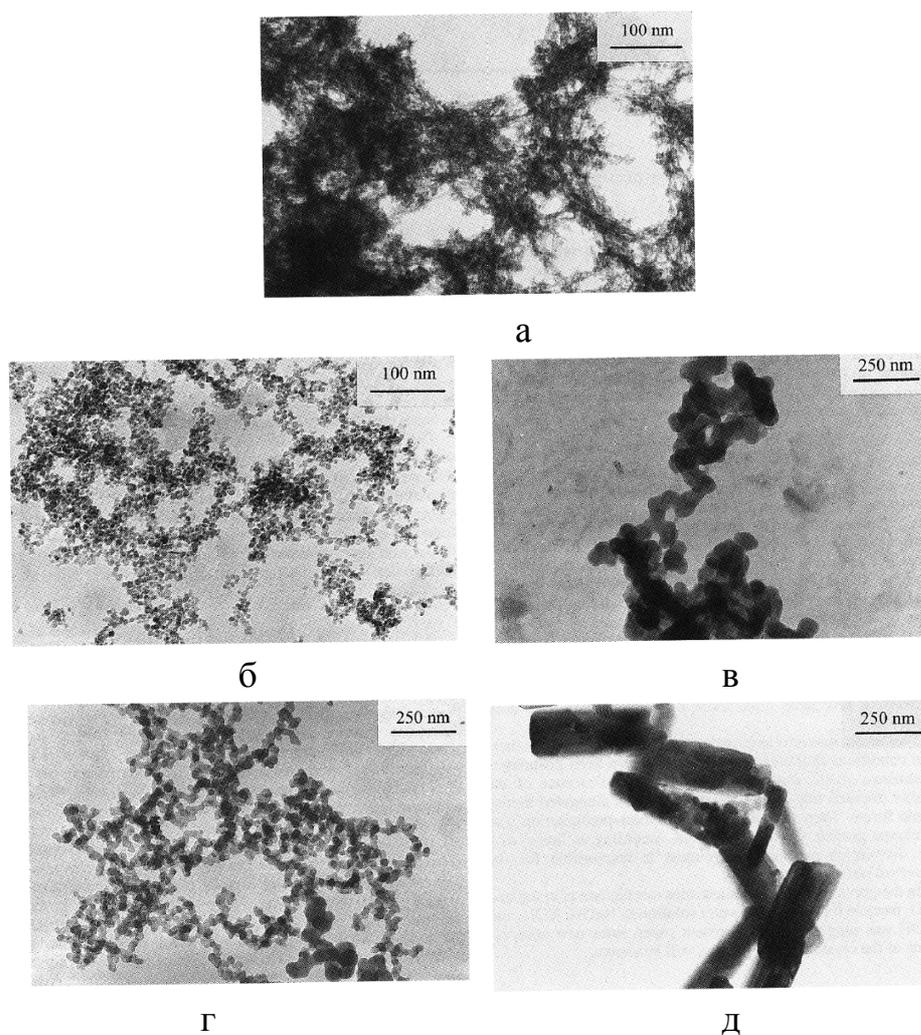


Рисунок 1.10 – Микрофотографии образцов: аморфный гидроксид циркония (а); диоксид циркония, синтезированный гидротермальным методом в 4М растворе NaOH в течение 60 мин (б, в); 75 мин (г) и 90 мин (д) [46]

Изменения морфологии оксида циркония в гидротермальном процессе в чистой воде протекают значительно медленнее (рис. 1.11, а-в). Между формой частиц в порошке, выдержанном в течение 1 часа в чистой воде (рис. 1.11, а) и в растворе NaOH (рис. 1.10, б) практически нет различий, но в образцах после обработки в NaOH наблюдается более высокое содержание моноклинной фазы. Микрофотография порошка диоксида циркония, кристаллизовавшегося в чистой воде в течение 12 ч свидетельствует о значительном росте частиц (рис. 1.11, б) и образовании отдельных крупных кристаллов после 326 ч выдержки (рис. 1.11, в).

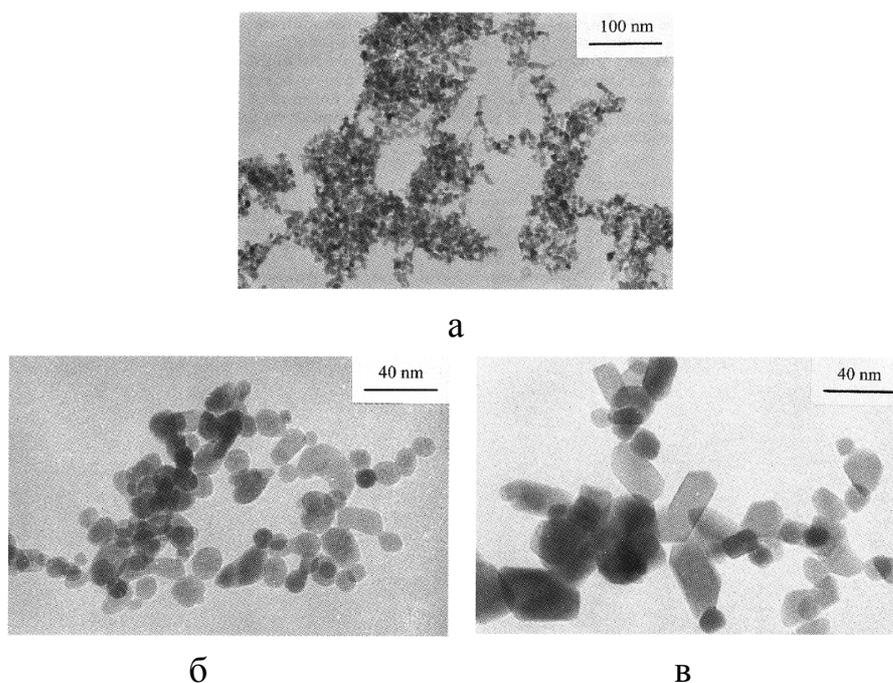


Рисунок 1.11 – Микрофотографии образцов диоксида циркония, синтезированного гидротермальным методом в воде в течение разного времени:
60 мин (а);
12 ч (б) и 326 ч (в) [46]

Таким образом, морфология и размеры кристаллов изменяются со временем процесса, проводимого как в воде, так и в водном растворе NaOH, но скорость этих изменений значительно выше в растворе NaOH.

1.3.4. Метод гетерофазного осаждения

Метод гетерофазного осаждения предполагает диспергирование высококонцентрированных растворов солей в осадитель, что позволяет равномерно распределить компоненты, повысить скорость фильтрования осадков и снизить их влажность [47]. Следует отметить, что как метод получения гидроксида циркония он в литературе практически не обсуждается. В доступных источниках обнаружены лишь публикации, посвященные его применению для синтеза смешанных гидроксидов циркония–иттрия [47].

Наиболее близким к этому методу по технике исполнения является метод осаждения, в котором раствор прекурсора подают через небольшой капилляр, что позволяет получить узкое распределение частиц по размерам в осаждаемом соединении. Однако этот вариант является весьма продолжительным по времени и трудно масштабируемым [48].

В [47] упоминается о получении гидроксида циркония и смешанных гидроксидов циркония, алюминия, иттрия, скандия и др. путем распыления высококонцентрированных растворов солей их хлоридов, нагретых до 100-110°C, в концентрированный раствор аммиака. Полученные гидроксиды представляли собой сфероподобные агрегаты размером < 1 мкм, порошки хорошо фильтровались и не агрегировались при хранении и сушке, легко измельчались.

В работе [49] изучено влияние природы соли циркония, применяемой для синтеза гидроксида, методом распыления горячих (~100°C) высоконцентрированных растворов в раствор 25%-го аммиака, взятого в 2-х кратном избытке. В качестве солей циркония использовали оксихлорид, тетрахлорид (ТХЦ) и оксинитрат циркония (ОНЦ). Последнее соединение оказалось наименее подходящей солью для синтеза ГЦ, поскольку получаемый из него гидроксид был представлен неравноплотными сфероподобными частицами и пористыми агрегатами размером 2-10 мкм при размере первичных частиц 400-500 нм.

В случае ТХЦ и ОХЦ присутствуют частицы двух типов: дендритоподобные и сфероподобные. Из ТХЦ получены порошки с размером агломератов 5-80 мкм, сложенные агрегатами 2-5 мкм из частиц 230-340 нм. Порошки, полученные из ОХЦ, были представлены агрегатами размером 3-30 мкм, сложенные первичными частицами 120-350 нм. После измельчения в лабораторной вибромельнице в течение 4 ч наиболее мелкодисперсные порошки получены в образцах из ТХЦ ($d_{50} = 2$ мкм после обработки ультразвуком). В образцах из ОХЦ и ОНЦ средний размер плотных агрегатов (после УЗ-обработки) составлял 4,9 и 4,4 мкм, соответственно.

Представляется целесообразным в этом разделе обсудить результаты работы о распылении растворов хлорида алюминия, хлорида титана и ОХЦ в раствор

слабого органического основания с помощью установки, представленной на рис. 1.12 [50]. В качестве соединений для получения TiO_2 использовали триэтиламин и трибутиламин.

На рис. 1.13 представлены дифрактограммы соединений титана и циркония после сушки при $110^\circ C$ в течение 24 ч и прокаливания при 750 и $1000^\circ C$ в течение 4 ч.

Можно видеть (рис. 1.13), что после сушки осадки соединений титана и циркония представляют собой рентгеноаморфный материал, тогда как после прокаливания осадка титана при температуре $750^\circ C$ (4 ч) кристаллизуется TiO_2 (фаза рутила), а после прокаливания осадка циркония при $1000^\circ C$ (4 ч) – тетрагональная фаза ZrO_2 [50].

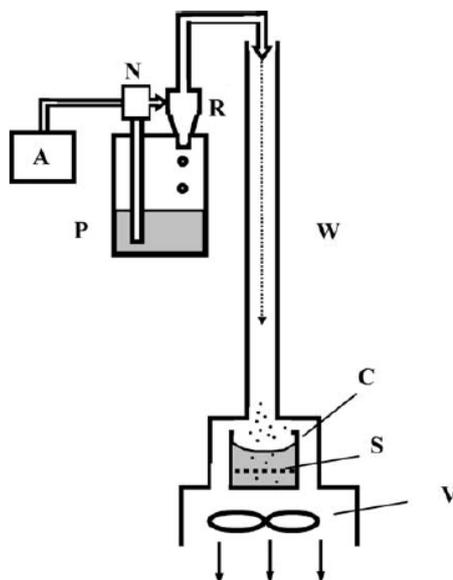


Рисунок 1.12 – Схема установки распылительного осаждения

A – воздушный насос, N – распылитель раствора прекурсора, R – устройство для рециркуляции раствора прекурсора, P – емкость для раствора прекурсора, W – трубка для управления направлением потока воздуха, C – емкость с осадителем, S – осадок, V – вакуумный насос [50]

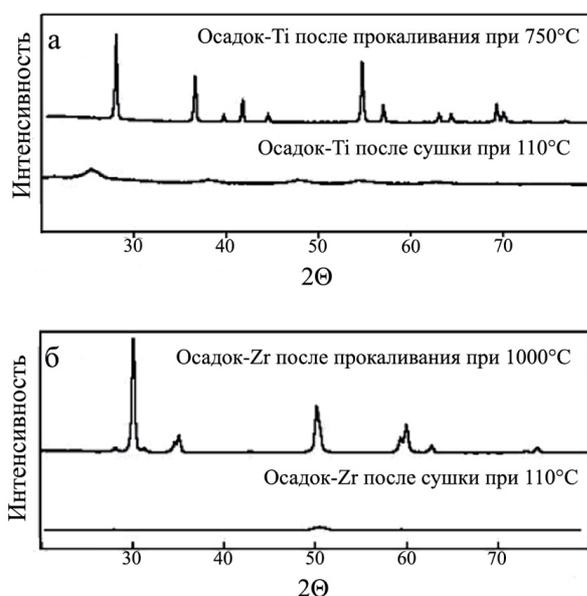


Рисунок 1.13 – Дифрактограммы соединений: (а) Ti после сушки при 110°C (24 ч) и прокаливания при 750°C (4 ч) и (б) Zr после сушки при 110°C (24 ч) и прокаливания при 1000°C (4 ч) [50]

По данным СЭМ образцов оксидов, полученных термолизом осадков при 900°C ($\tau_{\text{ИВ}} = 4$ ч), они представлены полыми сферическими частицами, многие из которых имеют отверстие. Авторами [50] сделаны предположения о механизме формирования частиц в зависимости от размера формируемых капель (рис. 1.14).

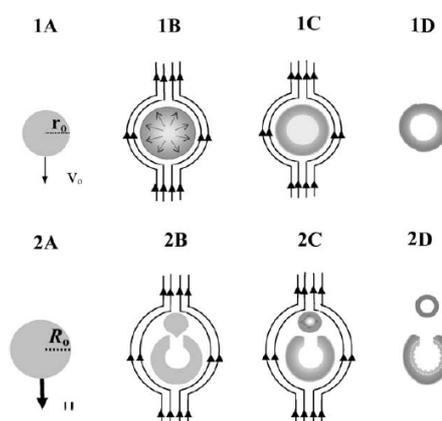


Рисунок 1.14 – Схема формирования осадков при распылении растворов солей в растворы органических или неорганических оснований [50]

В случае распыления прекурсора в реагент с низкой вязкостью (рис. 1.14, 1А) капли раствора под действием силы тяжести проходят через слой осадителя (рис.

1.14, 1B), полностью реагируя с ним (рис. 1.14, 1C) и образуя цельную сферическую частицу (рис. 1.14, 1D). В случае осадителя с высокой вязкостью капля раствора прекурсора (рис. 1.14, 2A) опускается с меньшей скоростью (рис. 1.14, 2B) и осадитель не успевает диффундировать внутрь капли в количестве, достаточном для реагирования всего объема. Это приводит к тому, что «внутренняя» (непрореагировавшая) часть капли за счет меньшей плотности покидает сформированную твердую оболочку, оставляя в ней отверстие (рис. 1.14, 2C): образуется самостоятельная сферическая частица меньшего диаметра (рис. 1.14, 2D).

1.3.5. Гетерофазная конверсия

Маловодные хорошо фильтрующиеся гидроксид циркония может быть получен методом «обратного осаждения», когда раствор соли приливают в избыток осадителя или методом гетерофазной конверсии (ГК) – путём обработки твёрдой соли водными растворами аммиака или щелочей.

Представляется, что к методу гетерофазной конверсии относится и метод синтеза гидроксидов тугоплавких металлов, в том числе циркония, путём диспергирования высококонцентрированных нагретых растворов солей в раствор осадителя [47]. Получаемые гидроксиды представляют собой мелкодисперсные порошки, медленно стареющие на воздухе и сохраняющие длительное время способность растворяться в концентрированных кислотах.

Исходными соединениями в методе ГК могут выступать различные твердые соли, в том числе, кристаллогидраты. Анализ литературы свидетельствует о том, что метод ГК в гидроксиды впервые был запатентован в 1925 г. Паулем Шмидом применительно к оксихлориду циркония [51], а впоследствии был изучен на примере ряда соединений элементов III-V групп периодической таблицы Д.И. Менделеева (Al, Sc, La, Th, Zr, Hf, Nb, Ta) группой российских исследователей

(преимущественно В.В. Сахаровым с сотр.). С учетом направленности настоящей работы целесообразно остановиться на кратком анализе публикаций, посвященных ГК соединений циркония, в частности, [30, 52-54].

В работе [52] в качестве исходных соединений циркония использовались основной сульфат, оксихлорид, тетрахлорид и дисульфат циркония с содержанием примесей $\leq 0,3\%$. Получение гидроксида проводили при комнатной температуре обработкой этих соединений водными растворами щелочи или аммиака при перемешивании. Водорастворимые соединения циркония обрабатывали однократно при комнатной температуре растворами оснований, взятых в избытке против стехиометрии.

Условия получения и результаты химического анализа гидроксида циркония на содержание ZrO_2 (прокаливание до $1000^\circ C$), а также OH^- - и O^{2-} -групп приведены в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Состав гидроксида циркония, полученного обработкой солей растворами оснований [52]

| Исходное соединение | Реагент | Состав гидроксида (мольные отношения) | | | | | Форма гидроксида |
|---------------------|----------------------|---------------------------------------|-------------|---------------|----------|---------------------------|----------------------|
| | | Zr, % | OH^- / Zr | O^{2-} / Zr | O / Zr | стехиометрический | |
| Основной сульфат | 20%KOH | 52 | 1,92 | 0,98 | $>0,1$ | $Zr(OH)_2O$ | γ |
| | 10%KOH | 43* | 2,02 | 1,00 | - | $Zr(OH)_2O$ | γ |
| | 1%NH ₄ OH | 49* | 2,04 | 0,95 | - | $Zr(OH)_2O$ | γ |
| Дисульфат | 10%KOH | 48* | 1,50 | 0,56 | 0,68 | $0,7Zr(OH)_2O + 0,3ZrO_2$ | $\gamma + ZrO_{2AM}$ |
| Тетрахлорид | 20%KOH | 53 | 1,85 | 0,94 | $>0,1$ | $Zr(OH)_2O$ | γ |
| | 10%KOH | 51 | 1,93 | 0,99 | - | $Zr(OH)_2O$ | γ |
| | 1%NH ₄ OH | 47 | 1,91 | 1,11 | - | $Zr(OH)_2O$ | γ |
| Оксихлорид | 20%KOH | 50 | 1,15 | 0,59 | 0,84 | $0,6Zr(OH)_2O + 0,4ZrO_2$ | $\gamma + ZrO_{2AM}$ |
| | 10%KOH | 54 | 1,50 | 0,60 | 0,65 | $0,7Zr(OH)_2O + 0,3ZrO_2$ | $\gamma + ZrO_{2AM}$ |
| | 1%KOH | 47 | 1,85 | 1,03 | $>0,1$ | $Zr(OH)_2O$ | γ |

Примечание: 1) Гидроксид сушили 30 мин при комнатной температуре на воздухе. В остальных случаях отфильтрованный гидроксид промывали ацетоном. 2) Отсутствие анионов SO_4^{2-} и Cl^- в составе гидроксида контролировали.

Гидроксиды, полученные из всех соединений циркония, представляли собой мелкодисперсные, кристаллоподобные, хорошо фильтрующиеся рентгеноаморфные порошки с содержанием циркония 47-54% [52].

Гидроксиды, полученные из основного сульфата и тетрахлорида, отвечали по составу так называемой γ -форме гидроксида ($\text{OH}/\text{Zr} = 2$, $\text{O}/\text{Zr} = 1$); полученные из дисульфата и оксихлорида циркония, наряду с γ -формой содержали некоторое количество аморфного диоксида циркония, что указывает на протекание процессов старения [30].

Сопоставление состава гидроксида для пар оксихлорид–тетрахлорид и основной сульфат–дисульфат циркония показало, что, несмотря на большее количество тепла при получении гидроксида из тетрахлорида, чем из ОХЦ, отсутствие регулярных циклических структур со связями атомов циркония посредством оловых групп приводит к получению гидроксида [52]. Термообработка при 450°C приводит к практически полному удалению воды и образованию аморфного диоксида. В [52] показано, что в отличие от гидроксида, выделенного из растворов, соединения, полученные гетерогенным путем, являются кристаллоподобными (малогидратированными, имеющими значительно меньший объем, чем гелеобразные осадки). Установлено, что:

- концентрация щелочи мало влияет на состав гидроксида. В «мягких» условиях проведения гетерогенной реакции (1% NH_4OH) и в «жестких» (20% KOH) содержание оловых и оксогрупп в гидроксиде практически не отличается;
- выдержка гидроксида в избытке реагента приводит к уменьшению числа мостиковых OH -групп (рис. 1.15). Старение гидроксида протекает в растворах KOH интенсивней, чем в растворах аммиака. Состав гидроксида, состаренного в растворе концентрированной щелочи, близок к $\text{ZrO}_{1,5}(\text{OH})$ – δ -форме гидроксида [30];
- при старении гидроксида на воздухе отношение OH/Zr и O^{2-}/Zr изменяется значительней, чем при старении в растворе щелочи. Содержание «титруемых» оксо-групп меньше общего содержания кислорода, т.е. при старении образуется

аморфный диоксид циркония ($ZrO_{2ам}$). Состав «состаренного» продукта – $ZrO(OH)_2 + ZrO_{2аморфн.}$

Отсутствие при старении гидроксида на воздухе промежуточной δ -формы связано с быстрым превращением некоторой части γ -формы в $ZrO_{2ам}$ в результате старения поверхностных слоев частиц гидроксида. По результатам РФА гидроксида и продукты старения являются рентгеноаморфными.

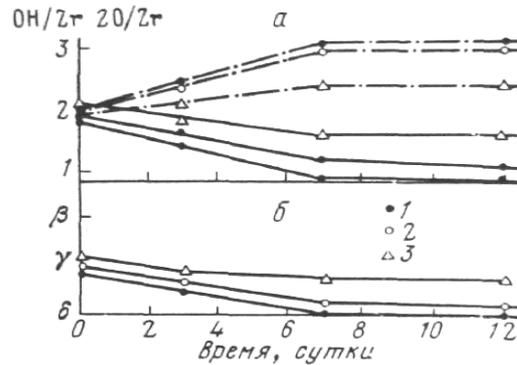


Рисунок 1.15 – Старение в маточном растворе гидроксида (ТХЦ): 20%(1) и 10%(2) KOH, 1% $NH_3 \cdot H_2O$ (3). *а* – содержание OH^- и O^{2-} -групп; *б* – данные РФА [30]

Термоэволюция гидроксида, полученного из разных исходных соединений, практически не отличаются. По данным ДТА (рис. 1.16) при скорости нагрева 30 град/мин выявлен симметричный эндотермический эффект в интервале 90-320°C. Отсутствие изломов на ветви обусловлено дегидратацией и оксидацией, протекающих одновременно с максимальной скоростью при 200°C и полностью завершающихся при 300-350°C.

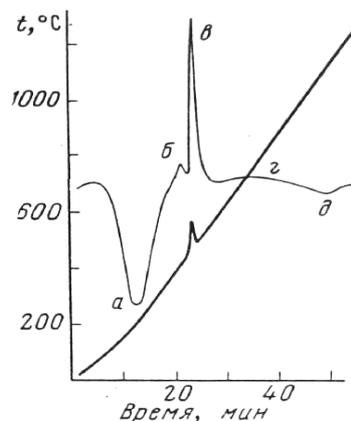


Рисунок 1.16 – Термограмма гидроксида циркония (скорость нагрева ~30 град/мин) [30]

В интервале 430-470°C аморфный диоксид циркония превращается в кристаллический (тетрагональная модификация). После экзоэффекта следует эндоэффект, отвечающий переходу тетрагональной модификации диоксида в моноклинную ($t\text{-ZrO}_2 \rightarrow m\text{-ZrO}_2$).

В работе [53] рассмотрено получение кристаллоподобного малогидротированного гидроксида гафния методом ГК из оксихлорида гафния (ОХГ) и основного сульфата гафния (ОСГ), а также выявлены различия при переходе диоксида циркония и гафния, полученных термолизом гидроксидов, из аморфного состояния в кристаллическое.

Гидроксид гафния, как и гидроксид циркония, анализировали на содержание оксо- и гидроксогрупп [54] и металла (термолиз при 1000°C). В таблице 1.2. представлены результаты химического анализа гидроксида гафния. Для сопоставления приведены составы гидроксида циркония, полученного из аналогичных соединений.

Таблица 1.2. – Составы малогидратированных гидроксидов гафния и циркония [54]

| Исходное соединение | Реагент | Состав гидроксида | | | | | |
|---------------------|-----------------------------------|-------------------|---------------------|---------------------|------|--|------------------------|
| | | Me, % масс. | ОН ⁻ /Me | O ²⁻ /Me | O/Me | Состав | Форма |
| ОХГ | КОН | 64 | 1,9 | 0,7 | 0,3 | 0,8HfO(OH) ₂ + 0,2HfO ₂ | γ + HfO _{2ам} |
| ОХЦ | КОН | 54 | 1,5 | 0,6 | 0,7 | 0,7ZrO(OH) ₂ + 0,3ZrO ₂ | γ + ZrO _{2ам} |
| ОСГ | КОН | 54 | 2,5 | 0,65 | <0,1 | HfO _{0,5} (OH) ₃ + HfO(OH) ₂ | β + γ |
| | NH ₃ ·H ₂ O | 59 | 2,7 | 0,7 | - | 0,7HfO _{0,5} (OH) ₃ + 0,3 HfO(OH) ₂ | β + γ |
| ОСЦ | КОН | 43 | 2,0 | 1,0 | - | ZrO(OH) ₂ | γ |
| | NH ₃ ·H ₂ O | 38 | 2,3 | 0,9 | - | 0,3ZrO _{0,5} (OH) ₃ + 0,7ZrO(OH) ₂ | β + γ |

Полученный гидроксид не содержали незамещенных кислотных остатков, представлял собой маловодный продукт (мелкодисперсные порошки, легко фильтрующиеся и хорошо отстаивающиеся после взмучивания). По мнению авторов [53], механизм образования гидроксида гафния аналогичен предполагаемому [55] для гидроксида циркония – превращение под действием

щелочи координированных молекул воды в OH^- -группы путем отщепления протона с дальнейшей нейтрализацией заряда молекулы путем отщепления аниона кислоты.

Результаты таблицы 1.2, показывают, что полученные соединения содержат некоторое количество аморфного HfO_2 (до 60% Hf , $\text{H}_2\text{O}/\text{HfO}_2 \approx 3$) и ZrO_2 . Гидроксид гафния, полученный из основного сульфата, можно рассматривать как смесь β - и γ -форм (содержание OH -групп на атом металла 2,7). В гидроксиде, полученном из оксихлорида гафния, присутствует около 20% аморфного HfO_2 . Аналогичная картина наблюдается и для гидроксида циркония.

В ИК-спектрах гидроксидов циркония и гафния присутствуют связи Me-O-Me ; Me-OH (520 и 735 cm^{-1}), а также гидроксогрупп (960 cm^{-1}) и воды (1600 cm^{-1}).

По данным РФА гидроксиды являются рентгеноаморфными, причем даже после высушивания на воздухе и длительной выдержки в щелочной, нейтральной и слабокислой средах.

Термограммы кристаллоподобного гидроксида циркония [53] и гидроксида гафния также схожи: имеют размытый эндоэффект отщепления воды (100-300°C) и «резкий» экзотермический эффект (410-530°C). Экзоэффект перехода из аморфного в кристаллическое состояние HfO_2 наблюдается при более высокой температуре, чем для ZrO_2 (520-530°C против 420-460°C). После обезвоживания (эндоэффект при 300-350°C) до начала экзотермического процесса и кристаллизации наблюдается область существования аморфных диоксидов циркония и гафния (рис. 1.17).

Различия в температуре превращения и величине экзотермического эффекта (условия опыта идентичны) для гидроксидов, полученных из различных исходных соединений, по мнению авторов [53], связаны с наследованием гидроксидами фрагментов структуры исходных соединений.

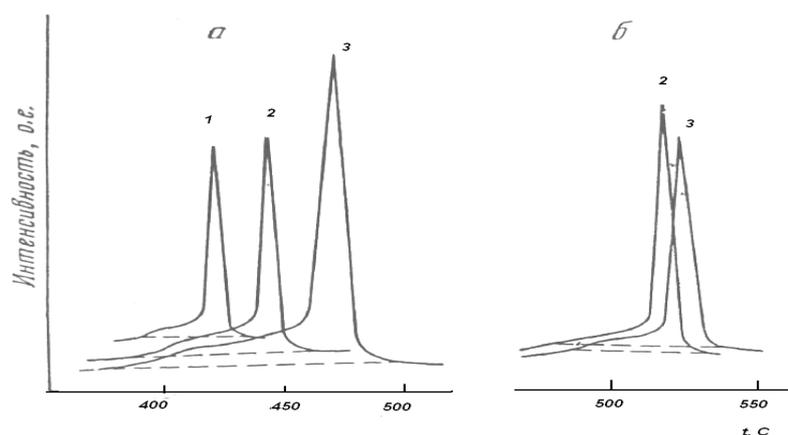


Рисунок 1.17 – Экзоэффект кристаллизации при нагревании гидроксидов циркония (а) и гафния (б), полученных из ТХЦ (1); ОХЦ (2); ОСЦ (3) [53]

Дифракционные картины кристаллизации аморфных диоксидов гафния и циркония оказались различными. Диоксид гафния, полученный при температуре $\sim 550^\circ\text{C}$ представлял собой $m\text{-HfO}_2$, сохранявшийся вплоть до 1000°C . Кристаллический ZrO_2 (тетрагональный), образовавшийся из аморфного диоксида, отличался более высокой симметрией, чем HfO_2 . Искажение кубической структуры, как и у высокотемпературной тетрагональной модификации невелико – $c/a = 1,02$. При повышении температуры появляются отражения, характерные для $m\text{-ZrO}_2$. При 1000°C рефлексy моноклинной фазы становятся преобладающими, а при 1100°C линии тетрагональной модификации полностью исчезают. На основании превращений в оксиде можно судить о влиянии химической природы оксида на процесс кристаллизации.

Следует отметить, что в большинстве известных работ в качестве критерия эффективности ГК использован объем осадка, полученного при очень большом соотношении Т:Ж (от 20 до 300), либо в неизвестных условиях. За исключением работ по ГК пентахлорида ниобия [56], ни в одной из работ не изучалась кинетика процесса.

Эффективность ГК соединений циркония оценивалась, как правило, по степени замещения фтора в твердой соли гидроксид-ионом, поскольку F^- может негативно влиять на процесс последующей экстракционной очистки циркония от гафния (в азотнокислых растворах может снижать коэффициент распределения

циркония) [57]. Кроме того, избыточное содержание фтора в продуктах гетерофазной конверсии может увеличивать коррозию оборудования [58], поэтому его содержание (F/Zr) в продуктах конверсии ограничивают величиной 1% масс [57].

В [59] исследовали характеристики маловодных гидроксидов циркония и гафния, полученных гетерофазным взаимодействием оксохлоридов с раствором аммиака (6,0-9,5 моль/л). Полученные маловодные гидроксиды циркония и гафния с общей формулой $M(OH)_{3-1}O_{0,5-1,5} \cdot mH_2O$ ($M - Zr, Hf$) представляли собой порошки белого цвета с небольшим содержанием Cl^- (<0,05% масс.) и высоким содержанием диоксидов (65,6% ZrO_2 , 83,0% HfO_2). Удельная поверхность гидроксида циркония составляла 9,5 м²/г, гидроксида гафния – 5,6 м²/г.

1.4. Термоэволюция гидроксида циркония

1.4.1. Влияние условий синтеза гидроксида на его термоэволюцию

Гидроксид циркония, осажденный из раствора, в процессе термообработки, как правило, превращается в аморфный диоксид, а затем – в тетрагональную или моноклинную модификацию ZrO_2 , или их смесь.

Моноклинная фаза устойчива до 1175°C; тетрагональная – от 1175 до 2370°C; кубическая – от 2370 до 2750°C (температура плавления). Наиболее высокими эксплуатационными свойствами обладают кубическая и тетрагональная, тогда как моноклинная, являющаяся наиболее стабильной фазой, не имеет практического применения (ее образование из высокотемпературной тетрагональной фазы при охлаждении связано с объемным расширением (~5% об.), что приводит к разрушению керамических материалов). Однако мартенситное превращение тетрагональной модификации в моноклинную имеет большое технологическое значение (является основой для упрочнения керамических компонентов) [60,61].

При осаждении гидроксида циркония из растворов основным фактором, определяющим свойства ГЦ, является значение pH.

В работе [62] раствор $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ нейтрализовали NaOH с целью достижения значений pH 4, 6, 8. Полученные суспензии выдерживали неделю. Для удаления Cl^- из осадков фазы разделяли фильтрованием, осадки промывали и высушивали при $120^\circ C$ в течение 48 ч. Было установлено, что кислая среда при осаждении гидроксида способствует образованию при термообработке гидроксида фазы $m-ZrO_2$. Метастабильный $t-ZrO_2$ был получен из ГЦ, осажденного в щелочной среде, предположительно, вследствие отсутствия в этих условиях полимеризации и наличия высокодисперсных частиц. Отмечается, что удельная площадь поверхности ГЦ, полученного при pH 8, была значительно выше, чем при pH 4 и 6, однако, значения $S_{уд}$ авторами не приведены.

В работе [63] изучено влияние концентрации $[H^+]$ и $[Cl^-]$ при гидролизе ОХЦ на механизм образования гидроксида и диоксида циркония. Были приготовлены растворы с концентрациями 0,02, 0,1, 0,2, 0,4 и 0,8 моль/л и растворы с разными концентрациями $[H^+]$ и $[Cl^-]$ (0,04, 0,6, 0,84 и 1,68 моль/л) добавлением HCl и NH_4OH . Гидроксид циркония получали путем кипячения водных растворов ОХЦ с разными концентрациями в течение 70-400 ч, после чего осадки фильтровали, промывали дистиллированной водой и сушили при $60^\circ C$. На рис. 1.18 представлены дифрактограммы гидроксида циркония, синтезированного из растворов ОХЦ разных концентраций без добавления и с добавлением HCl и NH_4OH .

Осаждение гидроксида из растворов с низкими концентрациями ОХЦ (от 0,02 до 0,2 моль/л) способствовало при $900^\circ C$ образованию тетрагональной фазы ZrO_2 , тогда как осаждение из растворов с концентрацией выше 0,2 моль/л – образованию моноклинной фазы вследствие высокой кислотности раствора.

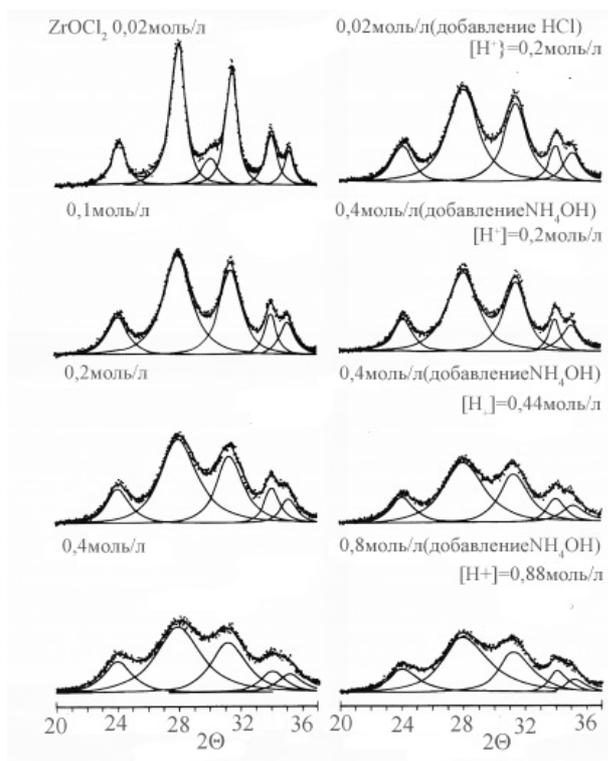


Рисунок 1.18 – Дифрактограммы гидроксида циркония, синтезированного из $ZrOCl_2$ разных концентраций без и с добавлением HCl и NH_4OH [63]

В работе [64] гидроксид циркония осаждали из раствора оксинитрата (ОНЦ) циркония: раствор аммиака (~ 7% масс.) приливали к 100 мл 0,6М раствора ОНЦ при перемешивали (рН определяли с помощью стеклянного электрода). Полученный осадок отделяли фильтрованием, повторно диспергировали в 300 мл дистиллированной воды, фазы разделяли фильтрованием, повторяя процедуру четыре раза.

Промытый осадок сушили при $110^{\circ}C$ в воздушной атмосфере. Величину рН при осаждении аммиаком варьировали в интервале от 4,0 до 10,3, 4М NaOH и КОН – от 4,0 до 14,0. Полученный гидроксид сушили при $120^{\circ}C$ и прокаливали при $600^{\circ}C$ (изотермическая выдержка в течение 30 мин). На рис. 1.19 представлены данные по содержанию тетрагональной фазы ZrO_2 в образцах после прокаливания гидроксида, осажденного в трех интервалах значений рН: от 4 до 6,5, от 6,5 до 10,4, и от 10,5 до 14.

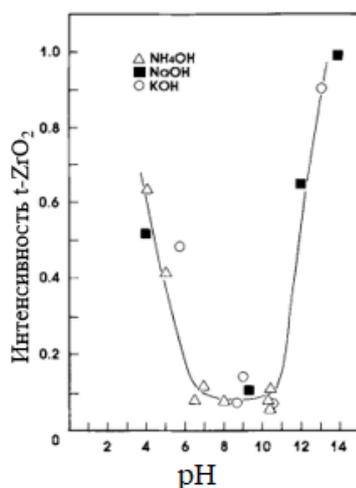


Рисунок 1.19 – Влияние pH осаждения гидроксида на содержание t-ZrO₂ в образцах, полученных прокаливанием гидроксида (600°C), осажденного разными основаниями [64]

Можно видеть, что содержание t-ZrO₂ в образцах ZrO₂ из гидроксида, полученного осаждением в интервале pH 4,0-6,0 и 12,0-14,0 значительно выше, чем в образцах из гидроксида, полученного осаждением в интервале pH 6,5-10,5 ($\leq 10\%$ t-ZrO₂).

В работе [65] изучали влияние скорости осаждения гидроксида циркония из растворов 0,3-0,4M ZrCl₄ и ZrO(NO₃)₂ 15M аммиаком при pH 10-10,5 на содержание фаз ZrO₂. Раствор аммиака использовали в связи с тем, что нитрат или хлорид аммония, остающиеся в осадке после промывки, термически разлагается при температуре ниже 500°C. Для медленного осаждения рассчитанное количество основания добавляли по каплям к перемешиваемому раствору соли циркония.

Полученные осадки фильтровали, тщательно промывали дистиллированной водой (не менее 5 раз), сушили при 120°C в вакуумном сушильном шкафу и прокаливали при 500°C в течение 4-5 ч.

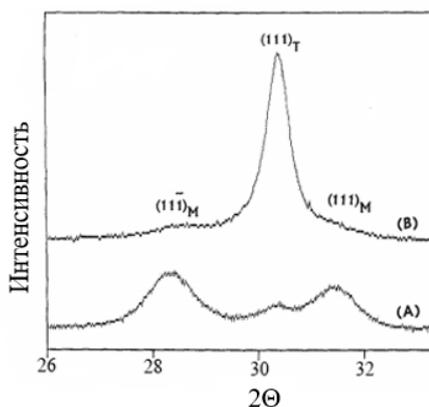


Рисунок 1.20 – Влияние скорости осаждения гидроксида на содержание фаз в ZrO_2 , полученном из $ZrCl_4$: быстрое осаждение (А), медленное осаждение (В) [65]

По данным РФА в образце ZrO_2 после прокаливания ГЦ, полученного быстрым осаждением, присутствует около 90% $m-ZrO_2$, тогда как в образце после прокаливания ГЦ, полученного медленным осаждением, около 95% представлено $t-ZrO_2$ (рис. 1.20) [65].

В образце ZrO_2 после прокаливания ГЦ, полученного быстрым осаждением раствором аммиака из 0,3М раствора $ZrO(NO_3)_2$ (рН 10,5), была обнаружена смесь тетрагональной и моноклинной фаз (рис. 1.19, а).

В образце ZrO_2 , полученном прокаливанием ГЦ при 500°C (5 ч) после медленного осаждения из 0,3М раствора $ZrO(NO_3)_2$ аммиаком (рН 10,5), обнаружена только тетрагональная фаза (рис. 1.21, б).

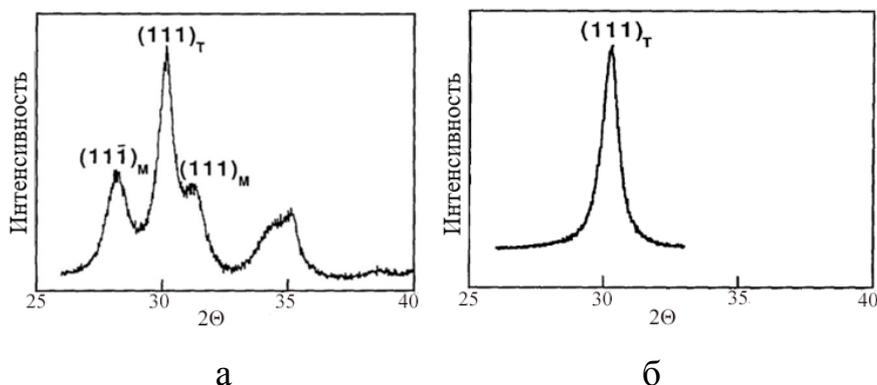


Рисунок 1.21 – Влияние скорости осаждения (быстрое (а), медленное (б)) ГЦ из $ZrO(NO_3)_2$ на содержание фаз в ZrO_2 после прокаливании при 500°C [65]

В работе [66] изучено влияние температуры процесса и концентрации NaOH на кристаллизацию и фазовый состав ZrO_2 , полученного термообработкой гидроксида, синтезированного гидротермальным методом.

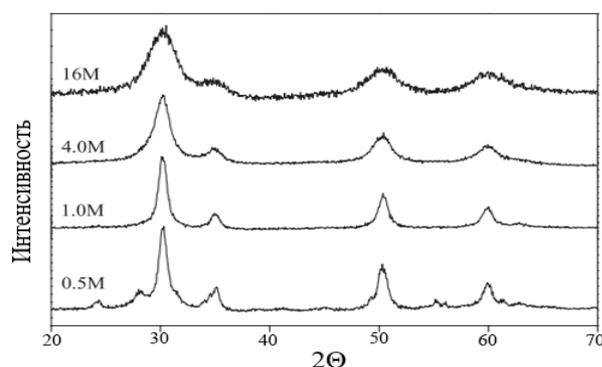


Рисунок 1.22 – Дифрактограммы продуктов синтеза, полученных из растворов с разными концентрациями NaOH при 110°C [66]

Из данных, представленных на рис. 1.22 видно, что при концентрации 0.5M NaOH (100°C) продукт синтеза представлял собой смесь тетрагональной и моноклинной фаз ZrO_2 , тогда как образцы, полученные из растворов с концентрацией NaOH выше 1M являлся монофазным тетрагональным ZrO_2 .

На рис. 1.23 представлены дифрактограммы образцов после термообработки продуктов гидротермального синтеза, полученных при 100°C (Z100), при 400, 600 и 700°C в течение 2 ч.

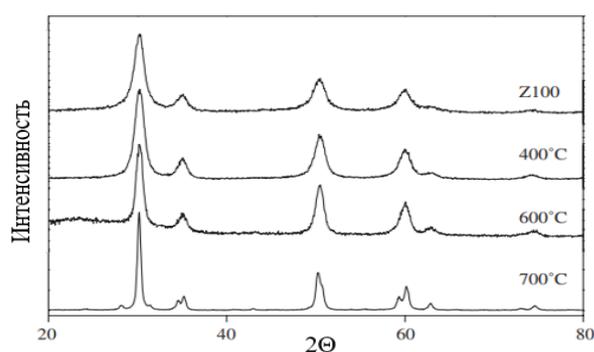


Рисунок 1.23 – Дифрактограммы ZrO_2 после прокаливания гидроксида циркония при разных температурах [66]

Можно видеть, что тетрагональная структура сохраняется вплоть до 700°C, но размер ее кристаллитов в образцах увеличивается от 6,6 (100°C) до 19,6 нм (700°C).

Аморфный слой на поверхности *t*-ZrO₂ при повышении гидротермальной температуры до 220°C превращается в *m*-ZrO₂ (рис. 1.24).

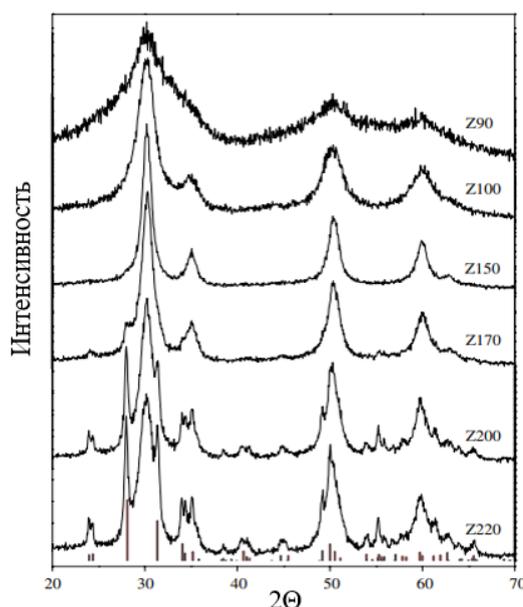


Рисунок 1.24 – Дифрактограммы продуктов, синтезированных гидротермальным методом (4М NaOH,) при разных температурах (90, 100, 150, 170, 200, 220°C [66])

Можно заключить, что увеличение концентрации NaOH до 4М и температуры гидротермального синтеза до 100-130°C способствует образованию *t*-ZrO₂; уменьшение концентрации NaOH до 0,5 М и увеличение температуры гидротермального синтеза до 150-220° приводит к образованию смеси *t*-ZrO₂ и *m*-ZrO₂; термообработка продуктов синтеза при температурах ниже 700°C на воздухе способствует превращению аморфной фазы в *t*-ZrO₂, а выше 700°C *t*-ZrO₂ частично переходит в *m*-ZrO₂ [66].

В [26] обсуждается термоэволюция продукта, синтезированного гидротермальным методом из раствора оксихлорида циркония раствором гидроксида лития. Раствор 4М LiOH добавляли в раствор ОХЦ (1М) при перемешивании на магнитной мешалке. Осадки фильтровали, промывали дистиллированной водой и этанолом для уменьшения агломерации, сушили при

110°C в течение 14 ч и прокаливали при 200, 400, 600, 800, 1100°C в течение 2 ч. Результаты РФА представлены на рис. 1.25.

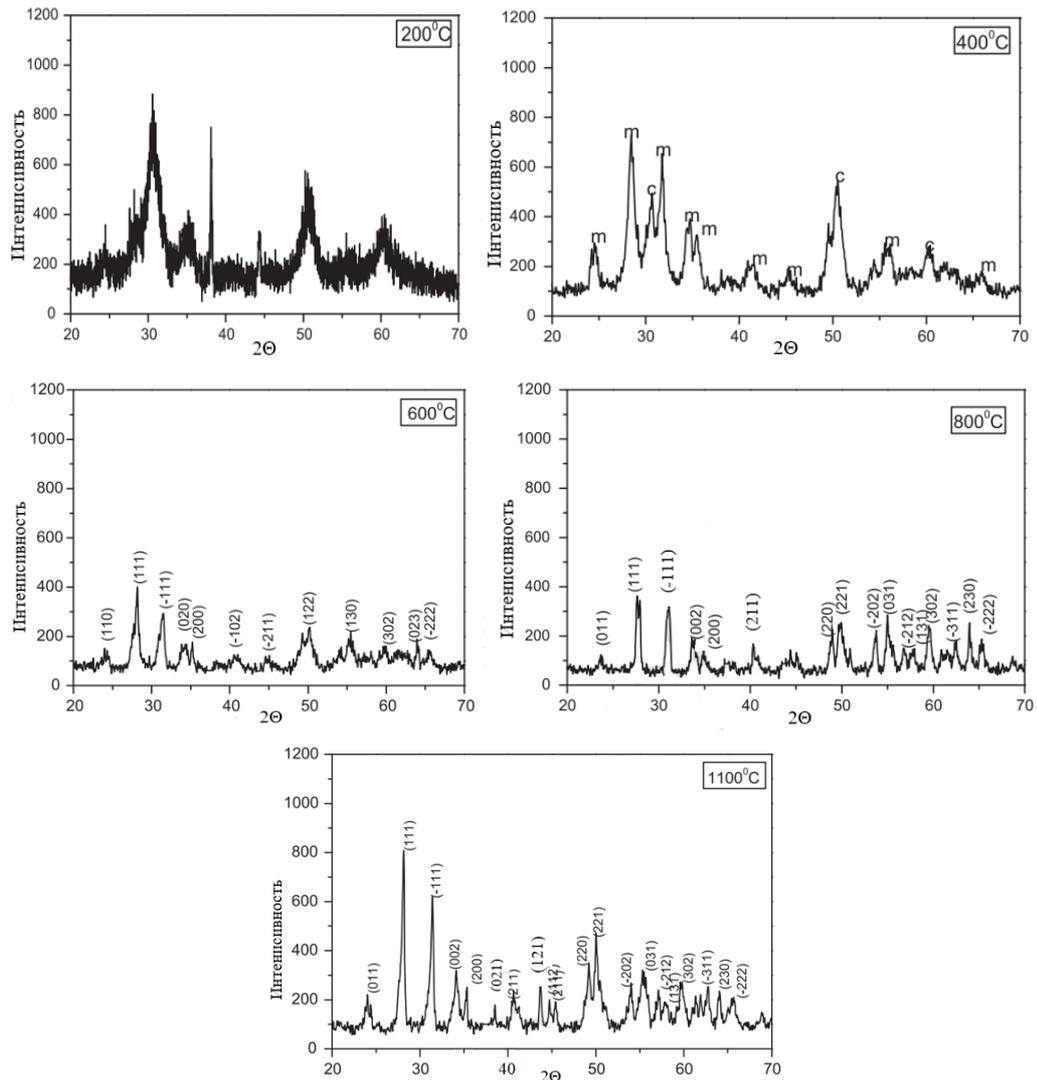


Рисунок 1.25 – Дифрактограммы продуктов прокаливания гидроксида циркония при 200°C, 400°C, 600°C, 800°C, 1100°C [26]

С увеличением температуры прокаливания от 200 до 400°C в продуктах обнаружены смесь *m*-ZrO₂ и *c*-ZrO₂, тогда как в образцах, после прокаливания при 600, 800 и 1100°C присутствовала только фаза *m*-ZrO₂. Средний размер кристаллитов образцов, как и следовало ожидать, увеличивался с ростом температуры (нм): 11 (400°C), 9 (600°C), 14 (800°C), 21 (1100°C).

1.4.2. Влияние катионов в составе гидроксида циркония на его термоэволюцию

В работе [67] обсуждается влияние температуры высококонцентрированных (3М) нагретых растворов ОХЦ (50-100°C) и растворов разных оснований ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, NaOH , KOH), на фазовый состав продуктов термоэволюции гидроксида циркония, синтезированного методом распыления, и на его морфологию.

Гидроксид циркония, полученный распылением в концентрированный раствор аммиака (12М) при температурах $-40 - +20^\circ\text{C}$, выдерживали в маточном растворе в течение 5 минут, и фазы разделяли фильтрованием. Осадки промывали методом репульсации нагретой до $50-60^\circ\text{C}$ дистиллированной водой (Т:Ж = 1:10) до нейтрального рН и сушили при температуре 110°C в вакуумном шкафу до постоянной массы.

По данным РФА в продуктах термообработки гидроксида циркония при 700°C во всех образцах преобладающей фазой был *m*- ZrO_2 (рис. 1.26).

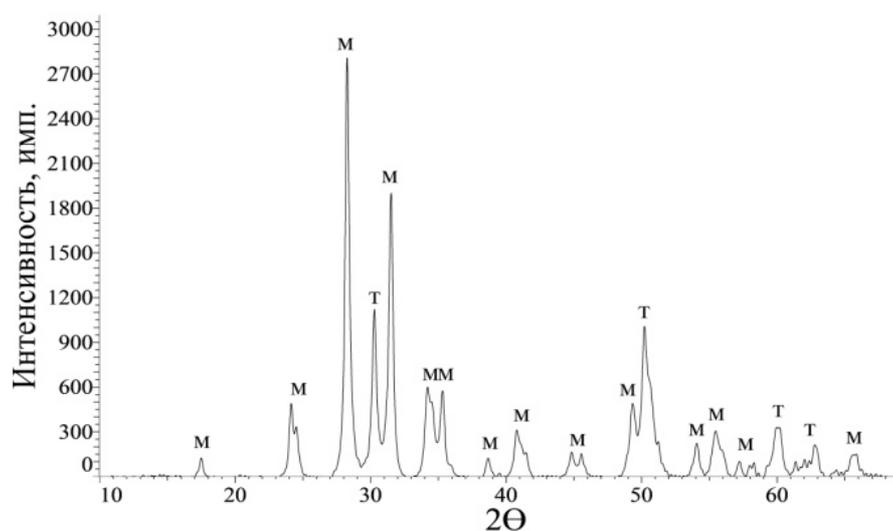


Рисунок 1.26 – Дифрактограмма продукта термообработки гидроксида циркония при 700°C (т – *t*- ZrO_2 , м – *m*- ZrO_2) [67]

Трудно объяснимым является тот факт, что с увеличением температуры от 50°C до 100°C растворов ОХЦ доля метастабильной тетрагональной фазы снижалась с 15,3 до 11,6%, хотя размеры ее кристаллитов при этом уменьшились с

18 до 13,5 нм. Размеры кристаллитов моноклинной фазы практически не изменялись (~28 нм).

При использовании более сильных оснований (NaOH и KOH), несмотря на тщательную промывку осадков гидроксида, полностью удалить ионы Na^+ и K^+ не удалось. При этом количество метастабильной тетрагональной фазы в продуктах термоэволюции образцов гидроксида оказалось существенно выше, чем в образцах оксида в системе с аммиаком (~50%), несмотря на больший размер кристаллитов фазы: 30 нм (NaOH) и 27 нм (KOH) [66]. Сопоставление радиусов: $\text{Na}^+ = 0,102$ нм, $\text{K}^+ = 0,138$ нм, NH_4^+ (0.148 нм), позволяет заключить, что увеличение радиуса катиона оснований способствует кристаллизации моноклинной фазы ZrO_2 [62].

В работе [68] гидроксид циркония осаждали из раствора $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 0,3М раствором NH_4OH при рН ~ 10,5. Полученные осадки промывали дистиллированной водой до рН 7 для удаления Cl^- , сушили при 100°C в течение 10 ч. Образцы с различным содержанием ионов Na^+ готовили добавлением в гидроксид циркония водного раствора NaNO_3 с последующим прокаливанием при 480-500°C в течение 2 ч. Образцы с разным содержанием ионов Na^+ в ZrO_2 представлены в таблице 1.3.

Таблица 1.3 – Параметры образцов с различным содержанием ионов Na^+ [68]

| Образцы* | Содержание NaNO_3 | | $S_{\text{уд}}$ образцов, м ² /г |
|----------------------|---|--|--|
| | $\text{NaNO}_3/\text{ZrO}_2$, (% масс.) | Адсорбционная способность ($\text{Na}^+/\text{нм}^2$) | |
| N_1Z | 3,0 | 4,6 | 45,4 |
| N_2Z | 6,0 | 7,4 | 58,3 |
| N_3Z | 8,7 | 9,8 | 62,1 |
| N_4Z | 25 | – | 20,2 |
| N_5Z | 51 | – | 10,5 |

*N – NaNO_3 , Z – ZrO_2

При увеличении содержания нитрата натрия до 8,7% удельная поверхность сначала возрастает в 1,5 раза, а затем, при дальнейшем увеличении, снижается.

На рис. 1.27 представлены дифрактограммы продуктов прокаливания при разных температурах гидроксида с разным содержанием Na^+ .

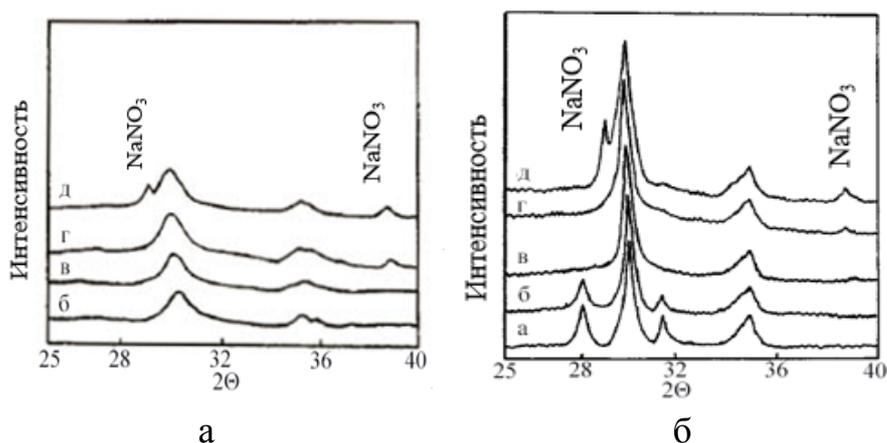


Рисунок 1.27 – Дифрактограммы продуктов прокаливания гидроксида при 480°C (А) и 500°C (Б): а) N_1Z ; б) N_2Z ; в) N_3Z ; г) N_4Z ; д) N_5Z [68]

На рис. 1.27, а рефлексy всеx образцов ZrO_2 слабые и широкие, что указывает на плохую их кристаллизацию. С увеличением температуры до 500°C образцы лучше окристаллизованы (рис. 1.27, б).

Интенсивность рефлексов $m\text{-ZrO}_2$ постепенно уменьшается с увеличением соотношения $\text{NaNO}_3/\text{ZrO}_2$ с 3,0 до 6,0 (рис. 1.24). С увеличением соотношения $\text{NaNO}_3/\text{ZrO}_2$ до 8,7 в образцах присутствует только $t\text{-ZrO}_2$, при дальнейшем увеличении соотношения $\text{NaNO}_3/\text{ZrO}_2$ (25,0-51,0) на дифрактограммах появляется фаза нитрата натрия. Таким образом, присутствие Na^+ способствует стабилизации $t\text{-ZrO}_2$ [68].

В работе [69] гидроксид циркония получали приливанием необходимого объема раствора 0,4М $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ к раствору 6,7М NH_4OH (pH 10,2) при перемешивании. Полученный осадок выдерживали в течение 24 ч, фильтровали, промывали дистиллированной водой для удаления Cl^- , сушили при 110°C в течение 12 ч. После этого к порошку гидроксида циркония добавляли заданный объем 0,1М растворов NaOH , LiOH , KOH и CsNO_3 . Полученную таким образом пастообразную массу выпаривали досуха на горячей плите и прокачивали при 450°C в течение 6 ч. На рис. 1.28, а и б представлены дифрактограммы образцов ZrO_2 без и с добавлением катионов щелочных элементов.

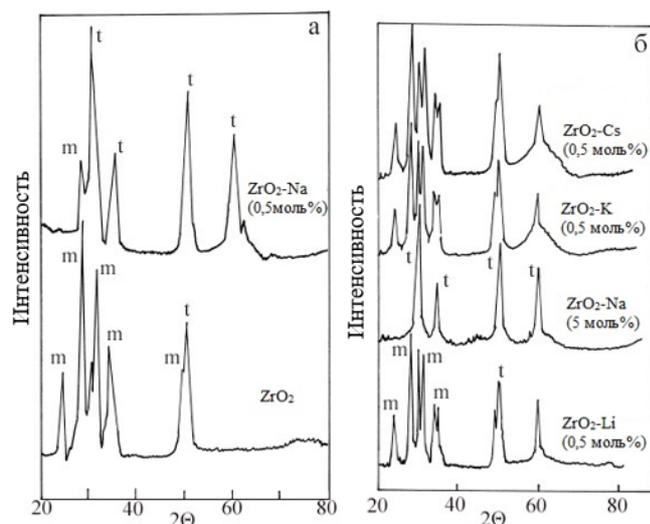


Рисунок 1.28 – Дифрактограммы ZrO_2 без и с добавлением катионов щелочных элементов к гидроксиду после прокаливания его при $450^\circ C$ в течение 6 ч [69]

Гидроксид циркония без добавок щелочных элементов после прокаливания при $450^\circ C$ в течение 6 ч содержал преимущественно *m*- ZrO_2 . С увеличением содержания натрия в образцах рефлексы моноклинной фазы постепенно исчезают и при добавлении 0,5% мол. Na^+ обнаруживается только *t*- ZrO_2 . Образцы с добавками 0,5% мол. Li^+ , K^+ и Cs^+ содержали смесь моноклинной и тетрагональной фаз ZrO_2 .

В работе [70] гидроксид циркония получали добавлением по каплям водного раствора $ZrCl_4$ к раствору аммиака при постоянном перемешивании. Полученный осадок фильтровали, промывали до удаления Cl^- , сушили при $100^\circ C$ в течение 24 ч и прокаливали при 300 ($ZrO_2/300$) и $600^\circ C$ ($ZrO_2/600$) в течение 4 ч. В образцы $ZrO_2/300$ добавляли соответствующие количества нитратов щелочных элементов (Li, Na, K, Rb, Cs). На рис. 1.29 представлены дифрактограммы образцов (M_x/ZrO_2) после прокаливания их при $600^\circ C$ в течение 4 ч.

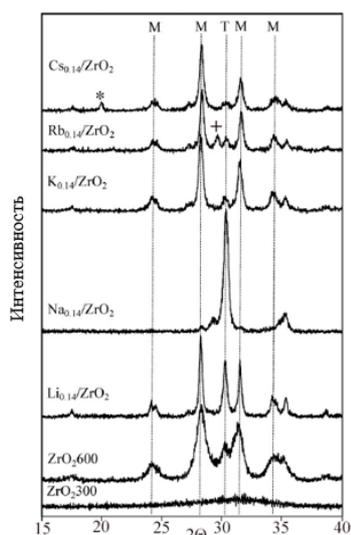


Рисунок 1.29 – Дифрактограммы образцов $ZrO_2/300$ с добавками катионов щелочных элементов после прокаливания при $600^\circ C$ ($*CsNO_3$, $+RbNO_3$) [70]

Катионы щелочных элементов оказывают влияние на тетрагонально-моноклинное превращение ZrO_2 , способствуя стабилизации тетрагональной фазы ZrO_2 : образцы $Li_{0,14}/ZrO_2$ и $Na_{0,14}/ZrO_2$ содержали большее количество $t-ZrO_2$ по сравнению с моноклинной фазой, чем образец $ZrO_2/600$. В образцах $K_{0,14}/ZrO_2$, $Rb_{0,14}/ZrO_2$ и $Cs_{0,14}/ZrO_2$ преобладала фаза $m-ZrO_2$ [70].

1.4.3. Механизм стабилизации метастабильного $t-ZrO_2$

В работе [71] обсуждается влияние pH на стабилизацию метастабильного $t-ZrO_2$. Гидроксид циркония осаждали при pH 13, 7 и 2,5 из раствора $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ добавления NaOH. Полученные осадки отмывали от маточного раствора дистиллированной водой до отсутствия в промывных водах NO_3^- , после чего сушили при $100^\circ C$ в течение 24 ч. Образцы обозначали в соответствии с pH осаждения: Z-2 (pH 2,5), Z-7 (pH 7) и Z-13 (pH 13). Высушенные порошки прокаливали при 400, 500 и $700^\circ C$ (2 ч). По данным РФА с повышением температуры содержание фазы $t-ZrO_2$ уменьшалось, а скорость превращения $t-ZrO_2 \rightarrow m-ZrO_2$ зависела от pH. Метастабильный $t-ZrO_2$ оказался наиболее стабильным в образце Z-2 (98% при $400^\circ C$, 97% при $500^\circ C$ и 96% при $700^\circ C$) и

наименее – в образце Z-7 (63% при 400°C, 9% при 500°C и 2% при 700°C). Ср.: в образце Z-13 (83% при 400°C, 39% при 500°C и 21% при 700°C).

Значение pH осажденного аморфного гидроксида циркония влияет на его термическое поведение [58]. Содержание тетрагональной фазы ZrO_2 в образцах гидроксида, осажденного при pH 4,0-6,0 и 12,0-14,0 после прокаливании при 400-600°C выше, чем в образцах, осажденных при 6,5-10,5: 65-100% против $\leq 10\%$.

Авторы [72-74] предположили, что на стабилизацию t- ZrO_2 могут влиять критический размер кристаллитов частиц, структурный фактор и кислородные вакансии. Для ZrO_2 был предсказан «критический размер» кристаллитов (~ 20 нм), ниже которого, благодаря влиянию значительной поверхностной энергии, возможно существование при нормальных условиях высокотемпературной тетрагональной фазы [72,73] и даже кубической фазы по мере дальнейшего уменьшения размера частиц [72]. На стабилизацию t- ZrO_2 значительное влияние может оказывать структурный фактор, который определяется количеством остаточной структурной воды (OH^-), которая удерживается в решетке ZrO_2 до высоких температур, что способствует образованию дефектной структуры и стабилизации метастабильных высокотемпературных фаз [73]. В работе [74] сделан вывод, что переходу тетрагональной фазы в моноклинную способствует уменьшение концентрации кислородных вакансий, обусловленное их взаимодействием с OH^- .

ГЛАВА 2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1. Исходные вещества и реактивы

2.1.1. Реактивы

При синтезе соединений циркония и химическом анализе применяли следующие реагенты:

- гидроксид натрия NaOH, «хч», ГОСТ 4328-77;
- гидроксид калия KOH, «хч», ГОСТ 24363-80;
- аммиак водный $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, «осч», ГОСТ 24147-80;
- калий фтористый 2-водный $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, «чда», ГОСТ 20848-75;
- аммоний фтористый NH_4F «чда», ГОСТ 4518-75;
- цезий сернокислый Cs_2SO_4 «хч», ТУ 6-09-439-75;
- кислота фтористоводородная HF, «хч», ГОСТ 10484-78;
- кислота азотная HNO_3 , «хч», ГОСТ 4201-77;
- кислота соляная HCl, «хч», ГОСТ 3118-77;
- кислота серная H_2SO_4 , «осч», ГОСТ 14262-78;
- нитрат натрия NaNO_3 , «хч», ТУ 6-09-3934-75;
- хлорид натрия NaCl, «хч», ГОСТ 4233-77;
- хлорид калия KCl, «хч», ТУ 6-09-3934-75;
- лантан азотнокислый 6-водный $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, «хч», ТУ 6-09-4676-83;
- ацетон $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, «хч», ГОСТ 2603-79;
- индикатор (фенолфталеин), «чда», ГОСТ 5850-72.

2.1.2. Соединения циркония

2.1.2.1 Соединения фтороцирконатов щелочных элементов и аммония

Для проведения экспериментов по гетерофазной конверсии использовали реактивный гексафтороцирконат калия K_2ZrF_6 , «ч», ТУ 6-09-3934-75, а также синтезированные из диоксида циркония ZrO_2 следующие фтороцирконаты:

- гептафтороцирконат калия K_3ZrF_7 ;
- гексафтороцирконат аммония $(NH_4)_2ZrF_6$;
- гептафтороцирконат аммония $(NH_4)_3ZrF_7$;
- гексафтороцирконат цезия Cs_2ZrF_6 .

Гексафтороцирконат калия был получен перекристаллизацией реактивного K_2ZrF_6 . Навеску 100 грамм K_2ZrF_6 растворяли в 400 мл нагретой до $95^\circ C$ дистиллированной воде и затем охлаждали на водяной бане (температура воды $30^\circ C$). Полученные кристаллы отфильтровывали на воронке Бюхнера и сушили на воздухе при комнатной температуре.

Фтороцирконаты щелочных элементов и аммония синтезированы взаимодействием раствора тетрафторида циркония с раствором фторида калия, цезия или аммония [75].

Для получения раствора тетрафторида циркония, навеску оксида циркония помещали в полипропиленовый стакан и растворяли при перемешивании в 23,75М плавиковой кислоте при нагревании ($90^\circ C$).

В таблице 2.1 приведена информация о навесках реактивов, используемых при синтезе фтороцирконатов щелочных элементов и аммония.

К полученному раствору приливали раствор соли соответствующего щелочного элемента или аммония и контактировали при перемешивании в течение 1 часа. После этого к полученной системе прибавляли 150 мл дистиллированной воды и нагревали до растворения осадка. Затем раствор охлаждали на водяной бане при

температуре воды 20°C, полученные кристаллы отфильтровывали на воронке Бюхнера и сушили на воздухе при комнатной температуре.

Таблица 2.1 – Реагенты, использованные при синтезе фтороцирконатов

| Формула вещества | Обозначение | Реагенты | | | | | |
|--|-------------|------------------|----------------------|-------------------|---------------------------------|-----------|------------------|
| | | Масса, г | | | | Объем, мл | |
| | | ZrO ₂ | KF·2H ₂ O | NH ₄ F | Cs ₂ SO ₄ | HF | H ₂ O |
| K ₃ ZrF ₇ | КФ7 | 36,11 | 82,77 | - | - | 60 | 100 |
| (NH ₄) ₂ ZrF ₆ | АФ6 | 51,08 | - | 30,68 | - | 76,81 | 100 |
| (NH ₄) ₃ ZrF ₇ | АФ7 | 44,28 | - | 39,90 | - | 66,60 | 100 |
| Cs ₂ ZrF ₆ | ЦФ6 | 26,15 | - | - | 230,48 | 65,14 | 150 |

2.1.2.2 Хлорсодержащие соединения циркония

В качестве исходных соединений для синтеза гидроксида циркония методом ГК использовали оксихлорид циркония ZrOCl₂·8H₂O (ОХЦ). В таблице 2.2. приведена информация о результатах химического анализа соединения методом ICP (Yoben-Yvon-3238, РИЦ «Курчатовский институт»).

Поскольку реактивный ОХЦ представлял собой смесь разных кристаллогидратов (ZrOCl₂·8H₂O и ZrOCl₂·6H₂O), его конвертировали в гидроксид, после чего получали ZrOCl₂·8H₂O. Для этого навеску ОХЦ растворяли в дистиллированной H₂O при соотношении фаз Т:Ж = 1:3.

После полного растворения соли в раствор при перемешивании медленно приливали раствор концентрированного аммиака (Т:Ж = 1:1,5). По завершении осаждения осадок отделяли фильтрованием и промывали дистиллированной водой до рН = 6 (5-7 промывок при соотношении Т:Ж = 1:7).

Промытый осадок растворяли в 750 мл 6М HCl при 85-90°C, и раствор медленно охлаждали при комнатной температуре. Выпавшие кристаллы отделяли от раствора фильтрованием на воронке Бюхнера и сушили на фильтровальной бумаге 1,5 ч.

Таблица 2.2 – Химический состав соединений циркония, использованных в работе

| Элемент | ОХЦ |
|-------------|----------------------|
| Zr, % масс. | 27 |
| Примеси | (M/ΣZr+ Hf), % |
| Hf | 1,89 |
| Fe | $<2 \cdot 10^{-2}$ |
| Al | $<4 \cdot 10^{-2}$ |
| Nb | $<2 \cdot 10^{-2}$ |
| Cu | $<4 \cdot 10^{-2}$ |
| Ti | $<4 \cdot 10^{-2}$ |
| Ca | $<1 \cdot 10^{-1}$ |
| Mg | $3 \cdot 10^{-2}$ |
| Zn | $<2 \cdot 10^{-2}$ |
| Ni | $<2 \cdot 10^{-2}$ |
| Cr | $<2 \cdot 10^{-2}$ |
| K | $<1,8 \cdot 10^{-1}$ |
| Na | $<4 \cdot 10^{-2}$ |
| Y | $<4 \cdot 10^{-3}$ |
| Si | $1,3 \cdot 10^{-1}$ |

По данным РФА продукт перекристаллизации являлся монофазным соединением – октагидратом гидроксихлорида циркония, $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$.

2.2. Методики проведения экспериментов

Гетерофазную конверсию соединений циркония в гидроксид проводили на установке, представленной на рис. 2.1.

Обработку кристаллов соединений циркония проводили растворами оснований в термостатируемом реакторе, снабженным мешалкой (оптимальная скорость перемешивания фаз подобрана в предварительных экспериментах), в интервале температур от 25 до 85°C.

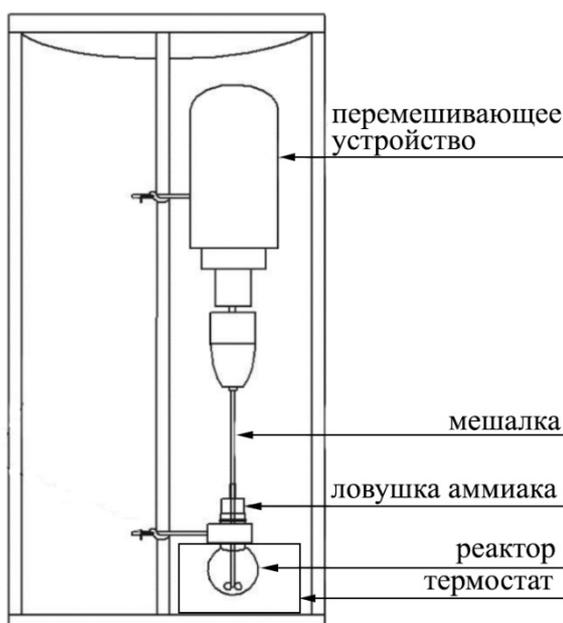
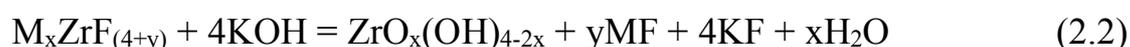
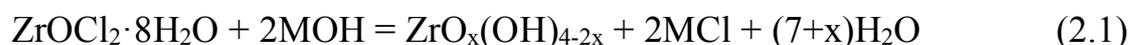


Рисунок 2.1 – Схема установки по проведению гетерофазной конверсии соединений циркония в гидроксид

В реактор помещали заданный объем основания и включали перемешивающее устройство, после чего загружали навеску соединения циркония. По окончании времени контактирования фаз осадок быстро отделяли от жидкой фазы на воронке Бюхнера ($d = 4,5$ см) и промывали дистиллированной водой или ацетоном.

Расчет стехиометрически необходимого количества основания для гетерофазной конверсии соединений циркония в гидроксид циркония проводили по уравнениям реакции 2.1 и 2.2:



где $\text{M} - \text{Cs}^+, \text{K}^+, \text{Na}^+$ или NH_4^+ , $x = 0 \div 1,5$, $y = 2$ или 3 .

Кажущуюся степень конверсии (α) соединения циркония в гидроксид циркония рассчитывали по уравнению 2.3:

$$\alpha = \frac{m_a^\phi}{m_a^H} \quad (2.3)$$

где m_a^Φ – масса хлора или фтора в фильтрате, объединенном с промывными водами, m_a^H – масса хлора или фтора в навеске, взятой для проведения эксперимента.

2.3. Приборы и аппараты

Перемешивание фаз в процессе ГК осуществляли с помощью автоматического перемешивающего устройства БП-8000 ($n_{\max} = 1500$ об/мин).

Термообработку полупродуктов и гидроксидов проводили в вакуумном сушильном шкафу DZF-6020 (Labtex) и печи KL 15/12 (ThermConcept). Скорость нагрева составляла $10^\circ\text{C}/\text{мин}$.

2.4. Физические и физико-химические методы исследования образцов

2.4.1. Микроскопия

Морфологию исходных фтороцирконатов и полученных гидроксидов изучали с использованием оптических микроскопов МБС-2, Полар 3 (Микромед), и электронного микроскопа Vega – 3 (TESCAN).

2.4.2. Фракционный состав

Рассеивание полученных фтороцирконатов по фракциям осуществляли на виброгрохоте Analysette -3 PRO (FRITSCH) в течение 3-х минут с амплитудой 3 мм.

2.4.3. Гранулометрический состав

Гранулометрический анализ образцов осуществляли на лазерном дифракционном микроанализаторе Analysette-22 “Economy” (Fritsch) в интервале от 0,1 до 600 мкм.

2.4.4. Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов предварительно растертых в агатовой ступке выполняли на дифрактометре D2 PHASER (Bruker) (Ni фильтр, CuK_α). Дифрактограммы снимали в интервале углов $10^\circ \leq 2\Theta \leq 90^\circ$ с шагом $0,02^\circ$. Фазы идентифицировали с использованием базы данных JCPDS PDF2. Расчеты содержания фаз и оценку размера кристаллитов проводили при помощи программы TOPAS 5.0.

2.4.5. Дифференциально-термический анализ, совмещенный с масс-спектрометрией

Дифференциальный термический анализ (ДТА/ТГ) образцов выполняли на дериватографе EXSTAR TG/DTA 7300 (SII) (корундовые тигли, нагрев с постоянной скоростью $25^\circ\text{C}/\text{мин}$). Состав газообразных продуктов, выделяющихся при нагревании, анализировали с помощью квадрупольного масс-спектрометра THERMOSTAR (Pfeiffer Vacuum).

Схематически процесс проведения ДТА-ТГ с масс-спектрометрией представлен на рис. 2.2.

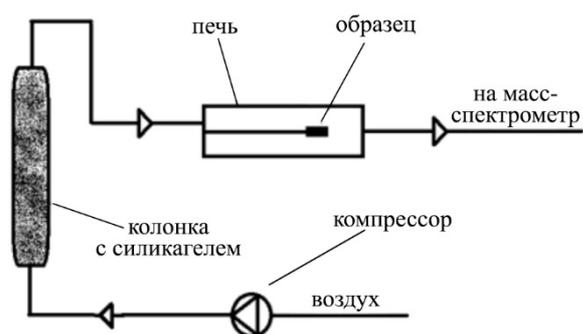


Рисунок 2.2 – Схема проведения ДТА-ТГ исследований с осушенным воздухом

Продувку печного пространства (для отвода выделяющихся в процессе нагревания газов) проводили осушенным воздухом (воздух из компрессора пропускали через колонку с силикагелем). Скорость продувки воздуха составляла 100 мл/мин.

2.4.5. Удельная площадь поверхности

Измерение удельной площади поверхности образцов проводили методом низкотемпературной адсорбции газа на установке Quadrasorb SI/Kr (Quantachrome Instruments) при температуре жидкого азота (77,35 К), адсорбатом служил азот марки 5.0 с чистотой 99,999%. Для калибровки объема измерительных ячеек использовали гелий марки 6.0 (99,9999%). Величину удельной поверхности рассчитывали методом БЭТ по нескольким точкам изотермы в диапазоне P/P_s от 0,05 до 0,30.

2.5. Методики химического анализа

2.5.1. Определение циркония

Содержание циркония в полупродуктах и гидроксидах определяли при помощи прибора СФ-2000 спектрофотометрическим методом с пирокахетиновым фиолетовым [76] после их растворения в концентрированной серной кислоте при нагревании и удаления HF, а также гравиметрическим методом (1000°C, 2 ч).

2.5.2. Определение фторид-иона

Содержание фтора в соединениях определяли потенциометрическим титрованием. Потенциометрические измерения проводили на иономере SevenMulti (Mettler Toledo) с фторселективным электродом PerfectION. К 25 мл раствора, содержащего фторид-ион, добавляли 50 мл дистиллированной воды и несколько капель 4М азотной кислоты до pH ~ 6,5-7. Титрование осуществляли раствором $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ (0,3N) фиксируя значения объема титранта и ЭДС. Титрование заканчивали при достижении ЭДС ~165 мВ. Точку эквивалентности находили по графику [77].

2.5.3. Определение хлорид-иона

Содержание хлорид-иона в растворах проводили методом кондуктометрического титрования (АНИОН 4100 ИФРАСПАК-АНАЛИТ) раствором нитрата серебра с концентрацией около 0,02 моль/л.

Фильтраты после конверсии помещали в колбу и доводили объем до 250 мл. Далее из нее отбирали аликвоту 1 мл в стакан на 250 мл и проводили титрование. Титрование заканчивали при объеме титранта ~ 5 мл. По графику зависимости электропроводности от титранта находили точку эквивалентности.

2.5.4. Определение щелочных элементов

Содержание калия и натрия в полупродуктах и гидроксидах определяли методом пламенной фотометрии [78] с помощью фотометра PFP7 после их растворения в концентрированной серной кислоте при нагревании. В качестве стандартных растворов использовали растворы хлорида калия и хлорида натрия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ
ГЛАВА 3. ГЕТЕРОФАЗНАЯ КОНВЕРСИЯ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ
СОЕДИНЕНИЙ ЦИРКОНИЯ В ГИДРОКСИД

3.1. Характеристики фтороцирконатов щелочных элементов и аммония

Поскольку гетерофазная конверсия является процессом топохимическим, то на него может оказывать влияние не только химический и фазовый состав, но размер частиц исходных соединений циркония. Поэтому перед проведением экспериментов необходимо было изучить характеристики полученных фтороцирконатов щелочных элементов и аммония

3.1.1. Фтороцирконаты калия

Используемый в работе *гексафтороцирконат калия* является монофазным соединением K_2ZrF_6 моноклинной сингонии (JCPDS № 04-0843) (рис. 3.1).

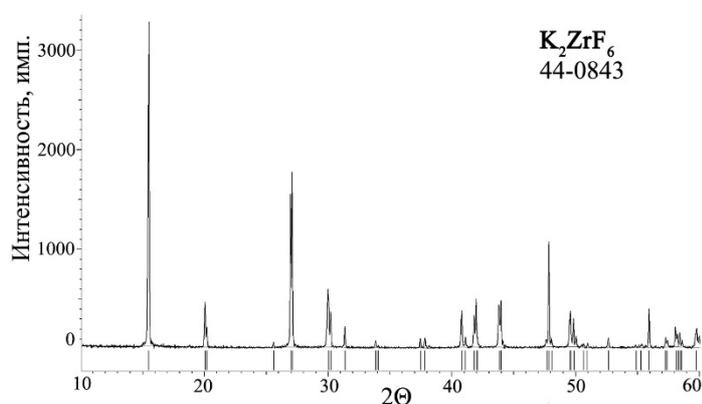


Рисунок 3.1 – Дифрактограмма K_2ZrF_6

По данным оптической микроскопии (рис. 3.2, а) гексафтороцирконат калия состоит из прозрачных кристаллов призматической формы, ширина которых варьирует от 3,5 до 2770 мкм, а длина от 12 до 6700 мкм.

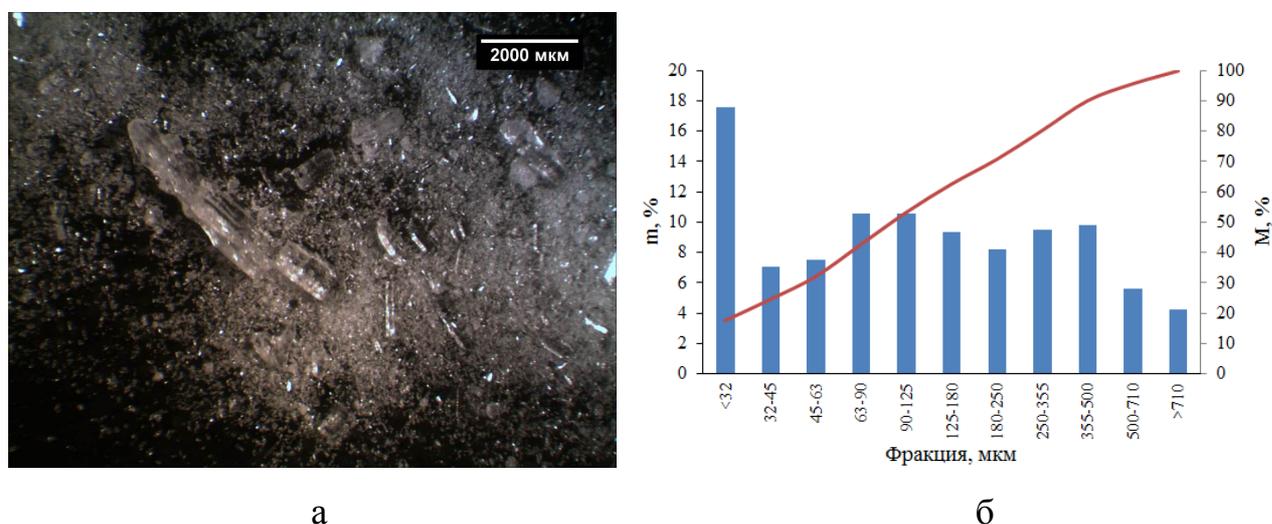


Рисунок 3.2 – Морфология кристаллов (а) и фракционный состав (б) K_2ZrF_6

На рис. 3.2б приведена информация о фракционном составе кристаллов. Поскольку кристаллы имеют призматическую форму с соотношением $l/d \sim 2 \div 3$, то лимитирующее значение на их рассеив оказывает преимущественно ширина кристаллов, и можно считать, что $d_{cp}^D \sim 90-125$ мкм. Соответственно $d_{cp}^L \sim 250$ мкм.

С целью установления влияния размеров кристаллов на гетерофазную конверсию K_2ZrF_6 были получены фракции с узким распределением кристаллов по размеру, маркировка которых представлена в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Наименование фракций ФЦК

| Наименование | | | | | |
|--------------|---------|---------|---------|----------|--------|
| Фракция, мкм | Ф16 | Ф32 | Ф45 | Ф63 | Ф90 |
| | <32 | 32-45 | 45-63 | 63-90 | 90-125 |
| Наименование | | | | | |
| Фракция, мкм | Ф125 | Ф250 | Ф355 | Ф500 | Ф1000 |
| | 125-250 | 250-355 | 355-500 | 500-1000 | >1000 |

Морфология полученных фракций кристаллов представлена на рис. 3.3, а их средний размер в таблице 3.2.

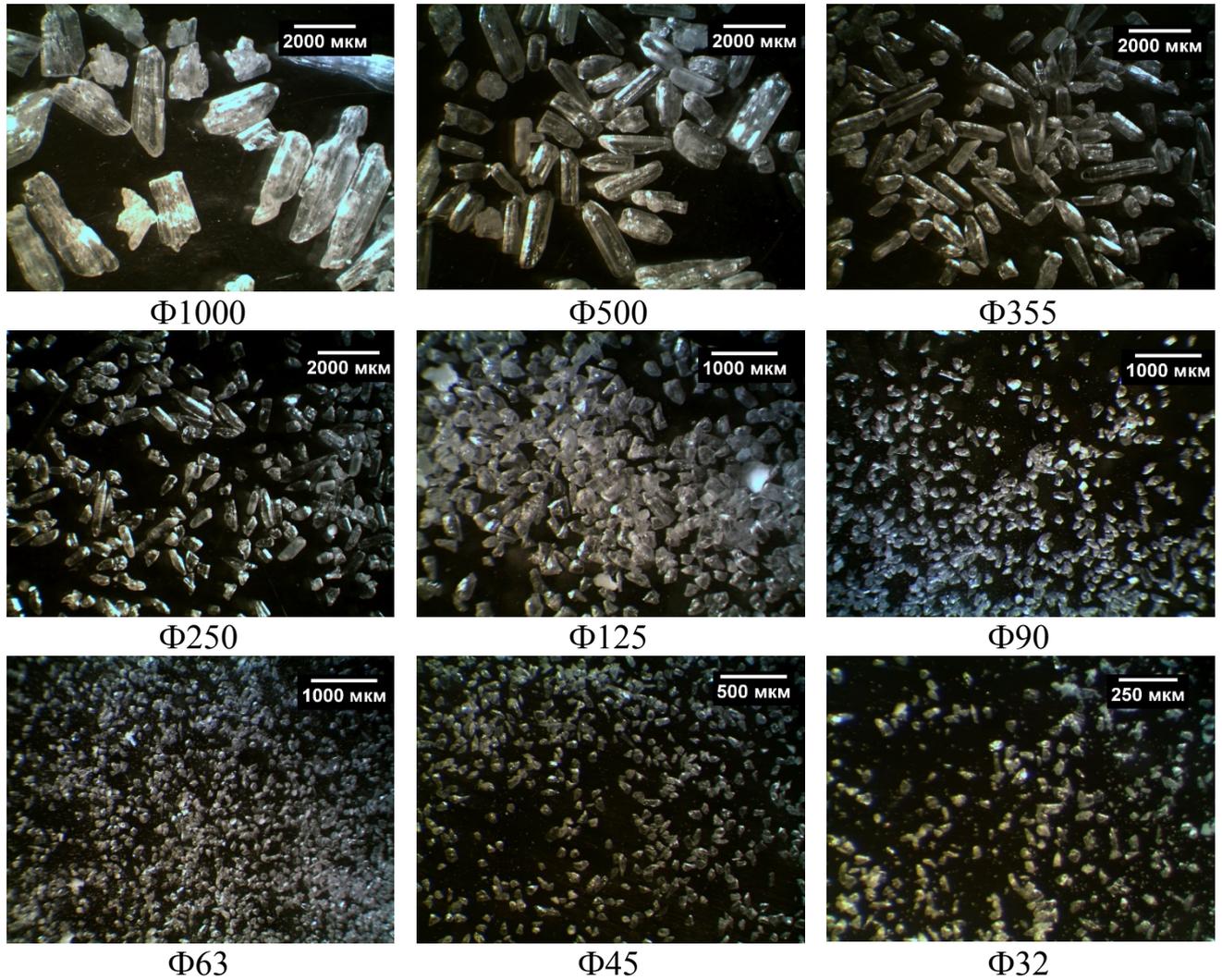


Рисунок 3.3 – Морфология кристаллов ФЦК различных фракций

Таблица 3.2 – Средний размер фракций кристаллов K_2ZrF_6

| Фракция | Средний размер | | |
|---------|----------------|--------|----------|
| | l, мкм | d, мкм | l/d, мкм |
| Φ16 | 32 | 14 | 2,4 |
| Φ32 | 59 | 30 | 2,0 |
| Φ45 | 90 | 50 | 1,9 |
| Φ63 | 133 | 84 | 1,6 |
| Φ90 | 183 | 109 | 1,7 |
| Φ125 | 301 | 185 | 1,7 |
| Φ250 | 702 | 334 | 2,1 |
| Φ355 | 1185 | 482 | 2,5 |
| Φ500 | 1674 | 700 | 2,5 |
| Φ1000 | 2952 | 1142 | 2,6 |

Синтезированный *гептафтороцирконат калия* является монофазным соединением кубической сингонии состава K_3ZrF_7 (JCPDS № 73-1530), дифрактограмма которого представлена на рис. 3.4.

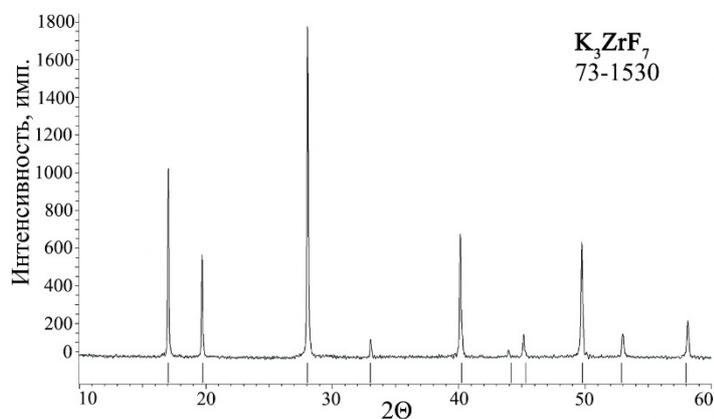


Рисунок 3.4 – Дифрактограмма K_3ZrF_7

Для экспериментов по гетерофазной конверсии была выделена фракция Ф90, кристаллы которой имели кубическую форму и октаэдрическую форму со средним размером 100 мкм (рис. 3.5).

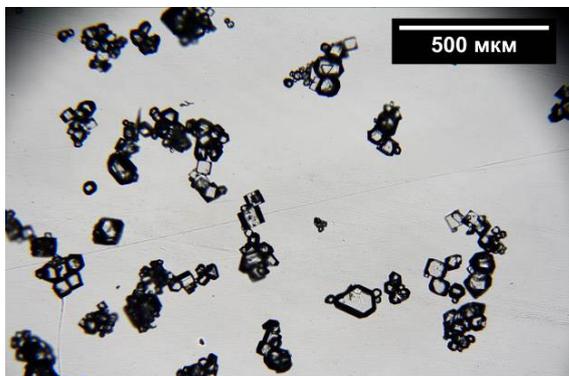


Рисунок 3.5 – Морфология кристаллов K_3ZrF_7

3.1.2. Фтороцирконаты аммония

Фтороцирконаты аммония были синтезированы по методике, изложенной в разделе 2.1.2. Для экспериментов по гетерофазной конверсии использовали фракцию Ф90.

На рис. 3.6 и 3.7 приведены дифрактограммы полученных гексафтороцирконата аммония и гептафтороцирконата аммония. По данным РФА, синтезированные фтороцирконаты являются монофазными соединениями ромбической и кубической сингонии соответственно.

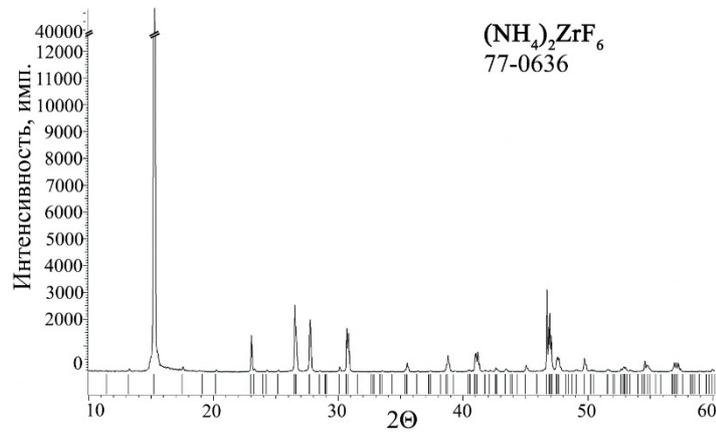


Рисунок 3.6 – Дифрактограмма $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$

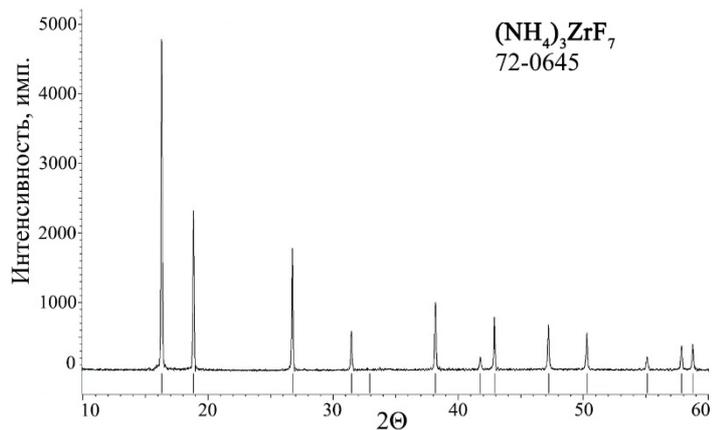


Рисунок 3.7 – Дифрактограмма $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$

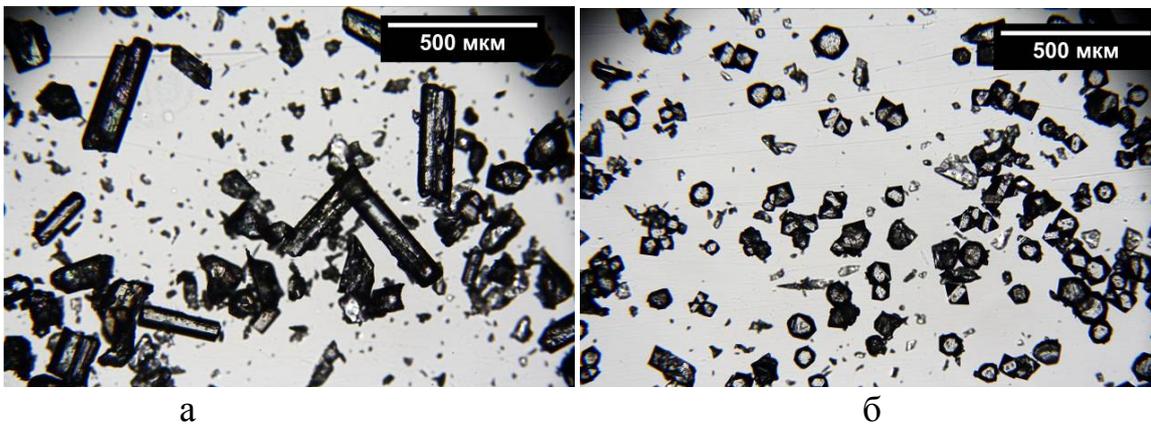


Рисунок 3.8 – Морфология кристаллов $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ (а) и $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$ (б)

Для $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ характерны призматические кристаллы с длиной 282 мкм и шириной 102 мкм (средний размер). Кристаллы $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$ представлены преимущественно кристаллами кубической и октаэдрической формы со средним размером 102 мкм.

3.1.3. Фтороцирконат цезия

Синтезированный *гексафтороцирконат цезия*, по данным РФА, является монофазным соединением гексагональной сингонии (рис. 3.9).

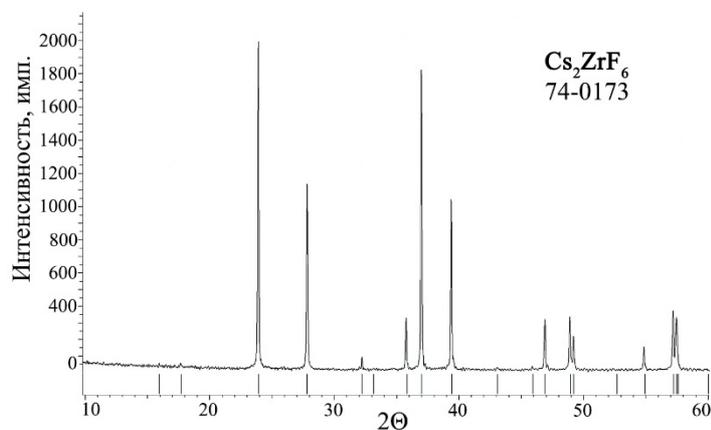


Рисунок 3.9 – Дифрактограмма Cs_2ZrF_6 (JCPDS № 74-0173)

На рис. 3.10 представлена морфология кристаллов фракции Ф90, использованной в дальнейших экспериментах.

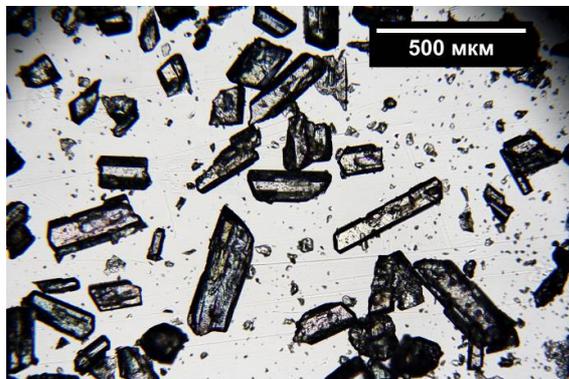


Рисунок 3.10 – Морфология кристаллов Cs_2ZrF_6

Средний размер кристаллов составил 223 мкм по длине и 106 мкм по ширине.

3.2. Влияние состава фтороцирконатов циркония на процесс гетерофазной конверсии и характеристики гидроксида

На первом этапе представляло интерес сопоставить реакционную способность фтороцирконатов с разным составом и структурой в процессе их конверсии в гидроксид. Среди множества фтороцирконатов для экспериментов были выбраны фтороцирконаты с наибольшей растворимостью: K_2ZrF_6 , $(NH_4)_2ZrF_6$, Cs_2ZrF_6 , K_3ZrF_7 , $(NH_4)_3ZrF_7$.

Поскольку известно, что гетерофазная конверсия является процессом топомеханическим, то на него может оказывать влияние размер исходных кристаллов, и поэтому, для сопоставления реакционной способности разных фтороцирконатов необходимо использовать кристаллы с близким размером.

В связи с этим, для изучения процесса гетерофазной конверсии фтороцирконатов разного состава использовали кристаллы фракции Ф90 с близким средним размером по ширине (около 100 мкм). Процесс осуществляли в термостатируемом реакторе при перемешивании фаз ($n = 1000$ об/мин) при $t = 25^\circ C$. В качестве основания для конверсии использовали водный раствор КОН с концентрацией $2,7 \pm 0,05$ моль/л (~ 150 г/л).

По завершении процесса фазы разделяли фильтрованием, продукты ГК промывали и направляли на исследование химическими и физико-химическими методами анализа, а фильтрат – на определение содержания фторид-иона.

Контактирование фтороцирконатов с водным раствором КОН осуществляли в течение 5, 15, 30, 60, 90 и 120 мин при стехиометрическом количестве основания и его 100% избытке в соответствии с уравнением 2.2:

3.2.1. Кинетические закономерности

На рис. 3.11. представлены зависимости изменения во времени степени конверсии синтезированных фтороцирконатов щелочных металлов и аммония при использовании стехиометрически необходимого количества (СНК) раствора КОН (2,7 моль/л) и его 100% избытка при 25°C.

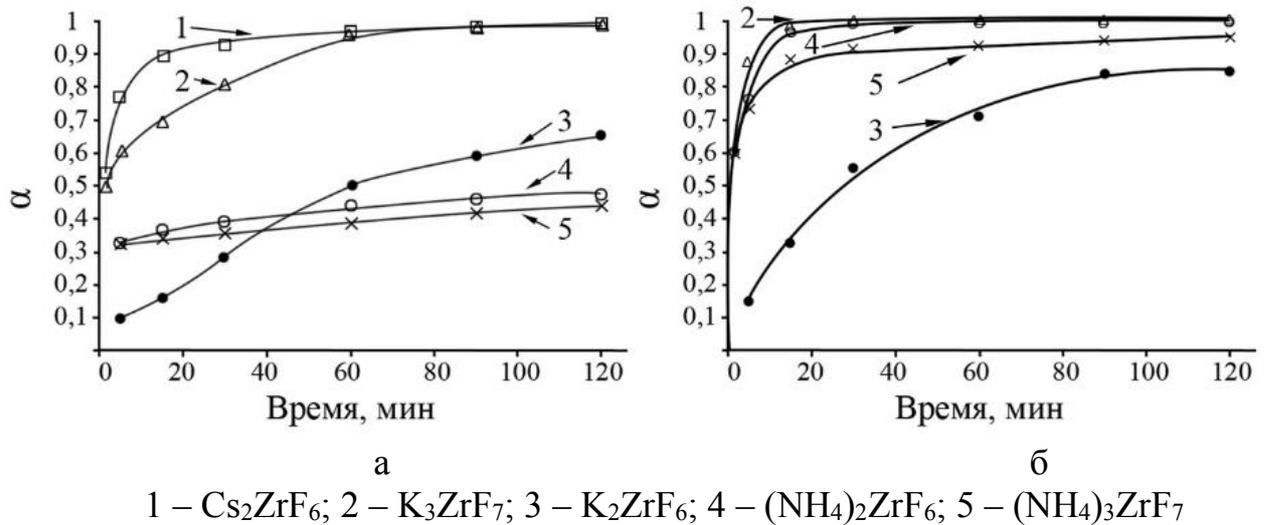


Рисунок 3.11 – Влияние длительности контакта фаз на степень конверсии в гидроксид циркония разных фтороцирконатов СНК (а) и 100% избытком от СНК (б) раствором КОН с концентрацией 2,7 моль/л

При использовании СНК раствора КОН в указанных условиях проведения процесса ГК наибольшую реакционную способность после 30 мин контакта фаз демонстрируют Cs_2ZrF_6 и K_3ZrF_7 , а наименьшую – K_2ZrF_6 : степень конверсии составляет 93%, 79% и 30% соответственно (рис. 3.11., а). После двух часов контакта степень конверсии этих фтороцирконатов возрастает до 97%, 96% и 67%. Степень конверсии фтороцирконатов аммония через 5 мин составляет ~30%, но спустя 2 часа меняется мало, и составляет ~40%.

Увеличение количества основания на 100% сверх СНК приводит к интенсификации процесса ГК (рис. 3.11, б), особенно для фтороцирконатов аммония. Уже через 30 мин степень конверсии $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$ составляет 91%, а

степень конверсии $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ близка к 100%. Необходимо отметить, что степень конверсии K_2ZrF_6 даже через 2 часа не превышает 83%.

Таким образом, наименьшей реакционной способностью при гетерофазной конверсии в гидроксид среди всех изученных фтороцирконатов обладает гексафтороцирконат калия. Согласно [79] наиболее устойчивыми соединениями среди фтороцирконатов являются гексафтороцирконаты. Гексафтороцирконат аммония изоморфен гексафтороцирконату калия. Гексасоль калия содержит комбинированную структурную группу ZrF_8^- , в которой каждый атом циркония окружен 8 атомами фтора, расположенными в узлах координационного полиэдра. В гептасоли аммония и калия атом циркония имеет координационное число 7. Он находится в центре октаэдра из 6 атомов фтора, а седьмой атом фтора – над центром одной из граней, из-за чего атомы, расположенные по углам этой грани, раздвинуты и октаэдр сильно искажен. Кроме того, гексасоли содержат устойчивые анионы ZrF_6^{2-} , устойчивость которых значительно выше, чем ZrF_7^{3-} и большинства других фторидных комплексов. По-видимому, с различиями в строении фтороцирконатов и связана наименьшая степень конверсии гексафтороцирконата калия по сравнению с другими фтороцирконатами.

Скорость конверсии фтороцирконата в гидроксид циркония зависит от ионного радиуса катиона и увеличивается в ряду K_2ZrF_6 (1,33Å) < $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ (1,43Å) < Cs_2ZrF_6 (1,67Å).

Анализ полученных зависимостей позволяет заключить, что синтезированные фтороцирконаты по их реакционной способности к КОН можно расположить в ряд: $\text{K}_2\text{ZrF}_6 \ll (\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6 \sim (\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7 < \text{K}_3\text{ZrF}_7 < \text{Cs}_2\text{ZrF}_6$.

Дополнительную информацию о протекании процесса ГК фтороцирконатов позволяет получить анализ результатов РФА продуктов конверсии.

3.2.2. Фазовый состав продуктов конверсии

По данным РФА продукты конверсии наиболее реакционноспособного по отношению к КОН фтороцирконата – Cs_2ZrF_6 уже через 5 мин с момента контакта фаз представляют собой рентгеноаморфный гидроксид циркония (рис. 3.12), тогда как продукты конверсии (в течение 5-120 мин) наименее реакционноспособного фтороцирконата – K_2ZrF_6 – смесь рентгеноаморфного гидроксида и реликтовой фазы, содержание которой уменьшается с увеличением длительности контакта фаз (рис. 3.13). Также в составе продуктов ГК обнаружена фаза $\text{KZrF}_3(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (JCPDS № 39-0566).

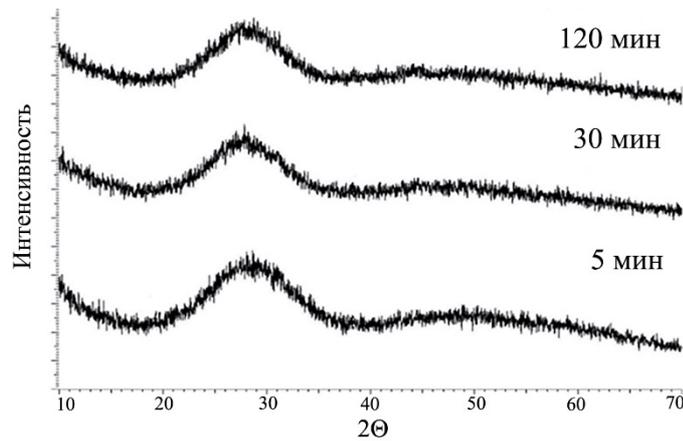


Рисунок 3.12 – Влияние длительности контакта Cs_2ZrF_6 с стехиометрическим количеством 2,7М КОН на фазовый состав продуктов ГК

С увеличением длительности контакта фаз интенсивность рефлексов фазы гексафтороцирконата калия снижается, интенсивность рефлексов промежуточной фазы практически не меняется, при этом наблюдается появление рентгеноаморфного галло в области $2\theta = 25-40^\circ$, что свидетельствует о протекании процесса ГК через образование промежуточной кристаллической фазы с последующим ее переходом в рентгеноаморфный гидроксид.

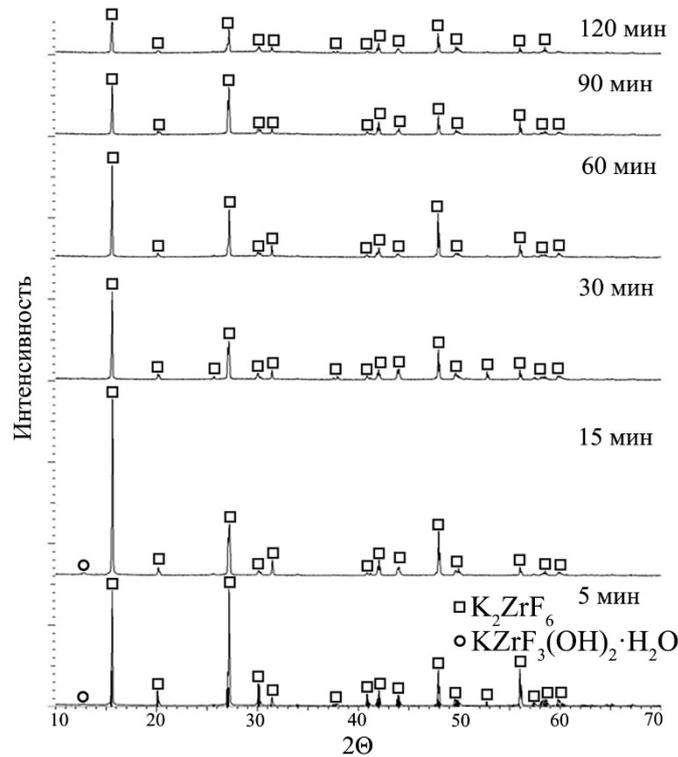


Рисунок 3.13 – Влияние длительности контакта K_2ZrF_6 со стехиометрическим количеством 2,7М КОН на фазовый состав продуктов ГК

Присутствие реликтовой фазы в продуктах ГК наблюдается и в системе с гептафтороцирконатом калия (рис. 3.14).

Фаза K_3ZrF_7 (JCPDS № 73-1530) присутствует в продуктах после 5-30 минут конверсии, причем интенсивность ее рефлексов снижается с увеличением длительности контактирования фаз. Кроме того в составе продуктов ГК обнаружена промежуточная фаза $KZrF_3(OH)_2 \cdot H_2O$ и фаза K_2ZrF_6 (JCPDS № 70-0335).

На рис. 3.15 представлены дифрактограммы продуктов ГК $(NH_4)_2ZrF_6$ стехиометрическим количеством 2,7М раствора КОН. Доминирующей фазой в продуктах конверсии даже через 120 минут продолжает оставаться прекурсор, хотя в небольшом количестве присутствует фаза K_2ZrF_6 и рентгеноаморфный гидроксид циркония. Иная картина наблюдается в системе $(NH_4)_3ZrF_7 - KOH$ (рис. 3.16).

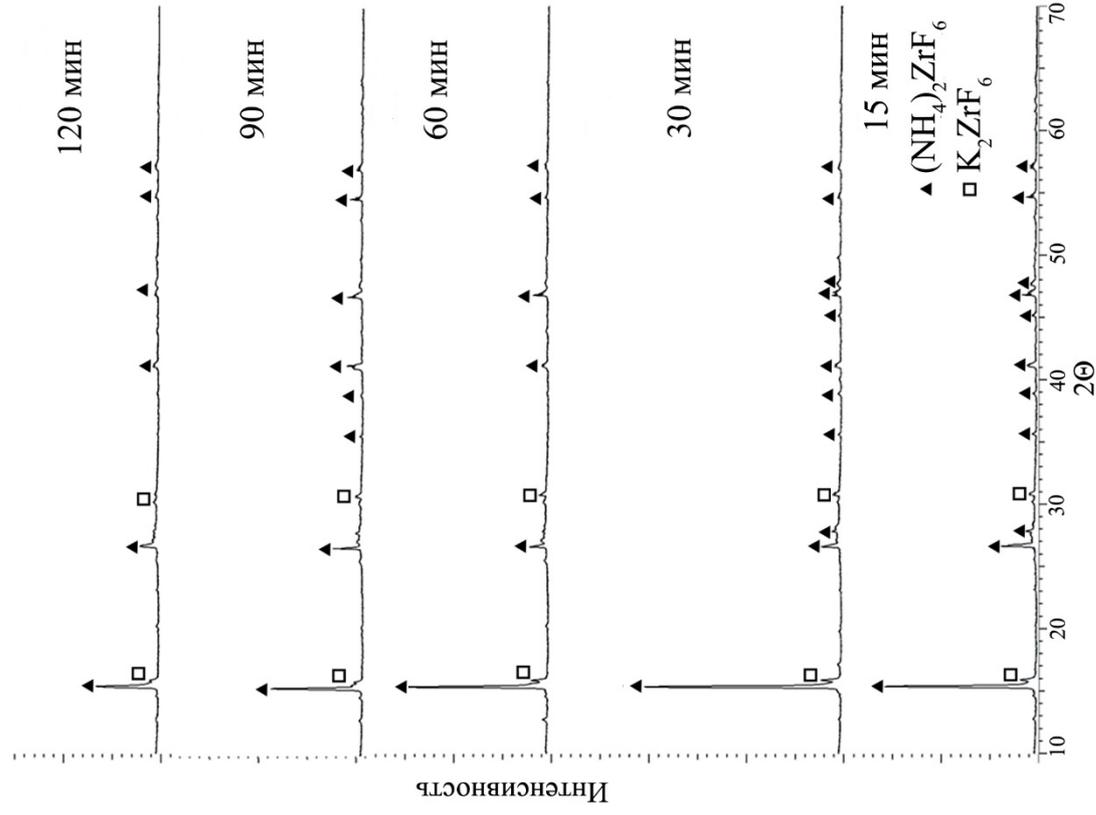


Рисунок 3.15 – Влияние длительности контакта $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ с стехиометрическим количеством 2,7М КОН на фазовый состав продуктов ГК

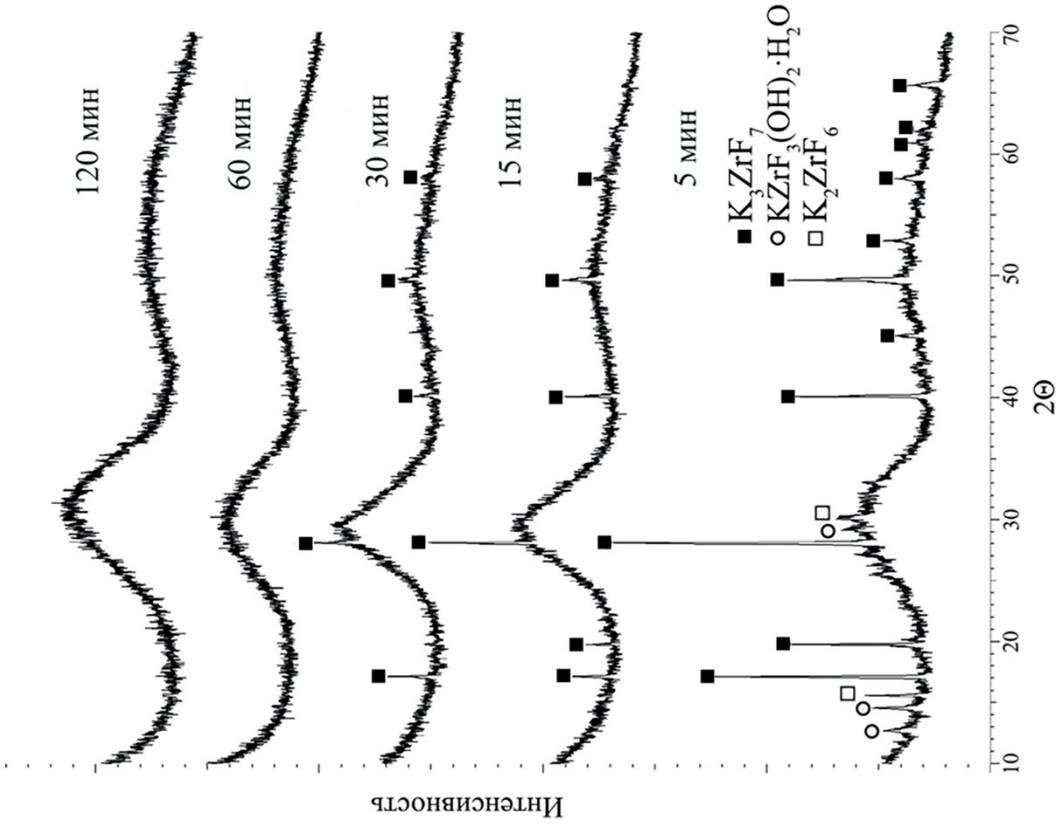


Рисунок 3.14 – Влияние длительности контакта K_3ZrF_7 с стехиометрическим количеством 2,7М КОН на фазовый состав продуктов ГК

Уже на начальном этапе в этой системе образуются кубическая фаза K_3ZrF_7 и, возможно, гептафтороцирконата калия-аммония, отличающиеся параметром a кристаллической решетки ($a = 9.09\text{\AA}$ и $a = 9.30\text{\AA}$ соответственно), при этом в образцах присутствует фаза $(NH_4)_3ZrF_7$ ($a = 9.41\text{\AA}$). С увеличением длительности контакта содержание фазы $(NH_4)_3ZrF_7$ снижается, а фазы K_3ZrF_7 – увеличивается. Спустя 60 мин с момента контакта фаз образуется фаза моноклинной сингонии P121 ($a = 7.89$, $b = 7.05$, $c = 6.20$, $\beta = 97.40$), предположительно, состава $(K, NH_4)Zr(OH)_xO_yF_3 \cdot mH_2O$, которая спустя 120 мин становится доминирующей.

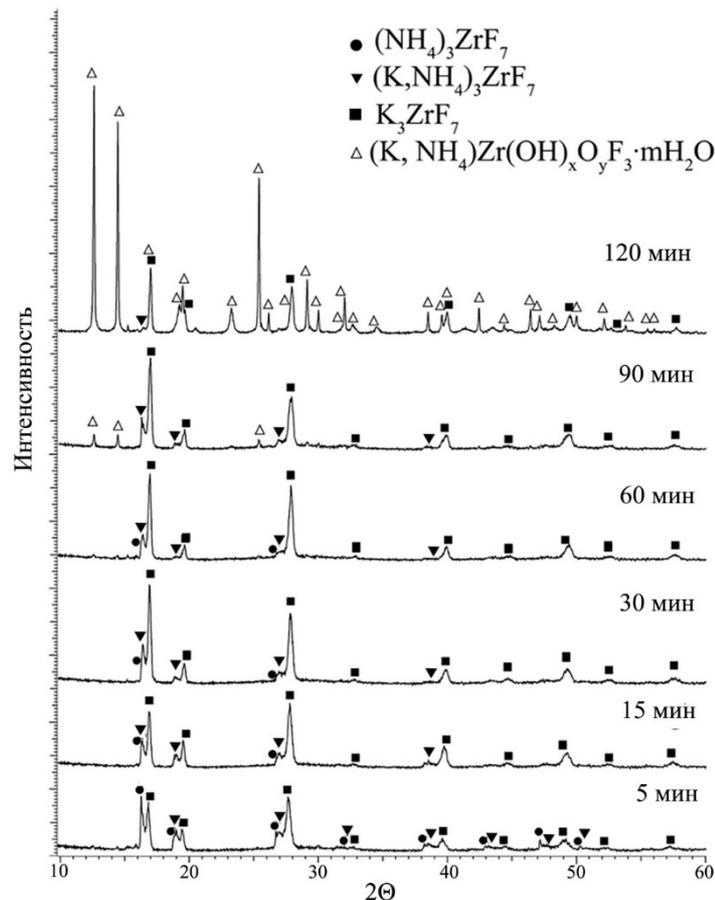


Рисунок 3.16 – Фазовый состав продуктов взаимодействия $(NH_4)_3ZrF_7$ с стехиометрическим количеством 2,7 М КОН в течение 5-120 мин

Увеличение количества КОН на 100% приводит к интенсификации процесса конверсии и смещению равновесия в сторону образования рентгеноаморфного гидроксида для всех изученных фтороцирконатов, кроме K_2ZrF_6 . Так, для гептафтороцирконатов калия и аммония образование рентгеноаморфного

гидроксида наблюдается уже через 5 мин (рис. 3.17), тогда как для гексафтороцирконата аммония рентгеноаморфный гидроксид образуется через 15 мин после начала контакта фаз (рис. 3.18).

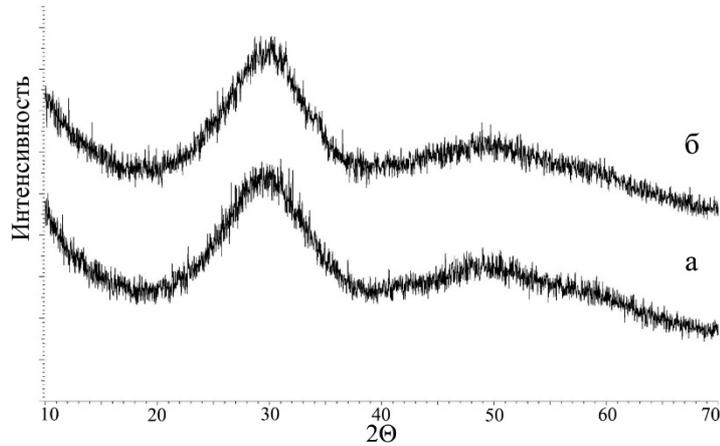


Рисунок 3.17 – Дифрактограммы продуктов взаимодействия K_3ZrF_7 (а) и $(NH_4)_3ZrF_7$ (б) с 100% избытком от СНК 2,7М раствора КОН в течение 5 мин

Анализ результатов РФА и зависимостей степени конверсии от длительности контакта для фтороцирконатов аммония позволяет сделать вывод о том, что в процессе ГК в результате выделения в щелочной раствор фторида аммония образуется «буферная система», препятствующая протеканию процесса ГК.

По-видимому, среди фтороцирконатов аммония более реакционноспособным в начальный период является $(NH_4)_3ZrF_7$, но вследствие выделения большего количества NaF в раствор образующаяся буферная система является более устойчивой, и поэтому конечная кажущаяся степень ниже, чем у $(NH_4)_2ZrF_6$. Сместить равновесие позволяет увеличение количества КОН.

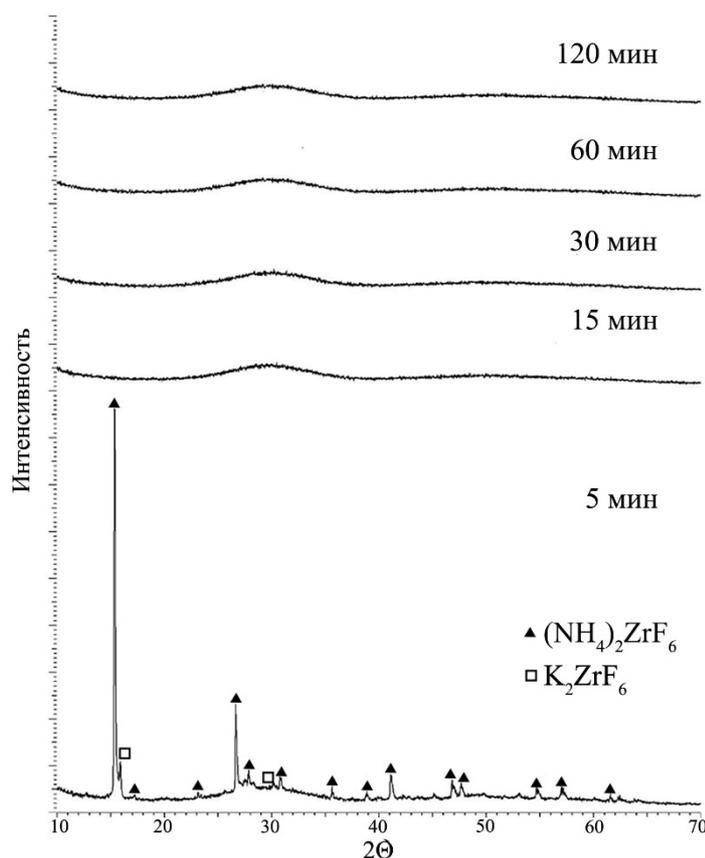


Рисунок 3.18 – Фазовый состав продуктов взаимодействия $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ с 100% избытком от СНК 2,7М раствора КОН в течение 5-120 мин

3.2.3. Химический состав продуктов конверсии

Синтезированный в течение 1-2 ч при помощи избыточного количества КОН гидроксид имеет низкую относительную влажность: из K_2ZrF_6 – $43 \pm 3\%$; из K_3ZrF_7 – $46 \pm 2\%$; из Cs_2ZrF_6 – $47 \pm 1\%$; из $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ – $36 \pm 2\%$; из $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$ – $38 \pm 4\%$.

Для определения состава полученные при ГК твердые продукты были проанализированы на содержание ОН-групп, калия, циркония.

На рис. 3.19 представлена зависимость содержания циркония, ОН-групп, калия и фтора в продуктах ГК разных фтороцирконатов от длительности процесса.

Как и следовало ожидать, с увеличением длительности контактирования фаз в продуктах конверсии наблюдается увеличение содержания циркония и ОН- групп и снижение содержания калия и фтора.

Необходимо отметить, что при достижении степени конверсии близкой к 100% содержание циркония в гидроксиде составляет 45-65%, а его состав приближается к δ -форме – $ZrO_{1.5}(OH)$ (прекурсоры – фтороцирконаты щелочных элементов) или к смеси δ - и γ -форм (прекурсоры – фтороцирконаты аммония).

Присутствие небольшого количества калия в продуктах конверсии фтороцирконатов аммония и цезия, связано, по-видимому, с тем, что в использованных условиях промывки (трехкратно ацетоном при Т:Ж = 1:10) полностью удалить примеси из агрегатов продуктов не удалось.

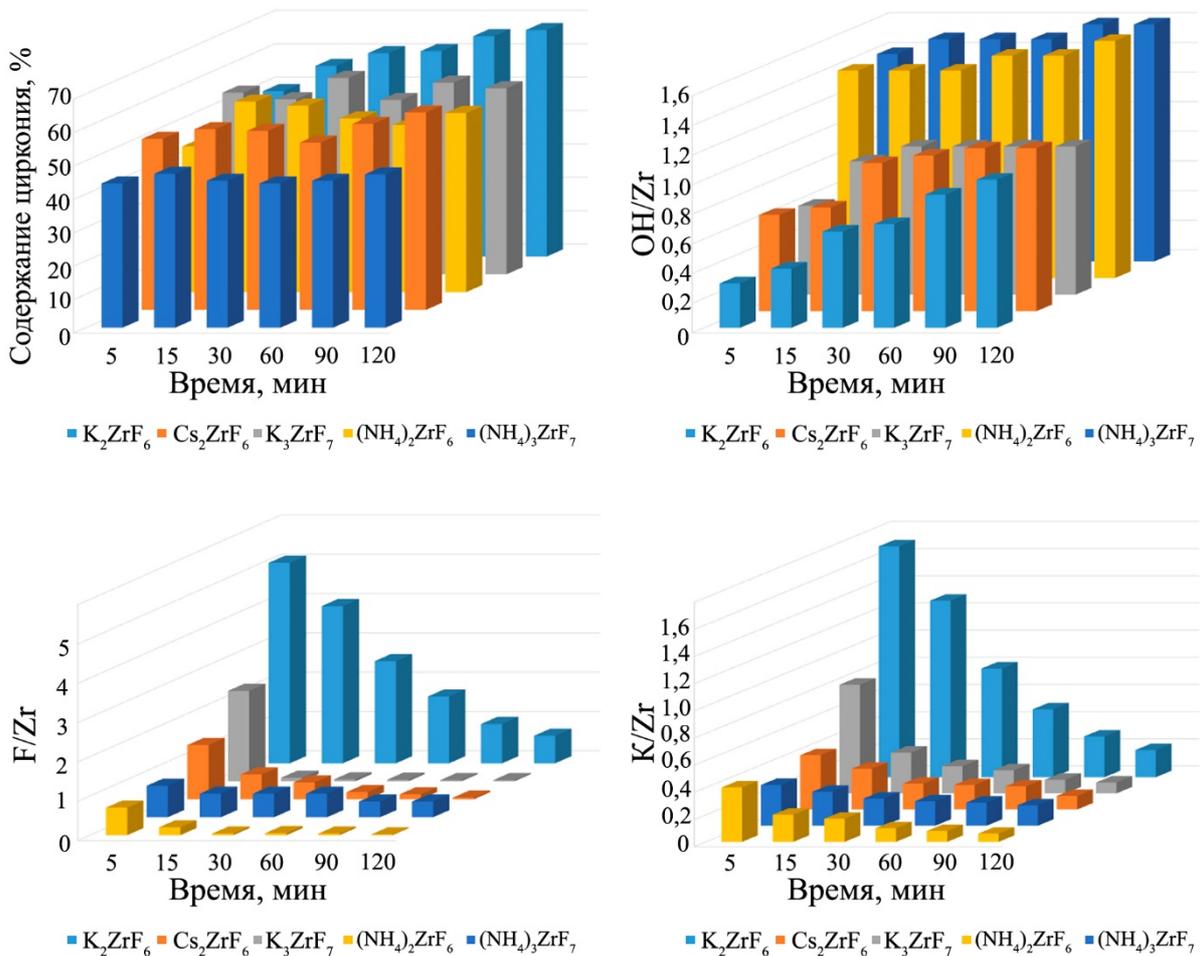


Рисунок 3.19 –Содержание циркония, OH-групп, фтора и калия в продуктах ГК разных фтороцирконатов

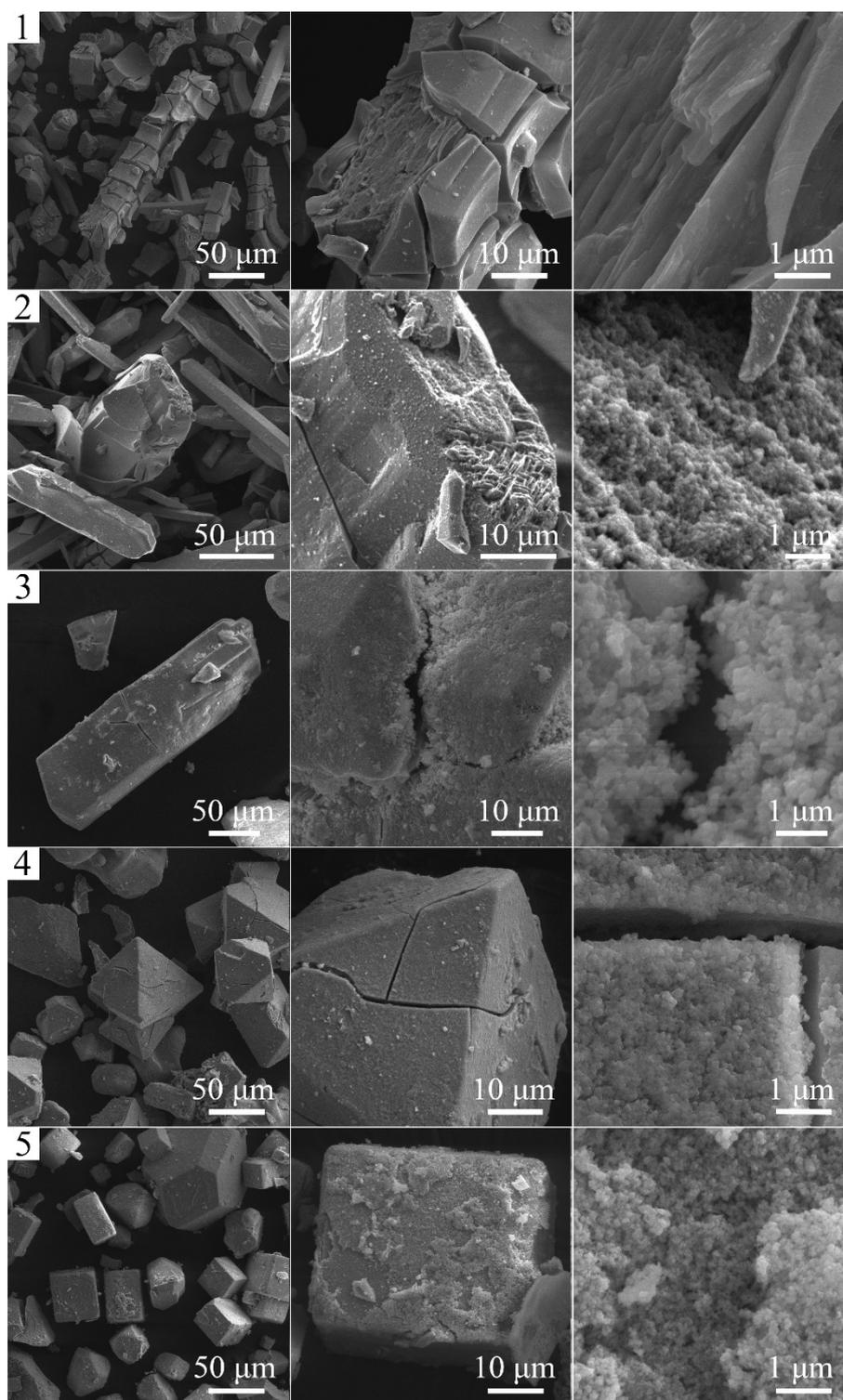
3.2.4. Морфология продуктов конверсии

На рис. 3.20 представлена морфология гидроксида циркония в образцах, полученных из разных фтороцирконатов. По форме и размеру агломераты частиц гидроксида циркония близки к кристаллам исходных фтороцирконатов, но при этом, по-видимому, вследствие возникающих в процессе ГК микронапряжений в кристаллах из-за различий в плотности фтороцирконатов и гидроксида, наблюдается частичное их разрушение. Оценка среднего размера кристаллов фтороцирконатов и кристаллоподобных агрегатов гидроксида показала, что средний размер агрегатов последнего (по ширине) на 15% меньше исходных кристаллов в случае K_2ZrF_6 и Cs_2ZrF_6 , и на 26-30% – в случае $(NH_4)_2ZrF_6$, $(NH_4)_3ZrF_7$ и K_3ZrF_7 .

Синтезированный из разных фтороцирконатов гидроксид является наноструктурированным порошком, агломераты которого сложены агрегатами преимущественно округлой формы со средним размером 80 нм (K_2ZrF_6), 97 нм (K_3ZrF_7), 96 нм ($(NH_4)_3ZrF_7$), 84 нм ($(NH_4)_2ZrF_6$) и 100 нм (Cs_2ZrF_6).

Полученные при термообработке этих порошков гидроксида оксиды наследуют их морфологию.

Таким образом, при получении порошков наноструктурированного гидроксида циркония с заданной морфологией ее контроль можно осуществлять за счет регулирования размера кристаллов прекурсора.



1 – $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$; 2 – K_2ZrF_6 ; 3 – Cs_2ZrF_6 ;

4 – $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$; 5 – K_3ZrF_7

Рисунок 3.20 – Морфология частиц гидроксида циркония, синтезированного из разных фтороцирконатов

3.3. Влияние условий гетерофазной конверсии K_2ZrF_6 на синтез гидроксида циркония и его характеристики

Поскольку среди изученных фтороцирконатов щелочных элементов и аммония наименьшей реакционной активностью при гетерофазной конверсии в гидроксид обладал K_2ZrF_6 , и синтезировать гидроксид, не содержащий реликтовой фазы в заданных условиях не удалось, а также с учетом того, что среди фтороцирконатов только это соединение в основном используется в технологии циркония (полупродукт, образующийся при переработке циркона, и использующийся для перехода от кристаллизационного варианта технологии разделения циркония и гафния к экстракционному [80]), представляло интерес более подробно изучить влияние условий ГК на синтез гидроксида циркония.

3.3.1. Влияние типа основания

Известно, что тип основания может оказывать значительное влияние на гетерофазную конверсию соединений циркония. В работах Сахарова В.В. с соавторами (в частности, [38]) на примере оксихлоридов и сульфатов циркония и гафния показано, что использование для ГК растворов щелочей более целесообразно, чем аммиака. Поэтому представляло установить влияние типа основания на процесс ГК гексафтороцирконата калия.

Гетерофазную конверсию реактивного гексафтороцирконата калия осуществляли в термостатируемом реакторе при перемешивании фаз ($n = 1000$ об/мин) при $t = 25 \pm 1^\circ\text{C}$. По завершении процесса фазы разделяли фильтрованием, продукты ГК промывали трехкратно дистиллированной водой (Т:Ж = 1:10) и направляли на исследование химическими и физико-химическими методами анализа, а фильтрат – на определение фторид-иона.

В работе использовали реактивный K_2ZrF_6 со средней шириной кристаллов около 100 мкм (его характеристики приведены в разделе 3.1.1). Расчет стехиометрически необходимого количества основания для ГК ФЦК в гидроксид циркония проводили по уравнению 2.2.

Анализ зависимостей степени конверсии от длительности контакта фаз подтвердили большую эффективность щелочей (рис. 3.21). Основания по эффективности можно расположить в ряд: $NH_3 \cdot H_2O < NaOH < KOH$.

Формально-кинетический анализ кинетических уравнений показал, что наиболее хорошо полученные закономерности описываются диффузионными уравнениями (Таблица 3.3).

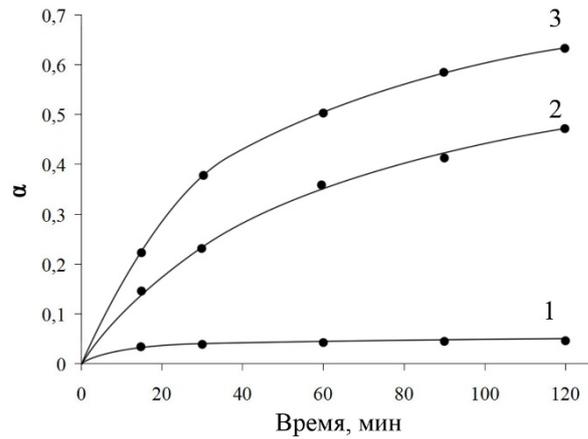
На рис. 3.22 представлены результаты математической обработки по уравнению Журавлева-Лесохина-Тимпельмана

$$\left[(1 - \alpha)^{-1/3} - 1 \right]^2 = kt \quad (3.1)$$

Таблица 3.3 – Константы скорости и коэффициенты детерминации, рассчитанные по различным кинетическим уравнениям

| Реагент | Уравнение* | | | | | | | |
|-------------------|---------------------------------|-------|---------------------------------|----------------------|---------------------------------|-------|---------------------------------|-------|
| | Валенси | | Кригера-Циглера | | Журавлева | | Сжимающегося цилиндра | |
| | $k \cdot 10^3, \text{мин}^{-1}$ | R^2 | $k \cdot 10^3, \text{мин}^{-1}$ | R^2 | $k \cdot 10^3, \text{мин}^{-1}$ | R^2 | $k \cdot 10^3, \text{мин}^{-1}$ | R^2 |
| $NH_3 \cdot H_2O$ | 0,01 | 0,977 | 0,003 | 0,978 | 0,003 | 0,968 | 0,2 | 0,786 |
| NaOH | 1,1 | 0,993 | 0,4 | 0,979 | 0,4 | 0,973 | 2,6 | 0,873 |
| KOH | 2,4 | 0,967 | 1,4 | 0,992 | 1,3 | 0,994 | 3,9 | 0,677 |
| Реагент | Яндера | | Гистлинга-Браунштейна | | Валенси-Картера | | Сжимающегося объема | |
| $NH_3 \cdot H_2O$ | 0,002 | 0,977 | 0,002 | 0,977 | 0,002 | 0,977 | 0,2 | 0,788 |
| NaOH | 0,3 | 0,991 | 0,3 | 0,993 | 0,3 | 0,993 | 1,8 | 0,888 |
| KOH | 0,6 | 0,976 | 0,6 | 0,976 | 0,5 | 0,940 | 2,8 | 0,717 |
| Реагент | анти-Гистлинга-Браунштейна | | | анти-Валенси-Картера | | | | |
| $NH_3 \cdot H_2O$ | 0,002 | | | 0,976 | | | | |
| NaOH | 0,2 | | | 0,989 | | | | |
| KOH | 0,2 | | | 0,756 | | | | |
| | | | | 0,002 | | 0,002 | | |
| | | | | 0,2 | | 0,2 | | |
| | | | | 0,3 | | 0,3 | | |

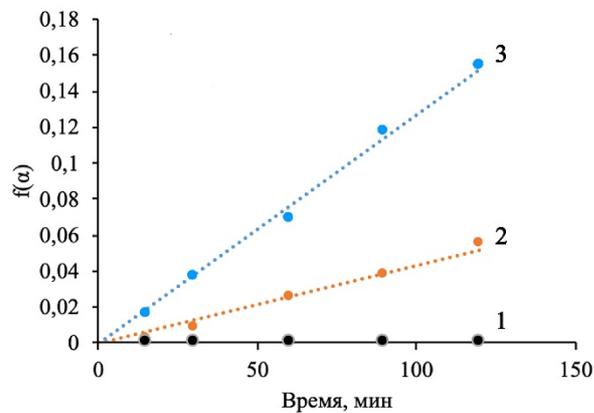
* Примечание: здесь и далее приведены результаты расчета константы скорости по уравнением с $R^2 > 0,6$



1 – NH₃·H₂O; 2 – NaOH; 3 – KOH

Рисунок 3.21 – Степень конверсии K₂ZrF₆ в гидроксид циркония эквимольными растворами оснований

Это уравнение предполагает, что скорость твердофазного процесса обратно пропорциональна толщине слоя продукта (как у Яндера) и прямо пропорциональна доле диффундирующего компонента, не вступившего в реакцию. Оно учитывает изменение концентрации диффундирующего вещества по мере протекания реакции.

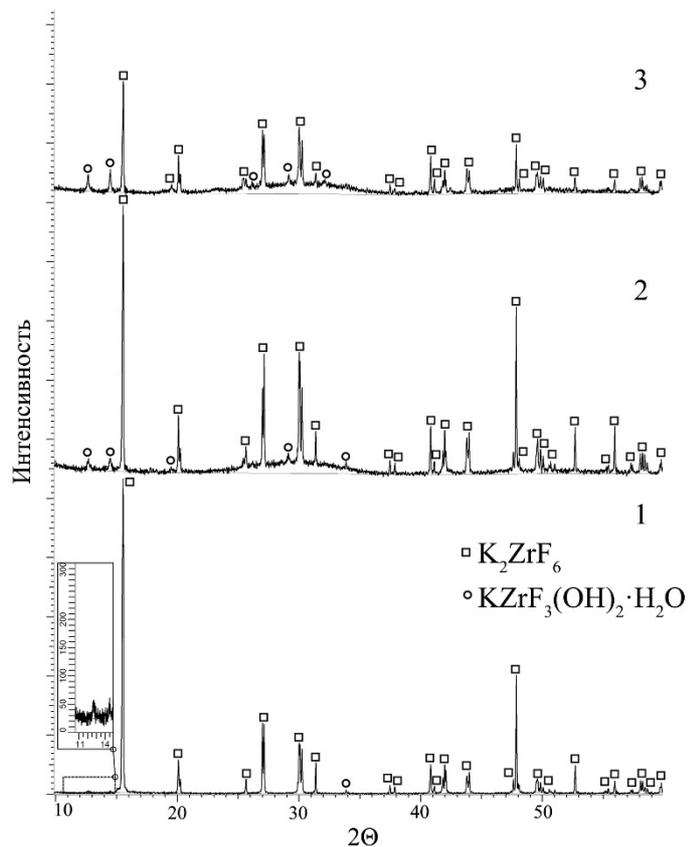


1 – NH₃·H₂O; 2 – NaOH; 3 – KOH

Рисунок 3.22 – Зависимость $f(\alpha)$ от длительности взаимодействия K₂ZrF₆ с разными основаниями

Рассчитанные константы скорости реакции k процесса гетерофазной конверсии гексафтороцирконата калия растворами аммиака, NaOH и KOH составили $0,003 \cdot 10^{-3}$, $0,4 \cdot 10^{-3}$ и $1,3 \cdot 10^{-3}$ мин⁻¹ соответственно.

По данным РФА (рис. 3.23), увеличение длительности контакта фаз при использовании щелочей приводит к снижению содержания реликтовой фазы и увеличению рентгеноаморфного галло (рентгеноаморфный гидроксид) в области $2\Theta = 25-40^\circ$.



1 – $NH_3 \cdot H_2O$; 2 – $NaOH$; 3 – KOH

Рисунок 3.23 – Фазовый состав продуктов взаимодействия K_2ZrF_6 с стехиометрическим количеством 2,7 М раствора основания в течение 120 мин

В небольшом количестве присутствует промежуточная фаза $KZrF_3(OH)_2 \cdot H_2O$. При использовании в качестве основания раствора аммиака конверсия в гидроксид практически не протекает, спустя 2 часа основной фазой является K_2ZrF_6 , (наблюдается присутствие $\sim 5\%$ фазы $KZrF_3(OH)_2 \cdot H_2O$), рентгеноаморфное галло отсутствует.

В связи с тем, что более эффективным для гетерофазной конверсии K_2ZrF_6 является KOH , то последующие эксперименты проводили с его участием.

3.3.2. Влияние концентрации основания

Наряду с природой основания, согласно [52,53], на процесс ГК хлорсодержащих соединений циркония (оксохлорида, тетраоксида) и сульфатов циркония влияет, концентрация основания. Поэтому представляло интерес изучить влияние этого фактора.

На рис. 3.24 представлена зависимость степени конверсии K_2ZrF_6 в гидроксид циркония раствором КОН, взятым в стехиометрическом количестве, при контакте фаз в течение 60 мин. Действительно, увеличение концентрации раствора с 0,5 моль/л до 5 моль/л значительно (более чем в 5 раз) способствует повышению степени конверсии фтороцирконата в гидроксид.

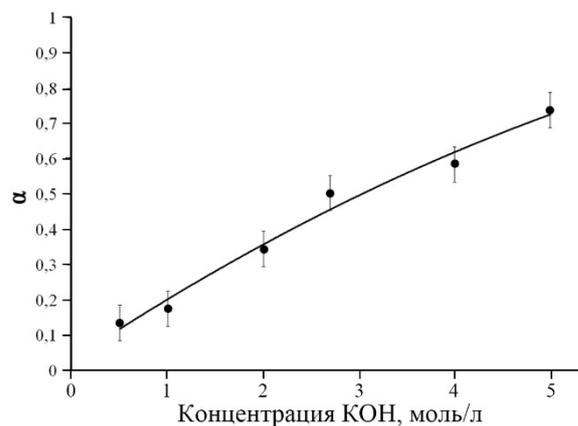


Рисунок 3.24 – Зависимость степени конверсии K_2ZrF_6 в гидроксид от концентрации раствора КОН

Содержание циркония с увеличением концентрации в продуктах конверсии (после их сушки) повышается с 35 до 53%.

На основании результатов химического анализа и расчетов по уравнению реакции (2.2) был установлен состав продуктов ГК K_2ZrF_6 (время контакта фаз 60 мин) растворами КОН различной концентрации (таблица 3.4.).

Повышение концентрации гидроксида калия при его взаимодействии с K_2ZrF_6 в течение относительно небольшого времени (60 мин) при комнатной

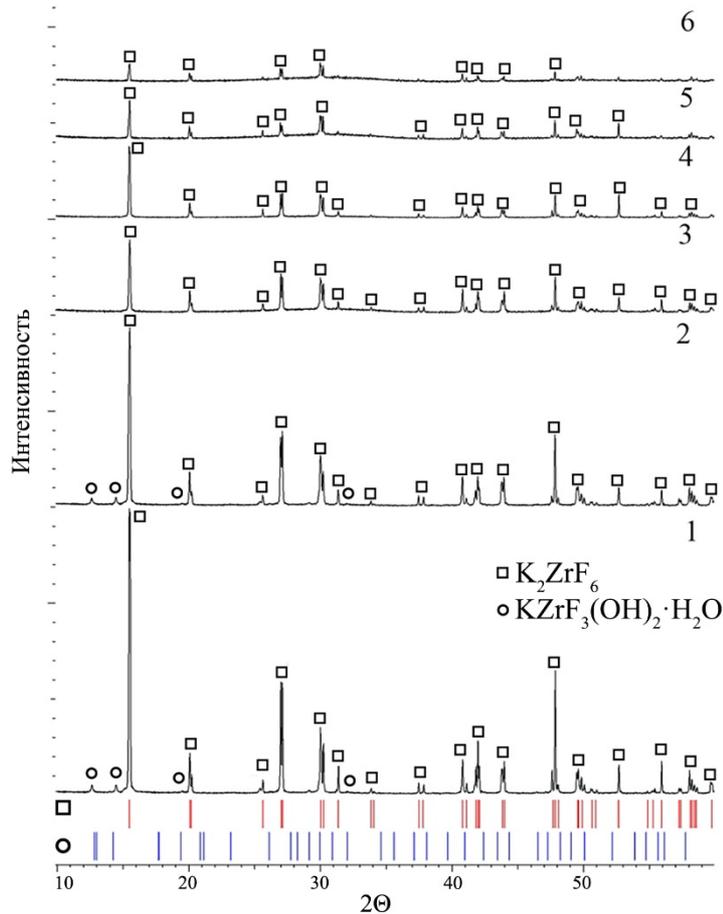
температуре значительно ускоряет процессы старения в образующемся гидроксиде циркония.

Таблица 3.4. – Влияние концентрации КОН на состав продуктов ГК

| Концентрация КОН, моль/л | K/Zr | F/Zr | ОН/Zr | O ²⁻ /Zr | Состав продуктов конверсии |
|-----------------------------|------|------|-------|---------------------|----------------------------|
| 0,5 | 1,72 | 5,19 | 0,5 | 0,01 | 0,87 ФЦК + 0,13 α |
| 1,0 | 1,54 | 4,84 | 0,6 | 0,05 | 0,80 ФЦК + 0,10 α + 0,10 β |
| 2,0 | 1,23 | 3,93 | 0,9 | 0,20 | 0,65 ФЦК + 0,22 β + 0,13 γ |
| 2,7 | 1,00 | 2,98 | 0,8 | 0,61 | 0,50 ФЦК + 0,30 γ + 0,20 δ |
| 4,0 | 0,75 | 2,58 | 0,7 | 0,74 | 0,43 ФЦК + 0,13 γ + 0,44 δ |
| 5,0 | 0,46 | 1,57 | 0,6 | 1,14 | 0,30 ФЦК + 0,70 δ |

Примечание: α- – Zr(OH)₄; β- – ZrO_{0,5}(OH)₃; γ- – ZrO(OH)₂; δ- – [ZrO_{1,5}(OH)]_n

В условиях эксперимента продуктами ГК при концентрации КОН до 0,5 моль/л являются исходный ФЦК и α-форма гидроксида циркония, тогда как в интервале концентраций КОН = 1÷2 моль/л – уже смесь α- и β-форм и β- и γ-форм. Повышение концентрации КОН до 2,7 моль/л приводит к появлению наряду с γ-формой гидроксида циркония δ-формы, которая становится доминирующей в продукте ГК, полученном при концентрации КОН 5 моль/л. Необходимо отметить, что δ-форма гидроксида циркония была получена из тетрахлорида циркония лишь после длительного (7–12 сут) его “старения” в концентрированном растворе КОН (20%) [29]. В продуктах ГК при использовании растворов КОН с низкой концентрацией (менее 1 моль/л) доминирующей фазой является K₂ZrF₆ (JCPDS № 44-0843) (рис. 3.25.).



1 – 0,5; 2 – 1,0; 3 – 2,0; 4 – 2,7; 5 – 4,0; 6 – 5,0 (моль/л)

Рисунок 3.25 – Фазовый состав продуктов ГК K_2ZrF_6 растворами KOH

В небольшом количестве (2–3%) также присутствует фаза $KZr(OH)_2F_3 \cdot H_2O$. Эта фаза отсутствует в продуктах ГК, полученных с использованием KOH более высоких концентраций. При повышении концентрации KOH наблюдается уменьшение интенсивности рефлексов фазы K_2ZrF_6 и увеличение в области $2\theta = 25^\circ$ – 35° интенсивности рентгеноаморфного галло (гидроксида циркония).

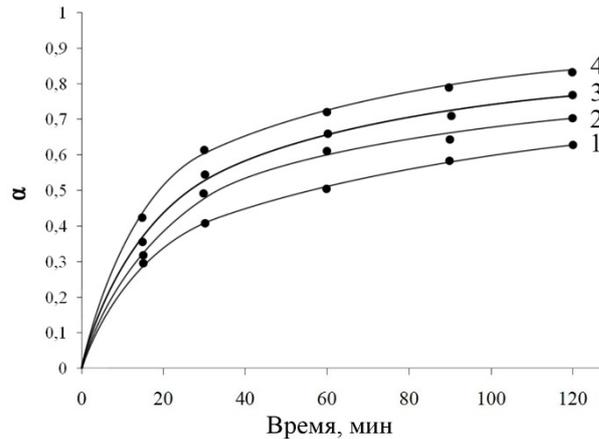
3.3.3. Влияние количества основания

Другим важным фактором, который влияет на степень конверсии является соотношение реагентов, которое мы обозначим как S:

$$S = \frac{n(\text{MOH})}{4 \cdot n(\text{Zr}^{4+})} \quad (3.2)$$

где n – количество вещества, моль.

На рис. 3.26 представлено влияние S и длительности контакта фаз на степень конверсии.



1 – 1; 2 – 1,5; 3 – 2; 4 – 3

Рисунок 3.26 – Кинетические кривые процесса ГК K_2ZrF_6 при разном соотношении количеств реагентов S

Можно видеть, что с увеличением избыточного количества КОН степень конверсии возрастает, но даже 200% избыток КОН не позволяет за 120 мин достичь полной конверсии ($\alpha = 0,83$). Анализ зависимостей показывает, что начиная с 30 мин кривые практически симбатны, при этом полуконверсии уменьшается примерно в 3 раза с увеличением S в 3 раза: 60 мин ($S = 1$) \rightarrow 40 мин ($S = 1,5$) \rightarrow 30 мин ($S = 2$) \rightarrow 20 мин ($S = 3$).

Расчет констант скорости по уравнению Журавлева показал, что значения k линейно увеличиваются с увеличением избытка основания в исследуемом диапазоне S .

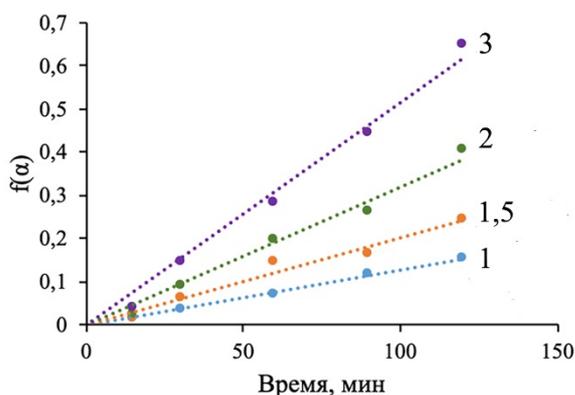


Рисунок 3.27 – Зависимость $f(\alpha)$ от длительности взаимодействия K_2ZrF_6 с КОН при разном соотношении S

Константы скорости реакции k процесса гетерофазной конверсии гексафтороцирконата калия растворами КОН при S равным 1, 1,5; 2 и 3 составили $1,3 \cdot 10^{-3}$, $2,0 \cdot 10^{-3}$, $3,2 \cdot 10^{-3}$ и $5,1 \cdot 10^{-3}$ мин^{-1} соответственно.

По данным РФА, в продуктах ГК, полученных за сопоставимое время при увеличении S содержание рентгеноаморфной фазы увеличивается.

По данным химического анализа в продуктах конверсии (120 мин) увеличение S с 1 до 3 приводит к:

снижению содержания K/Zr с 0,7 до 0,5

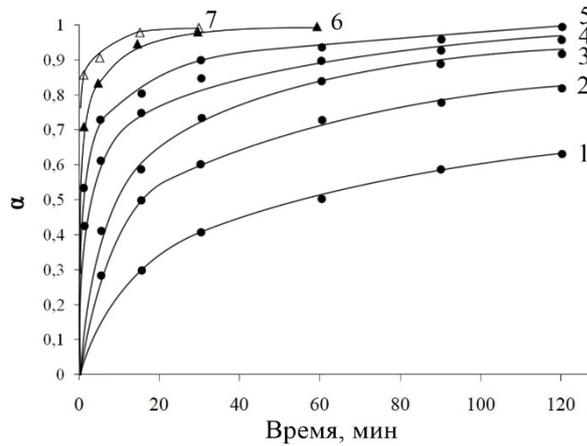
F/Zr с 2,2 до 1,0;

увеличению содержания O^{2-}/Zr с 0,9 до 1,3.

Содержание OH/Zr практически не меняется и составляет 0,7-0,8.

3.3.4. Влияние температуры

Известно, что одним из способов интенсификации химических процессов является повышение температуры. Эксперименты по влиянию температуры на процесс ГК проводили со стехиометрическим количеством ($S = 1$) 2,7М раствора КОН. Зависимость степени конверсии от длительности контакта K_2ZrF_6 с растворами КОН разной температуры представлена на рис. 3.28.



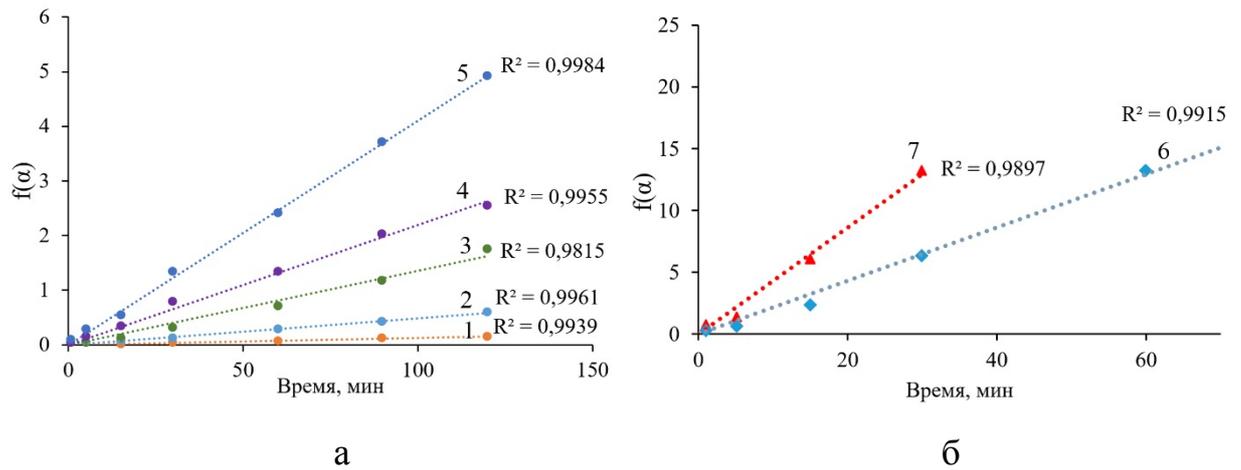
1 – 25°C; 2 – 40°C; 3 – 55°C; 4 – 70°C; 5-7 – 85°C

Рисунок 3.28 – Кинетические кривые процесса ГК K_2ZrF_6 в гидроксид циркония 2,7М (1-6) и 5М (7) растворами КОН взятыми при $S = 1$ (1-5) и $S = 2$ (6-7) и разных температурах

Повышение температуры раствора с 25°C до 85°C значительно интенсифицирует процесс ГК, время полуконверсии сокращается с 60 до 2-3 мин. Степень конверсии, близкую к 1 можно достичь за 2 часа при использовании 2,7М раствора КОН ($S = 1$), нагретого до 85°C. В этих условиях увеличение количества КОН в 2 раза ($S = 2$), а также увеличение концентрации раствора КОН до 5 моль/л значительно увеличивает скорость процесса ГК, полнота которого достигается менее чем за 30 мин (см. также рис. 3.31 и 3.32).

На рис. 3.29 представлены результаты линеаризации кинетических кривых по уравнению Журавлева для расчета констант скорости процесса, а в таблице 3.5 – значения констант скорости процесса ГК, определенные по уравнению Журавлева.

При повышении температуры с 25°C до 85°C константа скорости процесса ГК возрастает в 31,5 раза, при повышении температуры и увеличении количества КОН в 2 раза – 166 раз, а при увеличении температуры, количества КОН в 2 раза и концентрации до 5М – в 332 раза.



1 – 25°C; 2 – 40°C; 3 – 55°C; 4 – 70°C; 5-7 – 85°C

Рисунок 3.29 – Зависимость $f(\alpha)$ от длительности взаимодействия K_2ZrF_6 с 2,7М (1-6) и 5М (7) растворами КОН при $S=1$ (а) и $S=2$ (б) и разных температурах

Таблица 3.5 – Константы скорости процесса ГК K_2ZrF_6 при разных температурах

| t, °C | $C_{\text{КОН}}$, моль/л | S | $k \cdot 10^3$, мин ⁻¹ |
|-------|---------------------------|---|------------------------------------|
| 25 | 2,7 | 1 | 1,3 |
| 40 | | | 4,9 |
| 55 | | | 13,6 |
| 70 | | | 22 |
| 85 | | | 41 |
| 85 | 5 | 2 | 215,8 |
| 85 | | | 431,6 |

Используя значения констант скорости реакции можно оценить кажущуюся энергию активации процесса ГК гексафтороцирконата калия 2,7М раствором КОН при $S=1$ (рис. 3.30).

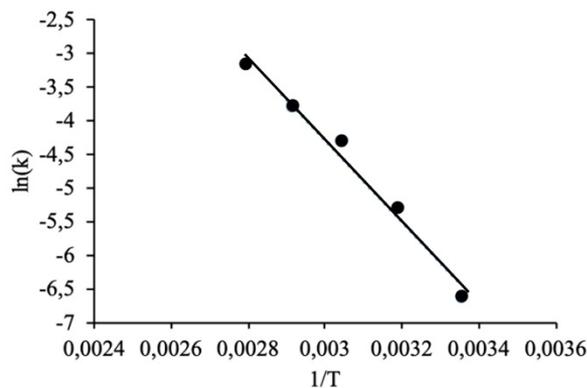


Рисунок 3.30 – Зависимость константы скорости процесса от температуры в Аррениусовских координатах

Рассчитанная энергия активации процесса ГК составила 50,1 кДж/моль.

На рис. 3.31 представлены дифрактограммы продуктов ГК, синтезированных при разных температурах при помощи 2,7М раствора КОН (S=2) в течение 30 мин, а на рис. 3.32 – при помощи 5М раствора при 85°C в течение 1-30 мин.

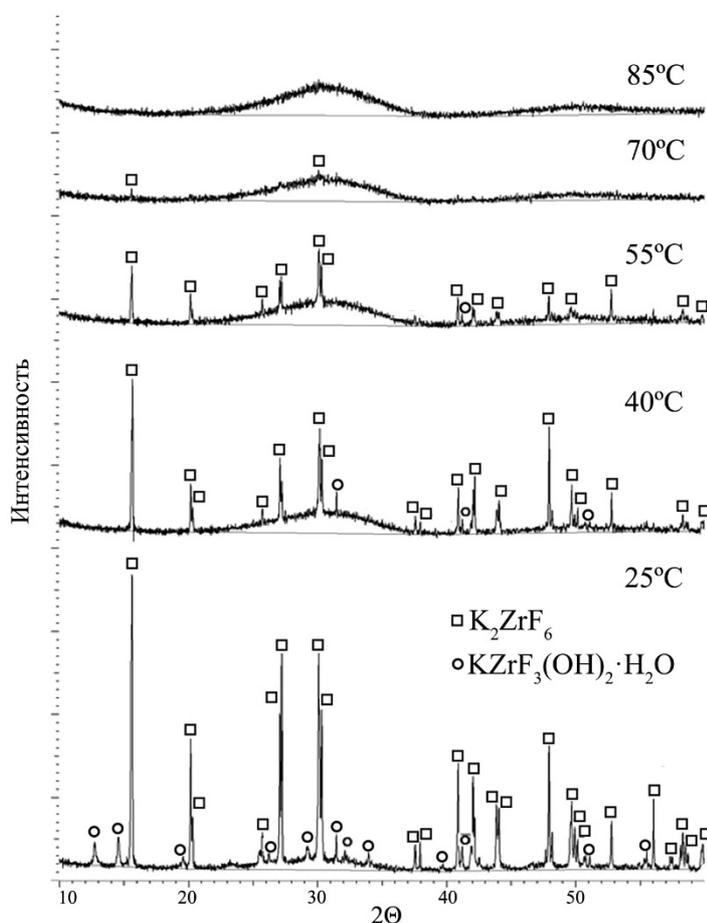


Рисунок 3.31 – Дифрактограммы продуктов ГК K_2ZrF_6 (2,7М КОН, $\tau = 30$ мин, S = 2), полученных при разных температурах

Можно видеть, что в этих условиях при увеличении температуры раствора КОН содержание фазы K_2ZrF_6 снижается, а при 85°C образуется рентгеноаморфный гидроксид, не содержащий кристаллических фаз в своем составе. Промежуточная фаза $KZrF_3(OH)_2 \cdot H_2O$ присутствует только в продуктах конверсии при 25°C.

При использовании 5М раствора КОН при 85°C уже через 15 мин после начала контакта фаз образуется рентгеноаморфный гидроксид, не содержащий кристаллических фаз.

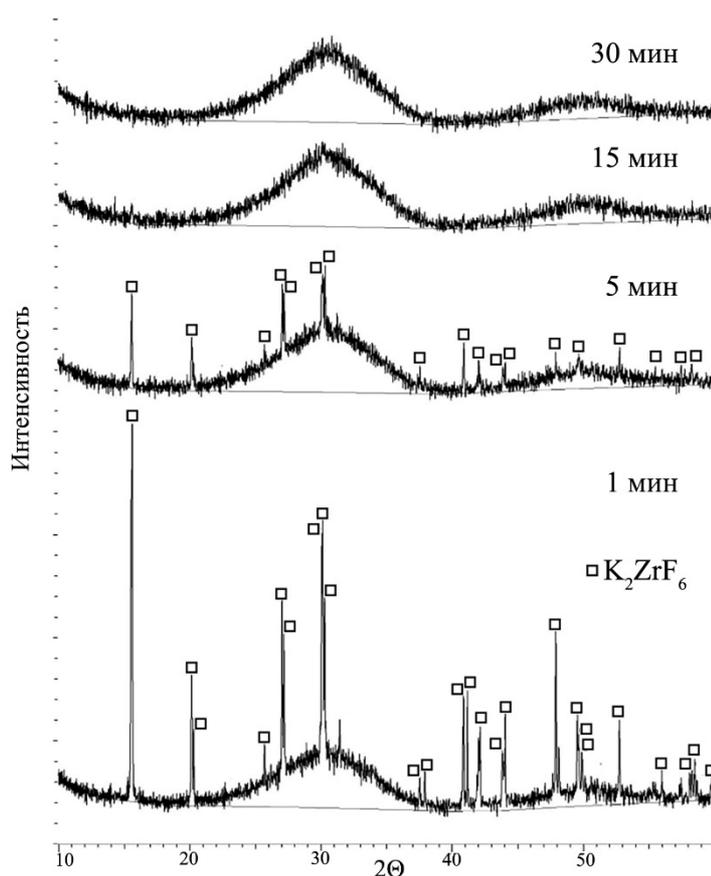


Рисунок 3.32 – Дифрактограммы продуктов ГК K_2ZrF_6 (5М КОН, $t = 85^\circ\text{C}$, $s = 2$), синтезированных в течение 1-30 мин

Химический анализ продуктов ГК, полученных при разных температурах (рис. 3.33) показал, что с увеличением длительности контакта фаз и температуры процесса содержание фтора и калия в продуктах снижается в 4-5 раз. Продукты ГК, полученные при $70-85^\circ\text{C}$ содержат калий и фтор в количестве $\sim 0,1$ К/Зг и $\sim 0,2-0,3$ F/Зг, при этом содержание ОН-групп составляет $\sim 0,8-0,9$, а содержание O^2 -групп 1,4-1,5, т.е полученный гидроксид близок к δ -форме.

Об эффективности повышения температуры раствора КОН для интенсификации процесса ГК свидетельствуют и результаты измерения удельной поверхности продуктов конверсии ($\tau = 120$ мин): изменение температуры с 25 до 85°C приводит к значительному увеличению удельной поверхности – с 4 до 180 $\text{m}^2/\text{г}$ (рис. 3.34).

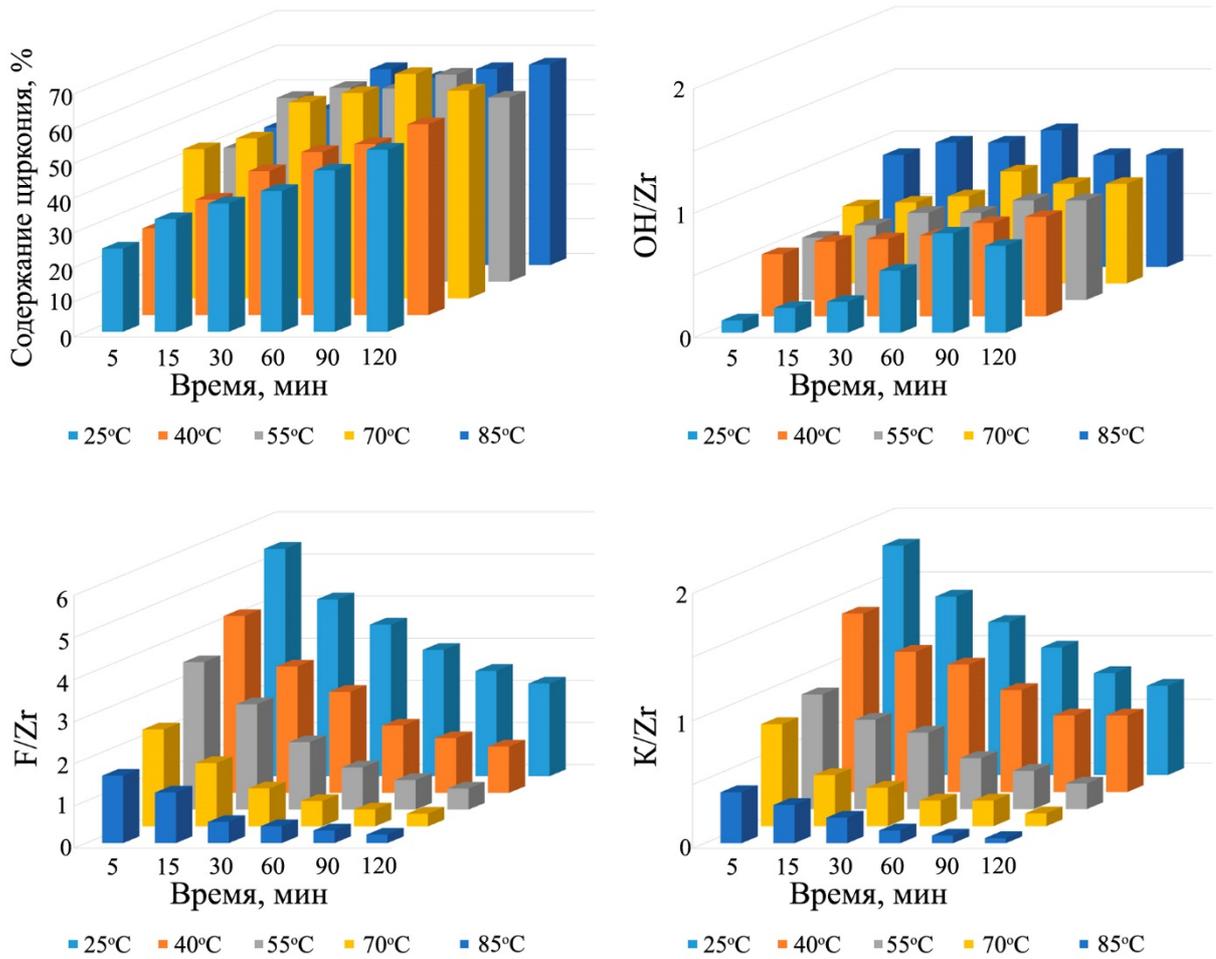


Рисунок 3.33 – Зависимость содержания циркония, OH-групп, фтора и калия в продуктах ГК от длительности и температуры процесса

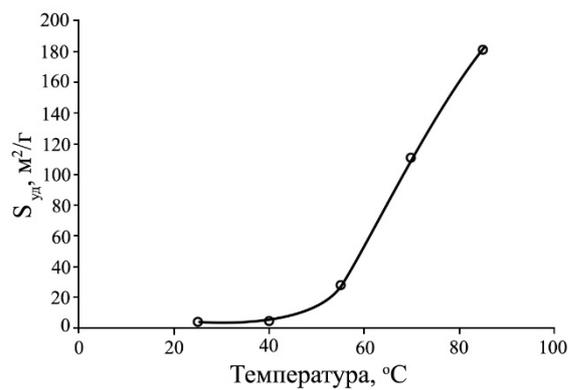


Рисунок 3.34 – Зависимость удельной поверхности гидроксида циркония от температуры раствора КОН

3.3.5. Влияние размера кристаллов

Поскольку гетерофазная конверсия K_2ZrF_6 лимитируется в основном диффузией КОН через слой продукта, то значительное влияние должен оказывать размер кристаллов (ширина). Для установления этого влияния в экспериментах использовали гексафтороцирконат калия с разным размером кристаллов (см. раздел 3.1.1).

На рис. 3.35а представлено влияние размера кристаллов K_2ZrF_6 на степень конверсии K_2ZrF_6 в гидроксид в сопоставимых условиях (2,7М КОН, $t = 25^\circ\text{C}$, $\tau = 60$ минут), а на рис. 3.35б – кинетические кривые для разных фракций кристаллов.

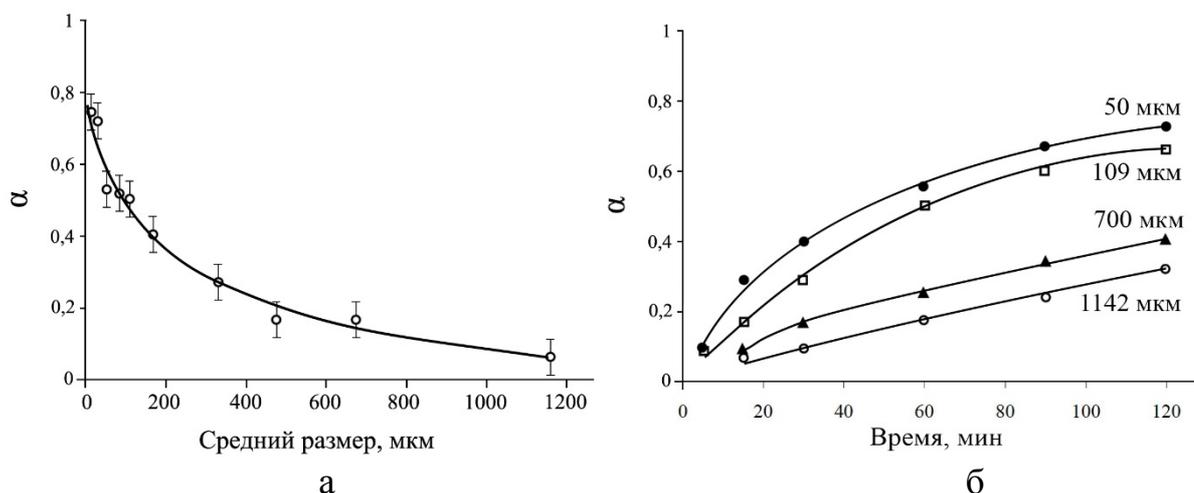


Рисунок 3.35 – Зависимость степени конверсии K_2ZrF_6 от размера кристаллов

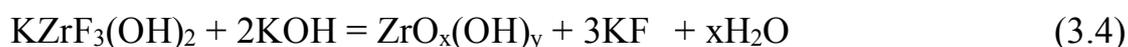
Как и следовало ожидать, уменьшение размера кристаллов приводит к увеличению степени конверсии. Наиболее эффективно процесс конверсии протекает для кристаллов со средним размером менее 100 мкм. При интенсификации процесса ГК путем повышения температуры раствора КОН до 85°C влияние размера кристаллов на степень конверсии снижается.

3.4. Предполагаемый механизм гетерофазной конверсии фтороцирконатов в гидроксид

При гетерофазной конверсии K_2ZrF_6 в условиях перемешивания фаз нами была изучена кинетика процесса. Формально-кинетический анализ показал, что наиболее хорошо полученные закономерности описываются диффузионными уравнениями (Таблица 3.3), в частности, уравнением Журавлева-Лесохина-Тимпельмана. Это уравнение описывает взаимодействие как диффузионно-контролируемый процесс, лимитирующей стадией которого является односторонняя трехмерная диффузия одного из реагентов ко второму реагенту. Оно учитывает изменение концентрации диффундирующего вещества по мере протекания реакции.

В связи с тем, что процесс гетерофазной конверсии лимитируется внутренней диффузией, степень конверсии в значительной мере зависит от размера кристаллов фтороцирконата (рис. 3.35), а также от концентрации раствора КОН (рис. 3.24) и температуры (рис. 3.28).

Присутствие на дифрактограммах продуктов конверсии при 25°C фазы $KZrF_3(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, исчезающей при более высокой температуре, позволяет сделать вывод о том, что взаимодействие протекает также, как и в растворах [19], через стадию образования промежуточных гидроксофтороцирконатов:



где $x = 1 \div 1,5$, $y = 1 \div 2$.

Образующийся $KZrF_3(\text{OH})_2$ является более реакционноспособным, чем K_2ZrF_6 , и поэтому существует только в относительно тонком слое на границе движущегося фронта реакции (рис. 3.36).

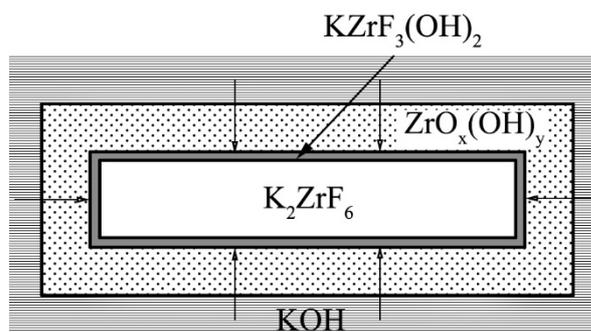


Рисунок 3.36 – Модель гетерофазного взаимодействия K_2ZrF_6 с KOH

По-видимому, в течение короткого времени (секунды) с момента контакта фаз на поверхности кристалла образуется тонкий плотный слой (2-3 мкм) гидроксида, через который раствор KOH диффундирует внутрь кристалла. На рис. 3.37 слева отмечены фрагменты тонкой плотной оболочки.

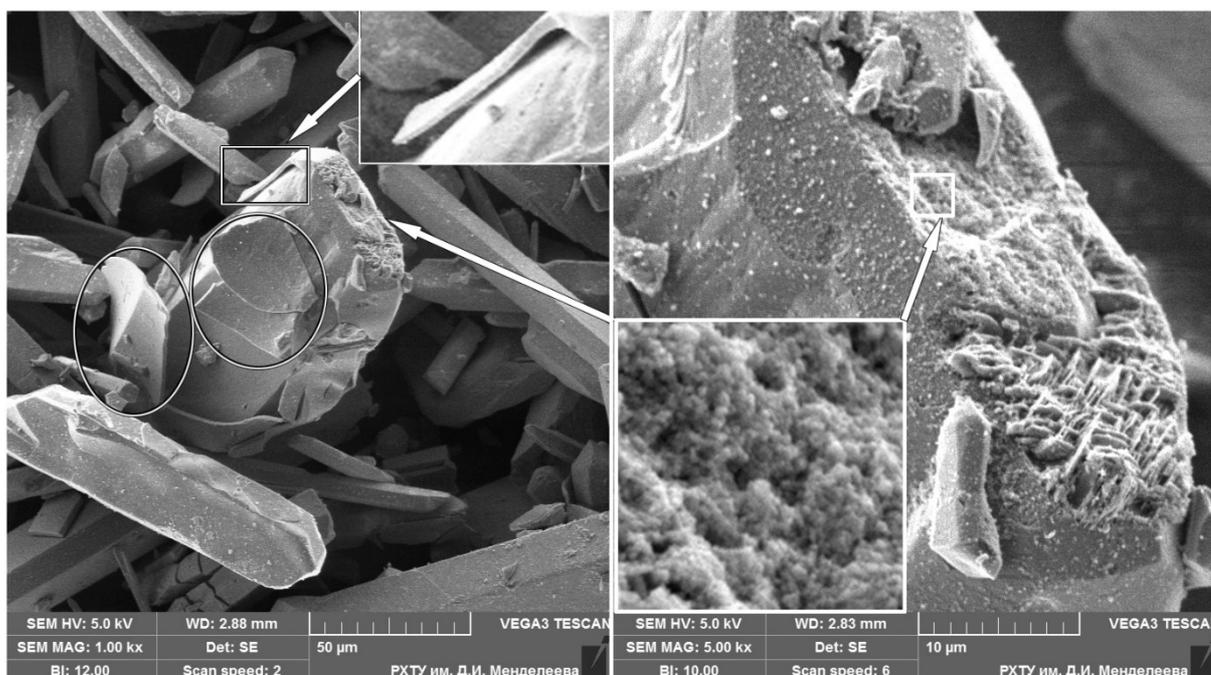


Рисунок 3.37 – Кристаллоподобный гидроксид, полученный из K_2ZrF_6

С увеличением длительности контакта фаз и расстояния от поверхности кристалла, концентрация диффундирующего внутрь кристалла KOH снижается, в результате центральная часть агломерата кристаллоподобного гидроксида является рыхлой (рис. 3.37, справа). Образуется наноструктурированный рентгеноаморфный гидроксид. Различия в плотности исходного кристалла

фтороцирконата и продукта конверсии приводят к тому, что кристаллоподобные агрегаты частично разрушаются. Образование кристаллоподобных гидроксидов из других фтороцирконатов протекает аналогичным образом (рис. 3.20).

В случае использования в качестве прекурсоров фтороцирконатов аммония в процессе гетерофазной конверсии образуется буферная система, содержащая фторид аммония, поэтому конверсия фтороцирконата в гидроксид прекращается, и из уже из полученного гидроксида образуются смешанные гидроксофтороцирконаты калия и аммония (рис. 3.16). Образование подобных соединений с мольным отношением $F/Zr = 3$ авторы [81] наблюдали в системе гидроксид циркония – $H_2O - (NH_4F-KF)$. Смещение равновесия за счет увеличения количества избыточного КОН приводит к разрушению устойчивых при $pH = 5-9$ основных солей [19] и образованию гидроксида циркония.

Различия в кристаллическом строении фтороцирконатов обуславливают различия в скорости конверсии их в гидроксид циркония, зависящей от ионного радиуса катиона и увеличивающаяся в ряду $K_2ZrF_6 (1,33\text{Å}) < (NH_4)_2ZrF_6 (1,43\text{Å}) < Cs_2ZrF_6 (1,67\text{Å})$. Наименее реакционноспособными (см. раздел 3.2.1) среди фтороцирконатов являются гексафтороцирконаты, содержащие анионы ZrF_6^{2-} , устойчивость которых значительно выше, чем ZrF_7^{3-} и большинства других фторидных комплексов [79].

Таким образом, гетерофазная конверсия фтороцирконатов щелочных элементов и аммония – это диффузионный обменный процесс, сопровождающийся разрушением комплексного иона и заменой фторид-иона на гидроксид-ион через стадию образование промежуточных гидроксофтороцирконатов щелочных элементов и аммония.

ГЛАВА 4. ГЕТЕРОФАЗНАЯ КОНВЕРСИЯ ХЛОРСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ ЦИРКОНИЯ В ГИДРОКСИД

4.1. Характеристики хлорсодержащих соединений циркония

В работе использовали оксихлорид циркония, синтезированный из реактивного ОХЦ по методике, приведенной в разделе 2.1.2.2. Полученный ОХЦ, по данным РФА (рис. 4.1, а) являлся монофазным и отвечал соединению состава $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (JCPDS 72-1153).

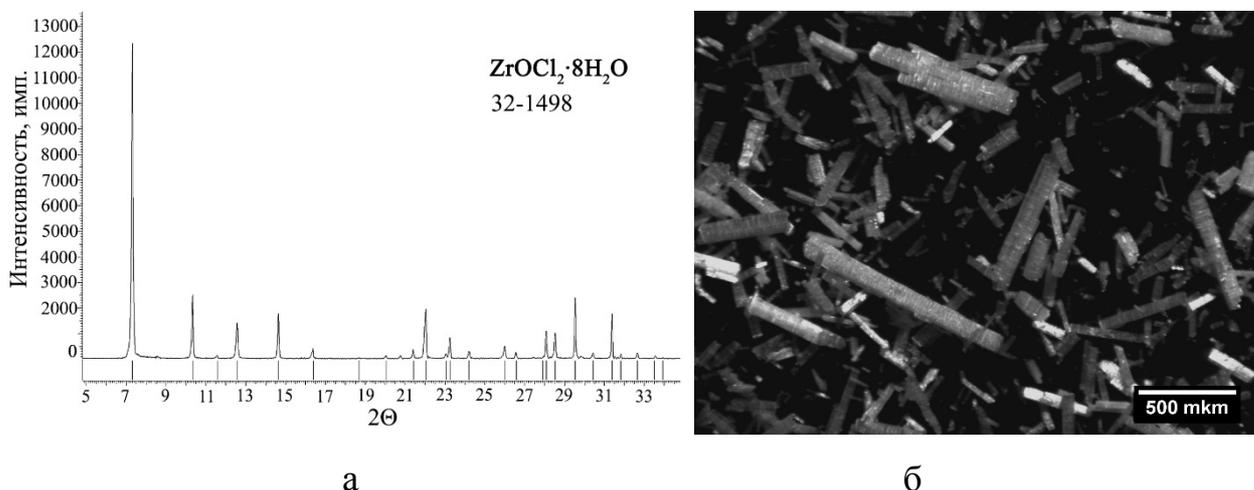


Рисунок 4.1 – Дифрактограмма оксихлорида циркония (а) и его микрофотография (б)

По данным оптической микроскопии ОХЦ после перекристаллизации состоял из прозрачных кристаллов игольчатой формы со средним размером по длине 536 мкм и ширине 51 мкм ($l/d = 10,5$) (рис. 4.1, б).

Кроме того, в работе использовали другие кристаллогидраты оксихлорида циркония, синтез которых осуществляли термообработкой ОХЦ в фарфоровой чаше в вакуумном сушильном шкафу при температурах 45-90°C. По данным РФА (рис. 4.2) термообработка $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ при температуре 45°C приводит к образованию соединения – $ZrOCl_2 \cdot 6H_2O$ (JCPDS №47-0815). Термообработка

$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ при температуре $65^\circ C$ приводит к образованию смеси соединений – $ZrOCl_2 \cdot 4H_2O$ (JCPDS №18-1497) и $ZrOCl_2 \cdot 6H_2O$, кроме того на дифрактограмме при этой температуре присутствуют рефлексы (основной при $2\Theta = 7,9^\circ$) фазы, состав которой определить не удалось, предположительно, она относится к пентахлориду.

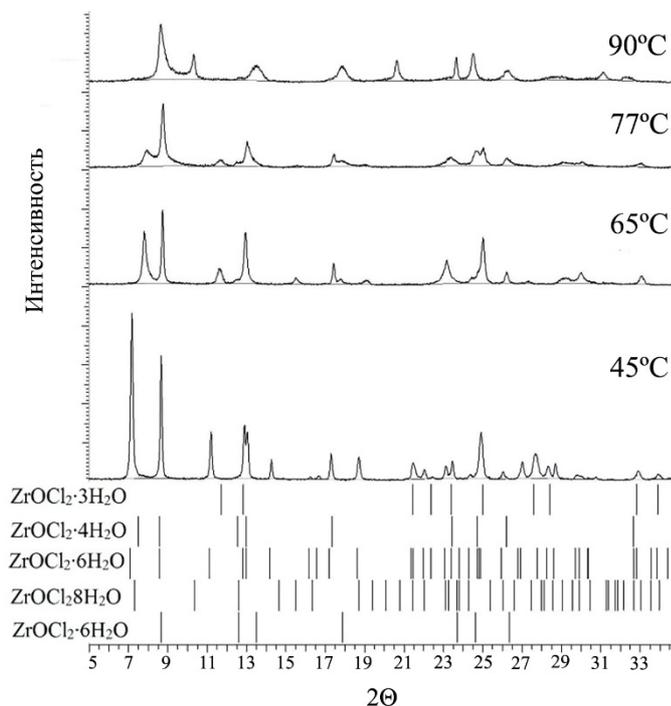


Рисунок 4.2 – Дифрактограммы ОХЦ после его термообработки при различных температурах

Синтезированный при температуре $77^\circ C$ оксихлорид является смесью фаз, одна из которых близка к $ZrOCl_2 \cdot 6H_2O$ (JCPDS №18-1498). Увеличение температуры до $90^\circ C$ приводит к заметному снижению интенсивности и уширению пиков. При данных температурах присутствуют рефлексы близки к рефлексам, указанным в карточке №47-0815.

В таблице 4.1 представлены результаты химического анализа продуктов термообработки ОХЦ.

Анализ данных таблицы показал, что уже после $77^\circ C$ отношение Cl/Zr снижается, при этом удаляется не только H_2O , но и HCl . Таким образом, с увеличением температуры термообработки количество кристаллизационной воды,

а, следовательно, и сам состав исходного оксихлорида циркония меняется. Морфология кристаллов при этом не меняется.

Таблица 4.1 – Химический состав используемых в работе хлорсодержащих соединений циркония

| t, °C | Время термо-обработки, мин | Содержание ZrO ₂ , % | Содержание Cl, % | Cl/Zr, моль/моль | Состав |
|-------|----------------------------|---------------------------------|------------------|------------------|--|
| 45 | 510 | 40,94 | 23,64 | 2,0 | ZrOCl ₂ ·6,8H ₂ O |
| 65 | 240 | 43,06 | 24,72 | 1,99 | ZrOCl ₂ ·6H ₂ O |
| 77 | 120 | 44,82 | 25,52 | 1,98 | ZrO _{1,01} Cl _{1,98} ·5,4H ₂ O |
| 90 | 240 | 48,57 | 27,12 | 1,94 | ZrO _{1,03} Cl _{1,94} ·4,3H ₂ O |
| 140 | 120 | 53,85 | 24,28 | 1,57 | ZrO _{1,22} Cl _{1,57} ·3,48H ₂ O |

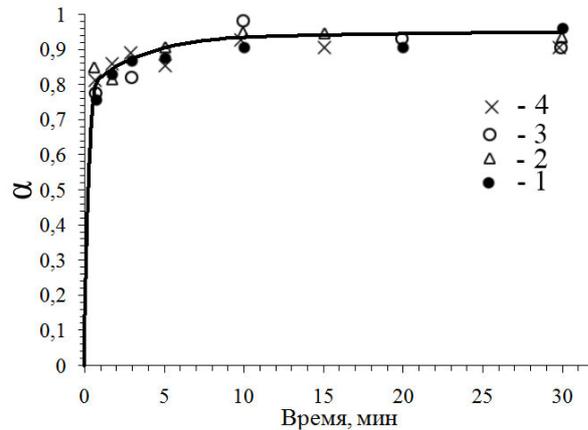
4.2. Гетерофазная конверсия кристаллогидратов оксихлорида циркония

Для оценки влияния состава оксихлорида циркония на процесс гетерофазной конверсии кристаллы разного состава контактировали с 2,7М раствором КОН при S = 2 (см. формулу 3.3) и температуре 25°C в термостатируемом реакторе при перемешивании фаз (n = 1000 об/мин). Промывку твердого вещества после разделения фаз осуществляли трехкратно ацетоном при T: Ж=1:10. На рис. 4.3 представлена зависимость степени конверсии от состава оксихлорида циркония.

Эксперименты показали, что наиболее интенсивно процесс ГК происходит в первые несколько минут для всех синтезированных кристаллогидратов ОХЦ. С учетом погрешностей определения степени конверсии (5%) влияние состава ОХЦ минимально.

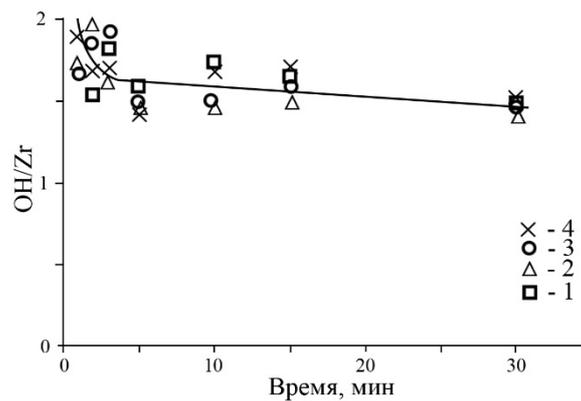
По данным химического анализа, синтезированный гидроксид является маловодным (относительная влажность ~ 30%). Содержание ОН-групп в гидроксиде варьирует от 1,5 до 2 (рис. 4.4), причем с увеличением длительности

процесса ГК наблюдается тенденция к снижению ОН-групп, что, по-видимому, связано со старением.



1 – $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$; 2 – $ZrOCl_2 \cdot 6,8H_2O$; 3 – $ZrOCl_2 \cdot 6H_2O$; 4 – $ZrO_{1,03}Cl_{1,94} \cdot 4,3H_2O$

Рисунок 4.3 –Зависимость степени конверсии разных кристаллогидратов ОХЦ в гидроксид от длительности ГК



1 – $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$; 2 – $ZrOCl_2 \cdot 6,8H_2O$; 3 – $ZrOCl_2 \cdot 6H_2O$; 4 – $ZrO_{1,03}Cl_{1,94} \cdot 4,3H_2O$

Рисунок 4.4 –Зависимость содержания ОН-групп в гидроксиде от состава ОХЦ и длительности ГК

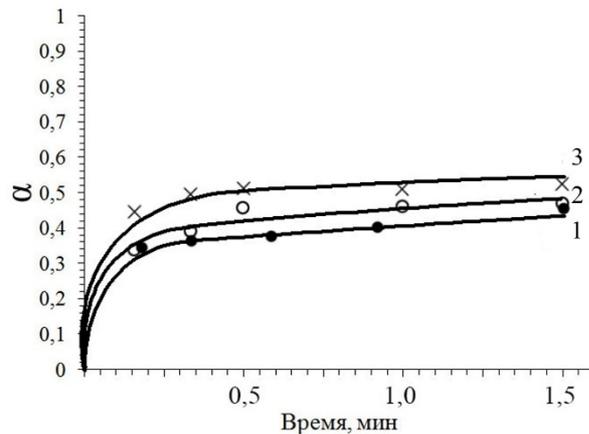
Полученные порошки гидроксида представляют собой смесь δ - и γ -формы.

Поскольку установить влияние состава ОХЦ на процесс ГК в первые несколько минут, когда он протекает наиболее быстро, в динамических условиях не удалось, мы провели ГК в статических условиях.

Взаимодействие кристаллов оксихлорида циркония с раствором гидроксида калия происходило непосредственно на фильтре в течение заданного времени (от 10 до 90 секунд). Фильтрацию осуществляли с помощью водоструйного насоса.

В качестве промывного раствора для гидроксида использовали аммиачную воду (0,3М NH_4OH).

На рис. 4.5 представлены кинетические кривые гетерофазной конверсии оксихлоридов разного состава в указанных выше условиях.



1 – $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; 2 – $\text{ZrOCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 3 – $\text{ZrO}_{1,22}\text{Cl}_{1,57} \cdot 3,48\text{H}_2\text{O}$

Рисунок 4.5 – Влияние состава оксихлорида циркония на степень конверсии его в гидроксид

Характер кинетических кривых свидетельствует о том, что в сопоставимых условиях проведения эксперимента состав ОХЦ оказывает небольшое влияние на степень конверсии. Так, с уменьшением в составе оксихлорида кристаллизационной воды и хлора в первые 15 секунд степень конверсии увеличивается с 32 до 43%, после чего процесс замедляется из-за диффузии через слой образовавшегося продукта. Более высокая степень конверсии для $\text{ZrO}_{1,22}\text{Cl}_{1,57} \cdot 3,48\text{H}_2\text{O}$ по сравнению с $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ связана, вероятно, с дефектами кристаллической структуры, образовавшимися при термообработке кристаллов.

4.3. Гетерофазная конверсия $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$

4.3.1. Влияние природы, концентрации и количества основания

В Главе 3 было показано, что на процесс гетерофазной конверсии K_2ZrF_6 и характеристики продукта значительное влияние оказывает тип основания и его концентрация. С целью установления влияния природы и концентрации оснований на характеристики гидроксида циркония, синтезированного из $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ была проведена обработка кристаллов ОХЦ водными растворами оснований NH_4OH , $NaOH$, KOH при разном мольном соотношении реагентов и комнатной температуре.

Измерение объема осадка является эффективным методом для исследования влияния концентрации основания на переход осадка из гелеобразного состояния в кристаллоподобное. Измерение кажущегося объема осадка гидроксида проводили в мерных цилиндрах объемом 50 и 15 мл с плотно притертыми крышками. После контактирования фаз в течение 10 мин и последующего отстаивания в течение 15 мин оценивали объем не осветлившейся части – объем осадка. Для сопоставления объема осадка для навесок разной массы использовали относительный объем:

$$\zeta = \frac{V}{n} \quad (4.1)$$

где V – объем осадка, мл; n – количество вещества Zr^{4+} , моль.

Результаты измерения относительного объема осадков, синтезированных из ОХЦ при помощи оснований разной концентрации (при $S = 1$) представлено на рис. 4.6. Полученные данные свидетельствуют о том, что основное изменение объема осадка (в 5 раз) происходит в интервале концентраций от 0,1 до 1 моль/л, при этом влияние природы основания незначительно: при использовании раствора аммиака переход осадка из гелеобразного состояния в кристаллоподобное, происходит в интервале концентраций 0,4÷0,6 моль/л, а при использовании щелочей – в

интервале $0,3 \div 0,5$ моль/л. В интервале от 1 до 5 моль/л относительный объем осадка изменяется незначительно.

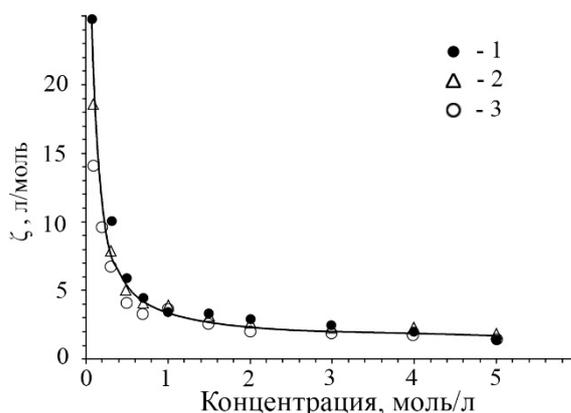


Рисунок 4.6 – Влияние концентрации основания на относительный объем осадка гидроксида циркония: 1 – $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; 2 – NaOH ; 3 – KOH

Также были проведены эксперименты с большим и меньшим количеством оснований (S варьировали от 0,5 до 2), показавшие, что относительный объем осадка мало зависит от количества основания (полученные значения оказались близки к представленным на рис. 4.6)

Об изменении механизма реакции при увеличении концентрации оснований также свидетельствуют результаты оптической микроскопии синтезированных образцов гидроксида. На рис. 4.7 представлены типичные микрофотографии осадков, полученных при помощи оснований разной концентрации. Отчетливо видно, что синтезированные при концентрации оснований 0,1 и 0,3 моль/л гидроксиды являются гелеобразными, тогда как при концентрации 0,5 моль/л и выше – кристаллоподобными. Аналогичный характер изменения кажущегося объема осадка от концентрации NaOH показан в [82] на ОХЦ и других соединениях циркония.

Поскольку ОХЦ имеет высокую растворимость, то имеет место два конкурирующих процесса: растворение ОХЦ и замещение хлорид-иона на гидроксид-ион. При небольшой концентрации основания доминирует первый процесс, и происходит растворение кристаллов ОХЦ, после чего он взаимодействует с основанием, образуя гелеобразный гидроксид. При увеличении

концентрации основания начинает доминировать второй процесс, кристаллы не успевают растворяться, и на их поверхности образуется слой гидроксида.

Эксперименты по ГК $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ в гидроксид циркония растворами оснований с концентрацией 2,7 моль/л ($S = 2$, $t = 25^\circ C$) показали, что конверсия ОХЦ протекает быстро, и уже через 5 мин практически завершается (рис. 4.8а). В связи с этим эксперименты по изучению влияния концентрации оснований на степень конверсии проводили в течение 5 мин. На рис. 4.8б представлена зависимость степени конверсии $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ в гидроксид от концентрации основания.

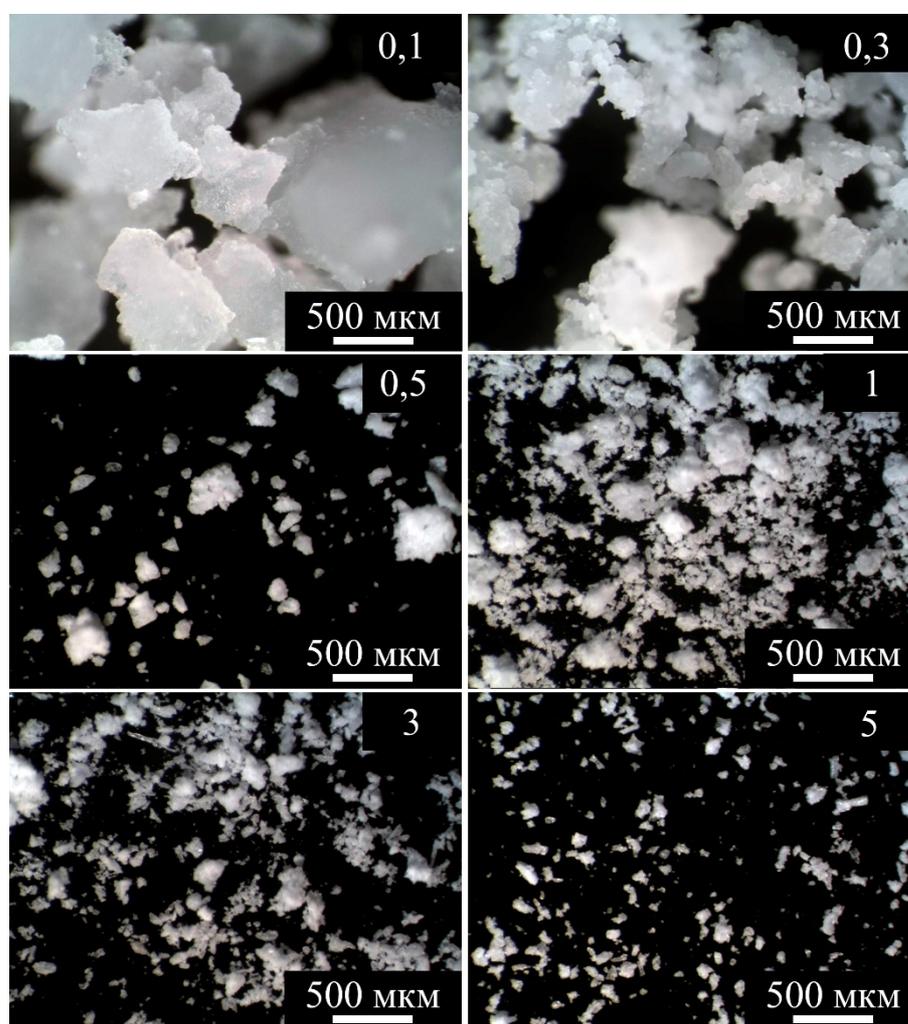
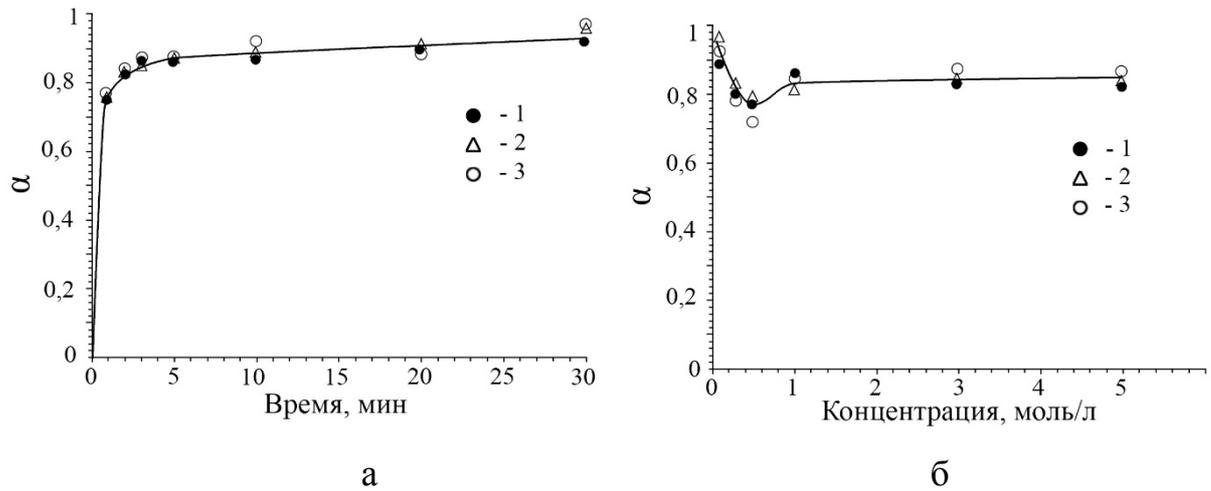


Рисунок 4.7 – Морфология образцов гидроксида циркония, синтезированных с участием оснований разной концентрации (моль/л).



1 – $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; 2 – NaOH ; 3 – KOH

Рисунок 4.8 – Влияние длительности ГК $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ на степень конверсии в гидроксид циркония 2,7М растворами оснований (а) и влияние на степень конверсии концентрации оснований при проведении ГК в течение 5 мин

Представленные на рис. 4.8 данные свидетельствуют о том, что природа основания практически не влияет на степень конверсии. В интервале концентраций от 0,1 до 0,5 моль/л наблюдается некоторое снижение степени α (наиболее выражено для системы ОХЦ- KOH), что совпадает с переходом гидроксида из гелеобразного состояния в кристаллоподобное, и связано, со сменой механизма процесса. Дальнейшее небольшое увеличение α (0,5-1 моль/л) остается практически неизменным во всех системах вплоть до концентрации оснований 5 моль/л.

Проследить изменение состава осадков при варьировании концентрации оснований позволяют результаты химического анализа синтезированных образцов гидроксида (таблица 4.2).

Результаты, приведенные в таблице 4.2 демонстрируют значительное влияние концентрации оснований на характеристики и состав продуктов синтеза. В гидроксиде, синтезированном при помощи эквимольных растворов оснований в ряду $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – NaOH – KOH наблюдается снижение влажности и OH -групп.

Таблица 4.2. – Влияние природы и концентрации основания на состав синтезированного гидроксида циркония

| Концентрация основания, моль/л | Основание | Относительная влажность, % | Содержание ZrO_2 , % | ОН/Zr | O^{2-}/Zr | Состав |
|--------------------------------|-------------------|----------------------------|------------------------|-------|-------------|-----------------------|
| 0,1 | $NH_3 \cdot H_2O$ | 78 | 17,5 | 3,8 | 0,1 | $0,8\alpha+0,2\beta$ |
| | NaOH | 75 | 22,6 | 3,6 | 0,2 | $0,6\alpha+0,4\beta$ |
| | KOH | 71 | 22,7 | 3,6 | 0,2 | $0,6\alpha+0,4\beta$ |
| 0,3 | $NH_3 \cdot H_2O$ | 73 | 21,4 | 3,5 | 0,25 | $\alpha+\beta$ |
| | NaOH | 65 | 29,6 | 3,4 | 0,3 | $0,4\alpha+0,6\beta$ |
| | KOH | 58 | 35,1 | 3,5 | 0,25 | $\alpha+\beta$ |
| 0,5 | $NH_3 \cdot H_2O$ | 65 | 29,5 | 3,0 | 0,5 | β |
| | NaOH | 58 | 32,8 | 2,9 | 0,55 | β |
| | KOH | 56 | 36,2 | 3,0 | 0,5 | β |
| 1 | $NH_3 \cdot H_2O$ | 53 | 39,0 | 2,9 | 0,55 | β |
| | NaOH | 44 | 40,4 | 2,7 | 0,65 | $0,7\beta+0,3\gamma$ |
| | KOH | 41 | 41,0 | 2,8 | 0,6 | $0,8\beta+0,2\gamma$ |
| 3 | $NH_3 \cdot H_2O$ | 50 | 39,8 | 2,3 | 0,85 | $0,3\beta+0,7\gamma$ |
| | NaOH | 37 | 42,8 | 1,9 | 1,05 | γ |
| | KOH | 30 | 45,4 | 1,8 | 1,1 | $0,8\gamma+0,2\delta$ |
| 5 | $NH_3 \cdot H_2O$ | 43 | 43,3 | 2,2 | 0,9 | $0,2\beta+0,8\gamma$ |
| | NaOH | 32 | 43,8 | 1,8 | 1,1 | $0,8\gamma+0,2\delta$ |
| | KOH | 27 | 46,1 | 1,6 | 1,2 | $0,6\gamma+0,4\delta$ |

Примечание: α – $Zr(OH)_4$; β – $ZrO_{0,5}(OH)_3$; γ – $ZrO(OH)_2$; δ – $ZrO_{1,5}(OH)$

Увеличение концентрации растворов с 0,1 до 5 моль/л приводит к снижению влажности гидроксида с 71-78% до 27-43%, при этом наблюдается процесс его старения: состав гидроксида, синтезированного при помощи раствора аммиака приближается к γ -форме, тогда как гидроксида, синтезированного при помощи щелочей в своем составе наряду с γ -формой содержит δ -форму.

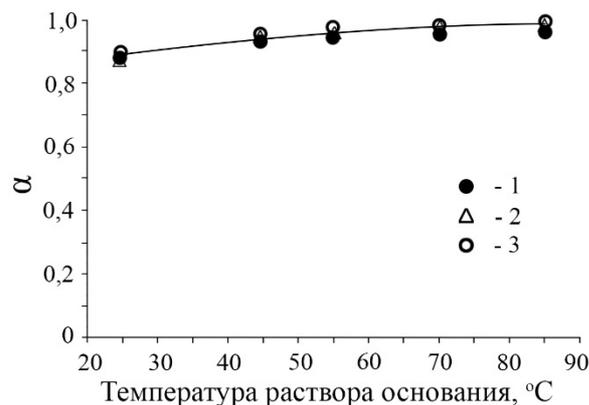
4.3.2. Влияние температуры раствора основания

Поскольку при изучении ГК K_2ZrF_6 было установлено, что повышение температуры раствора щелочи существенно ускоряет процесс, представляло интерес исследовать влияние этого параметра и на ГК $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, а также характеристики синтезированных образцов гидроксида.

Гетерофазную конверсию ОХЦ осуществляли в термостатируемом реакторе при перемешивании фаз ($n = 1000$ об/мин) в интервале температур $25 \div 85^\circ C$ в течение 5 мин водными растворами оснований с концентрацией $2,7M$ ($S = 2$). По завершении процесса фазы разделяли фильтрованием, продукты ГК промывали дистиллированной водой пятикратно при $T:Ж = 1:10$.

На рис. 4.9 представлено влияние температуры растворов оснований на степень конверсии. Проведенные эксперименты показали, что увеличение температуры растворов оснований интенсифицирует процесс ГК, но не в такой степени, как для фтороцирконатов.

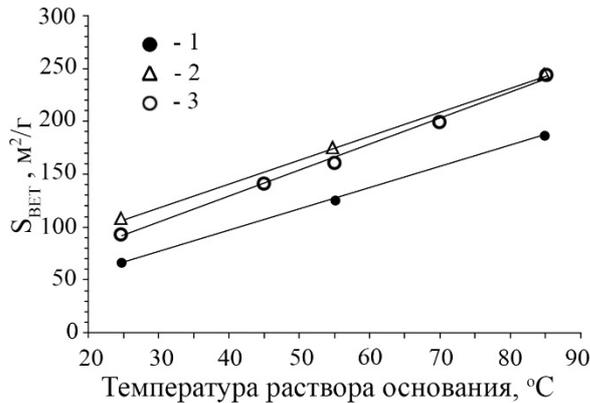
Повышение температуры раствора оснований с 25 до $85^\circ C$ оказывает незначительного влияния на влажность, содержание ZrO_2 и количество ОН-групп (наблюдалось небольшое снижение с $2,5-2,1$ до $2,3-1,7$).



1 – $NH_3 \cdot H_2O$; 2 – $NaOH$; 3 – KOH

Рисунок 4.9 – Влияние температуры $2,7M$ раствора основания на степень конверсии $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ в гидроксид циркония

Но, несмотря на то, что состав гидроксида при увеличении температуры раствора не претерпевает значительных изменений, этот параметр сильно влияет на размер первичных частиц, слагающих кристаллоподобные агломераты, о чем свидетельствуют результаты измерения удельной поверхности гидроксида после его сушки при 100°C (рис. 4.10).



1 – NH₃·H₂O; 2 – NaOH; 3 – KOH

Рисунок 4.10 – Влияние температуры растворов оснований на величину удельной поверхности образцов гидроксида

При увеличении температуры раствора с 25 до 85°C удельная поверхность гидроксида возрастает с ~ 70 до 170 м²/г в случае использования в качестве основания аммиака, и с ~ 100 до 250 м²/г при использовании в качестве основания щелочей. По данным РФА, гидроксид, синтезированный из оксихлорида циркония при разных температурах, является рентгеноаморфным соединением (рис. 4.11).

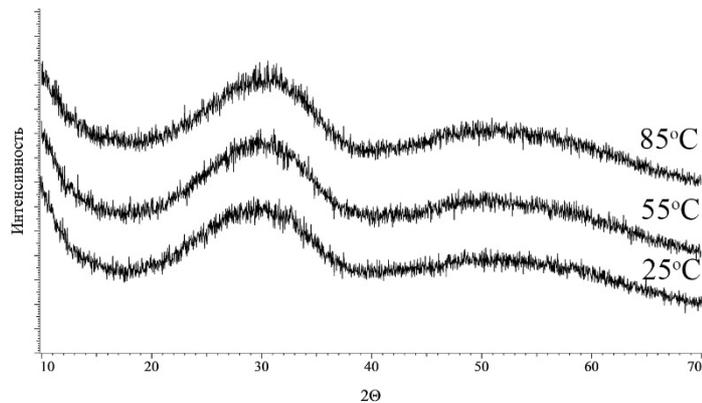


Рисунок 4.11 – Дифрактограмма гидроксида циркония, синтезированного при разных температурах

По данным лазерной гранулометрии средний размер (после 1 мин ультразвуковой обработки) частиц (агломератов), синтезированных из $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ растворами оснований с концентрацией 2,7 моль/л и разной температурой составляет 30-32 мкм независимо от условий синтеза. Типичное распределение частиц гидроксида по размерам приведено на рис. 22.

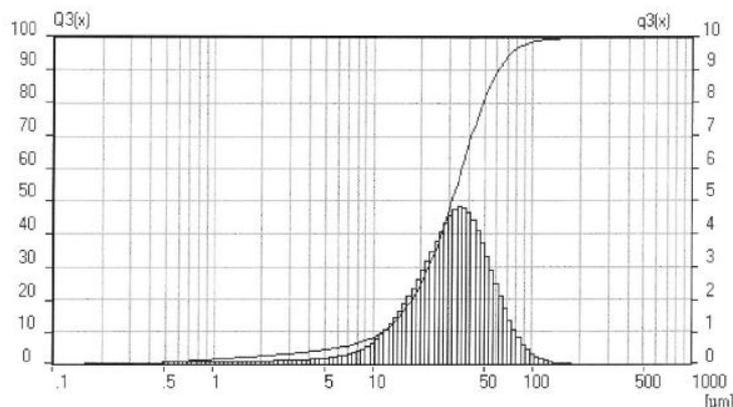
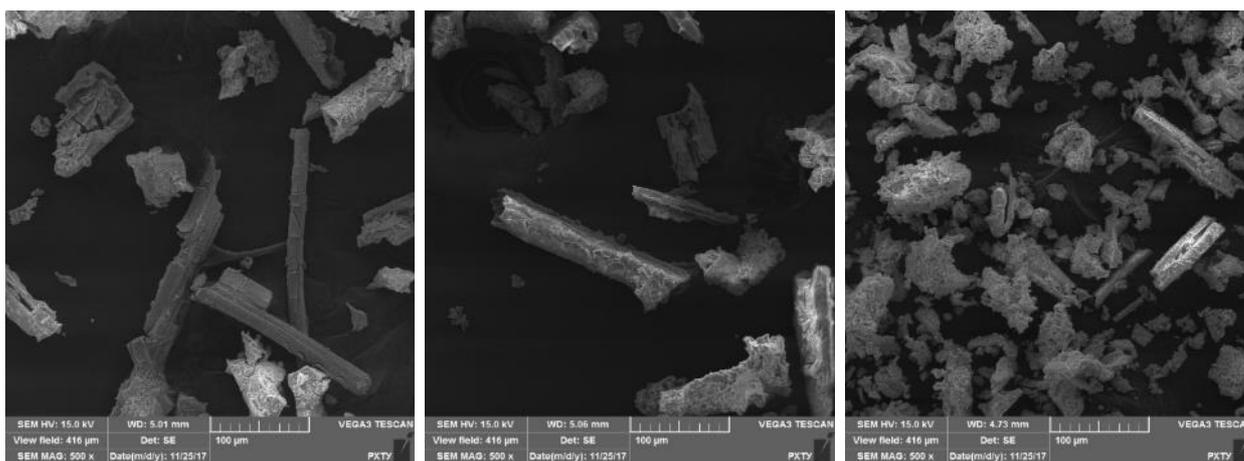


Рисунок 4.12 – Распределение частиц по размерам типичного гидроксида, синтезированного из $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$

На рис. 4.13 представлены типичные микрофотографии образцов гидроксида циркония, синтезированных обработкой $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ растворами оснований с концентрацией 2,7 моль/л и разной температурой.



а

б

в

Рисунок 4.13 – Морфология образцов гидроксида, синтезированных обработкой $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 2,7М раствором KOH с температурой 25°C (а), 55°C (б) и 85°C (в)

Установлено, что морфология гидроксида мало зависит от температуры и типа основания. Гидроксид представлен несколькими группами частиц:

- 1) агрегатами призматической формы, по форме и размерам близкими к исходным кристаллам ОХЦ;
- 2) агрегатами, являющимися фрагментами частиц первого типа;
- 3) агрегатами неправильной формы, являющимися «внутренним» веществом частиц первого типа, либо скоплениями фрагментов псевдокристаллов.

Анализ микрофотографий просвечивающей оптической микроскопии (рис. 4.14) отдельных кристаллов ОХЦ при их взаимодействии с раствором аммиака показал, что уже через 1 минуту по всему объему кристаллов наблюдаются микротрещины, очевидно, вследствие поверхностных и объемных напряжений, возникающих из-за образования на поверхности и в объеме кристаллов продуктов реакции. Микротрещины, образуемые по всему объему кристалла, облегчают доступ реагента внутрь кристалла. Дальнейшее развитие процесса во времени приводит к дроблению кристалла на более мелкие фрагменты.

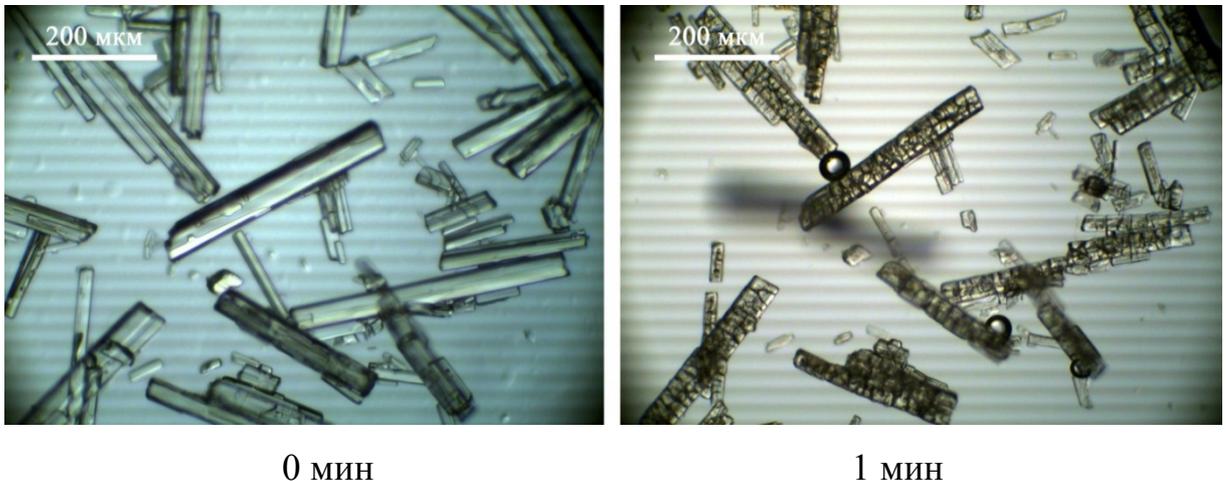


Рисунок 4.14 – Микрофотографии кристаллов $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ при взаимодействии с раствором $NH_3 \cdot H_2O$

О механизме конверсии ОХЦ в гидроксид позволяют судить микрофотографии фрагментов кристаллов, представленные на рис. 4.15.

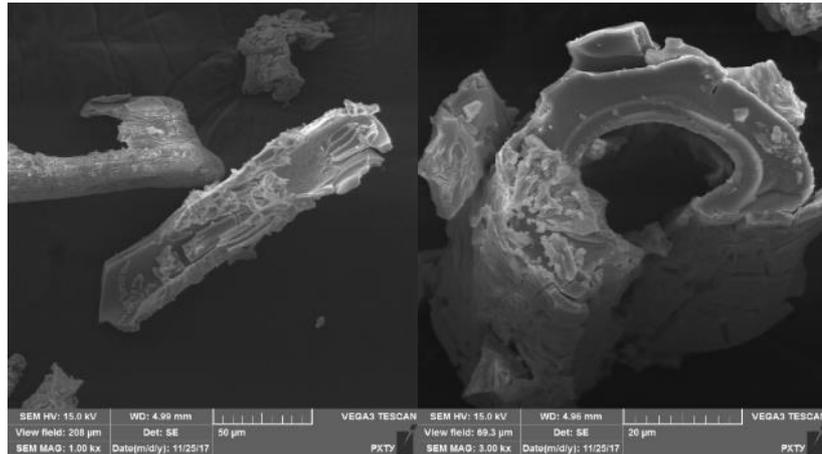


Рисунок 4.15 – Частицы гидроксида циркония

На них присутствуют плотные «оболочки» частиц гидроксида, сформировавшиеся в первые мгновения после контакта кристаллов ОХЦ с раствором осадителя. Рыхлая «сердцевина», которая образовалась после оболочек, вероятно вследствие локального снижения концентрации основания, в некоторых частицах отсутствует из-за проведения процесса синтеза в динамических условиях.

Согласно [52] при гетерофазной конверсии ОХЦ возможны два пути протекания реакции: 1) непосредственное замещение хлорид-иона на гидроксил-ион; 2) превращение координированной цирконием воды в ОН-группу путем отщепления протона под действием гидроксил-иона, при этом молекула приобретает отрицательный заряд, который ликвидируется при отщеплении хлорид-иона. Более вероятным, по мнению авторов, является второй путь.

В [82] указано, что для оксихлорида циркония при высоких концентрации основания реакция гетерофазного взаимодействия не сопровождается образованием границы раздела между исходной твердой фазой и образующимся гидроксидом. Однако, полученные данные свидетельствуют о том, что граница существует, но в связи с высокой скоростью реакции и образованием микротрещин в кристалле перемещается очень быстро, и поэтому «...взаимодействие протекает почти в безградиентных условиях...» [82]

ГЛАВА 5. ТЕРМОЭВОЛЮЦИЯ ГИДРОКСИДА ЦИРКОНИЯ, СИНТЕЗИРОВАННОГО МЕТОДОМ ГЕТЕРОФАЗНОЙ КОНВЕРСИИ

5.1. Гидроксид циркония, синтезированный из фторсодержащих соединений

5.1.1. Влияние длительности гетерофазной конверсии фтороцирконатов аммония, калия цезия

Согласно литературным данным, кристаллизация диоксида циркония из аморфного гидроксида, синтезированного, в том числе, и гетерофазными методами, происходит в интервале $\sim 420-460^\circ\text{C}$. В зависимости от метода и условий синтеза гидроксида, при термообработке образуется оксид циркония, содержащий, зачастую смесь фаз, причем содержание моноклинной фазы тем выше, чем выше температура термообработки. Метастабильная тетрагональная фаза не устойчива, и легко переходит в моноклинную, и поэтому в большинстве случаев при температуре термообработки выше $\sim 550-600^\circ\text{C}$ доминирующей фазой является *m*- ZrO_2 . Ранее сообщалось [30], что гетерофазные методы позволяют получать метастабильный *t*- ZrO_2 , устойчивый при относительно высоких температурах. Поэтому представляло интерес изучить фазовый состав продуктов термообработки гидроксида циркония, синтезированного методом гетерофазной конверсии из разных фтороцирконатов.

На рис. 5.1 представлены дифрактограммы продуктов ГК K_2ZrF_6 100% избытком 2,7М КОН после термообработки при 700°C в течение 2 ч (скорость нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$).

Можно видеть, что поскольку при 25°C полнота конверсии K_2ZrF_6 в гидроксид отсутствует (см. рис. 3.11), то следствием этого является присутствие после термообработки в составе оксида (фазы *m*- ZrO_2 JCPDS № 78-0048; *t*- ZrO_2 JCPDS № 79-1769) также фаз K_3ZrF_7 (JCPDS № 03-0511), KF (JCPDS № 01-0854).

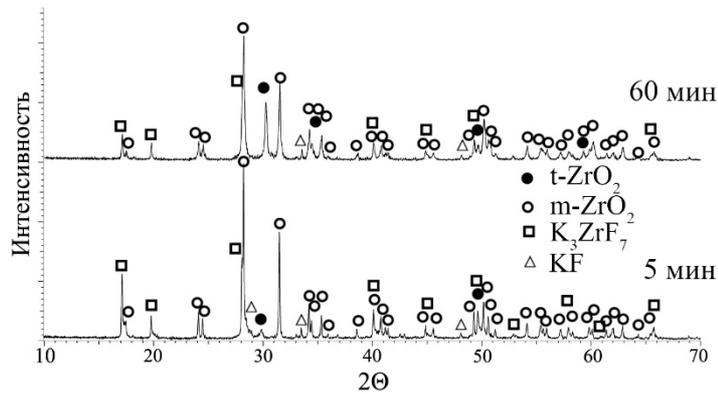


Рисунок 5.1 – Дифрактограммы продуктов конверсии ГК K_2ZrF_6 после их термообработки при $700^\circ C$

С увеличением длительности конверсии содержание фазы $t-ZrO_2$ возрастает, а $m-ZrO_2$ – снижается, также наблюдается снижение содержания K_3ZrF_7 (рис. 5.2).

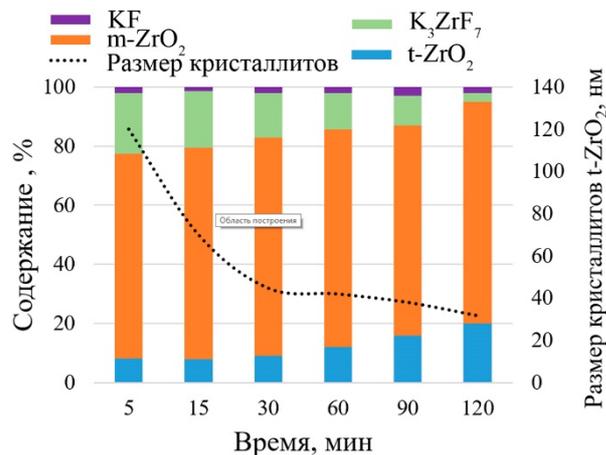


Рисунок 5.2 – Содержание фаз в продуктах ГК K_2ZrF_6 после их термообработки при $700^\circ C$

Размер кристаллитов тетрагональной фазы с увеличением длительности ГК уменьшается с 120 до 30 нм.

На рисунке 5.3 представлены дифрактограммы продуктов ГК $(NH_4)_2ZrF_6$ и $(NH_4)_3ZrF_7$ двукратным избытком КОН в течение 1-120 минут после термообработки при $700^\circ C$.

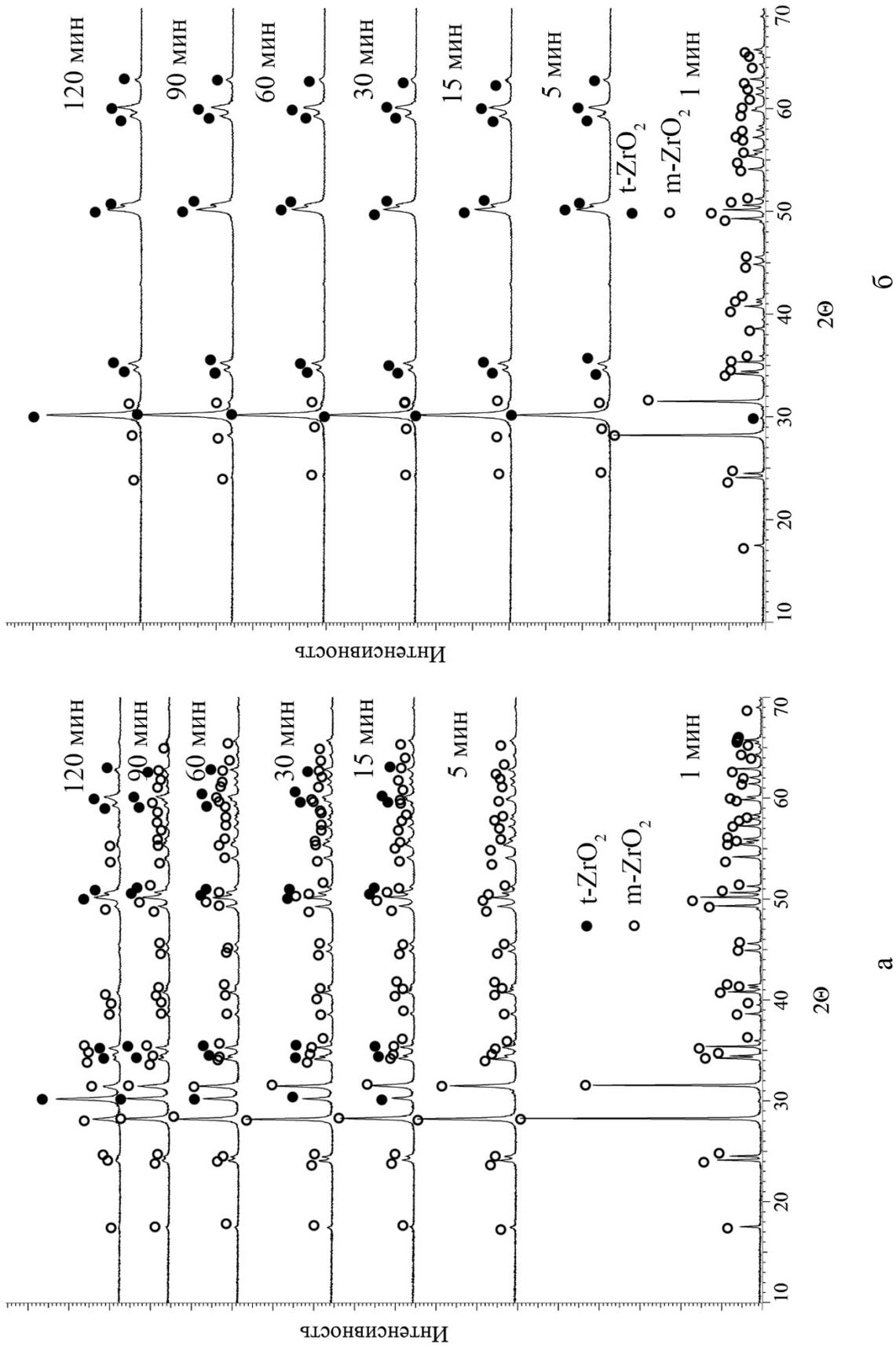


Рисунок 5.3 – Влияние длительности ГК $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ (а) $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$ (б) и на фазовый состав продуктов конверсии после их термообработки при 700°C

В случае использования в качестве прекурсора гексафтороцирконата аммония во всех синтезированных порошках оксидов присутствует фаза $m\text{-ZrO}_2$. После 15 минут конверсии появляется $t\text{-ZrO}_2$ (рис. 5.4, а), содержание которой с увеличением длительности конверсии возрастает вплоть до 50% (120 мин). Размер кристаллитов тетрагональной фазы составляет 53 нм и при увеличении длительности ГК до 120 мин снижается до 40 нм.

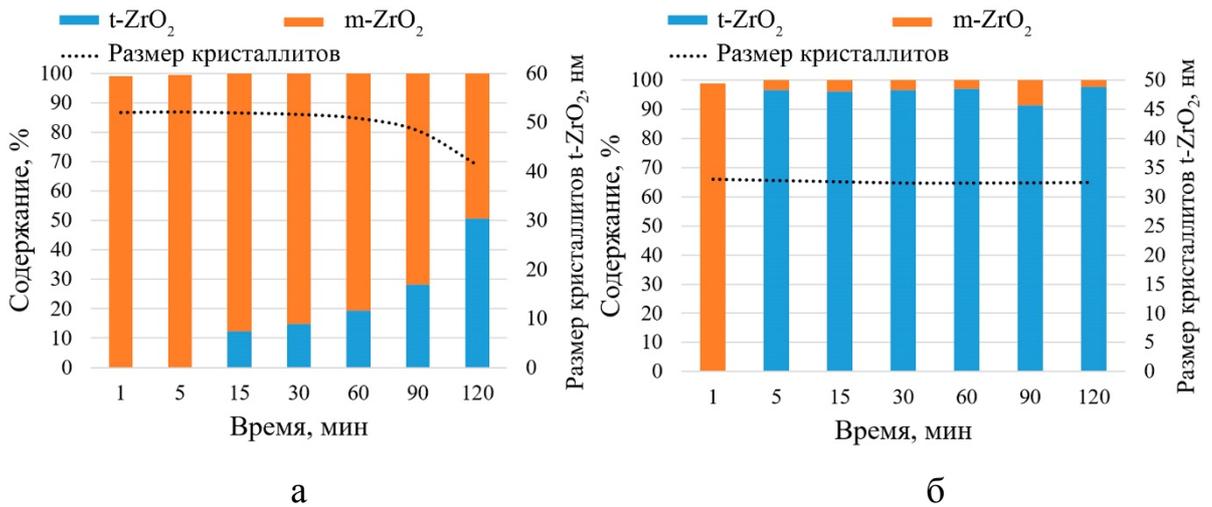


Рисунок 5.4 – Содержание фаз в продуктах ГК $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ (а) и $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$ (б) после их термообработки при 700°C

В случае использования в качестве прекурсора гексафтороцирконата аммония (рис. 5.4, б) уже через 5 мин основной фазой является $t\text{-ZrO}_2$, содержание моноклинной фазы составляет несколько процентов. Размер кристаллитов $t\text{-ZrO}_2$ практически не зависит от длительности ГК и составляет ~ 32 нм.

После термообработки продуктов ГК K_3ZrF_7 также, как и в случае с $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$, доминирующей фазой является $t\text{-ZrO}_2$, содержание которой увеличивается с $\sim 70\%$ до 90% при увеличении длительности ГК (рис. 5.5-5.6), при этом размер кристаллитов этой фазы снижается с ~ 40 до 35 нм.

Продукты ГК Cs_2ZrF_6 после термообработки в основном содержат $m\text{-ZrO}_2$ в своем составе (рис. 5.7-5.8). Длительность ГК также оказывает влияние на содержание $t\text{-ZrO}_2$ в продуктах: после 5-30 мин фаза практически отсутствует (обнаружена примесная фаза, по структуре близкая к $\text{CsZrOF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ JCPDS № 53-1000), после 60 мин содержание увеличивается и при 120 мин достигает 32% .

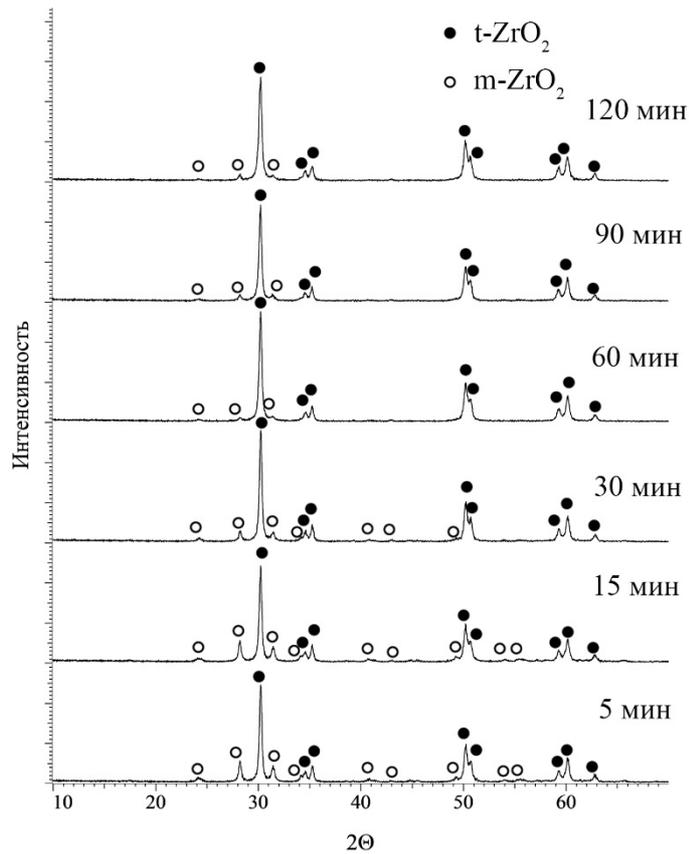


Рисунок 5.5 – Влияние длительности ГК K_3ZrF_7 на фазовый состав продуктов конверсии после их термообработки при 700°C

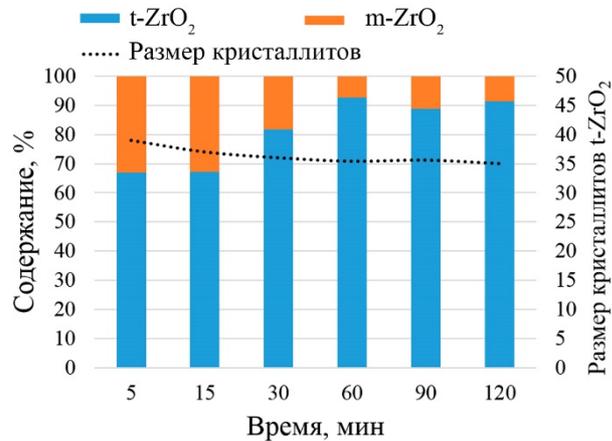


Рисунок 5.6 – Содержание фаз в продуктах ГК K_3ZrF_7 после их термообработки при 700°C

Размер кристаллитов $t\text{-ZrO}_2$ снижается с увеличением длительности ГК с ~ 50 до 35 нм.

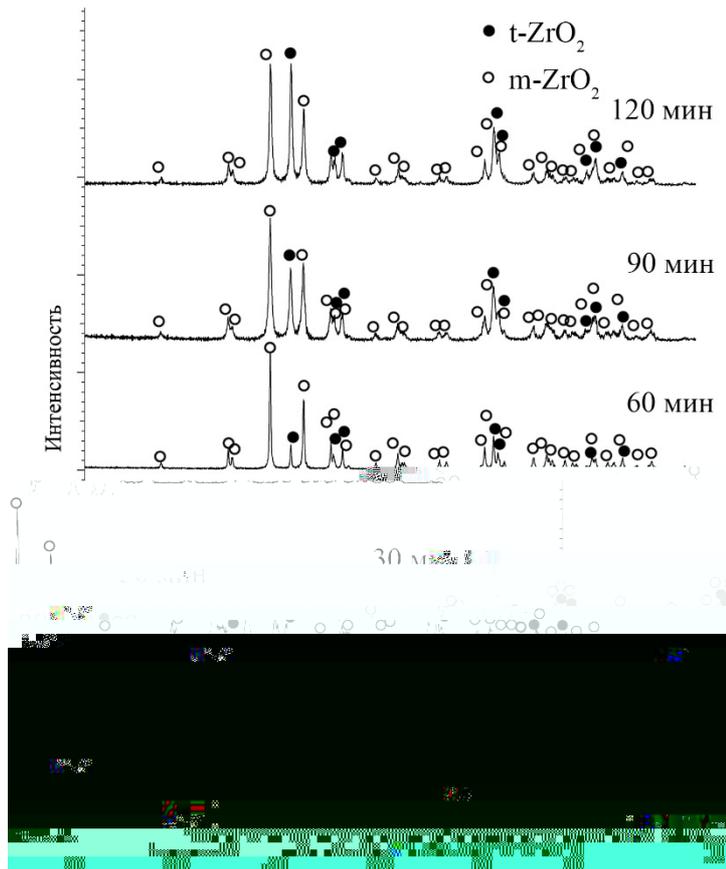


Рисунок 5.7 – Влияние длительности ГК Cs_2ZrF_6 на фазовый состав продуктов конверсии после их термообработки при 700°C

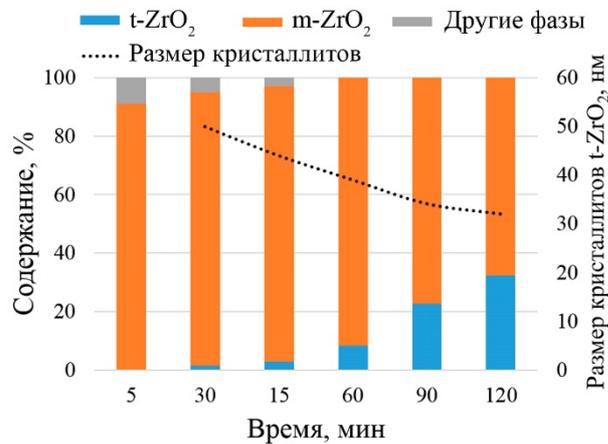


Рисунок 5.8 – Содержание фаз в продуктах ГК Cs_2ZrF_6 после их термообработки при 700°C

Анализ полученных результатов позволяет заключить, что увеличение длительности ГК способствует увеличению содержания метастабильной тетрагональной фазы ZrO_2 в оксиде. Содержание $t\text{-ZrO}_2$ после термообработки при

700°C значительно выше в гидроксиде, синтезированном из гептафтороцирконатов калия, имеющих кубическую структуру, чем из гексафтороцирконатов калия.

Необходимо отметить, что оксиды, полученные из синтезированного методом ГК гидроксида, наследуют морфологию прекурсоров.

5.1.2. Влияние температуры раствора основания

Поскольку синтезировать гидроксид циркония из K_2ZrF_6 позволяет увеличение температуры раствора KOH, то представляло интерес изучить влияние этого фактора на термоэволюцию продуктов ГК ($C_{KOH} = 2,7$ моль/л; $t = 25-85^\circ C$; $\tau = 30$ мин).

На рис. 5.9 представлены дериватограммы продуктов ГК (30 мин) K_2ZrF_6 с участием растворов 2,7М KOH, нагретых до разной температуры.

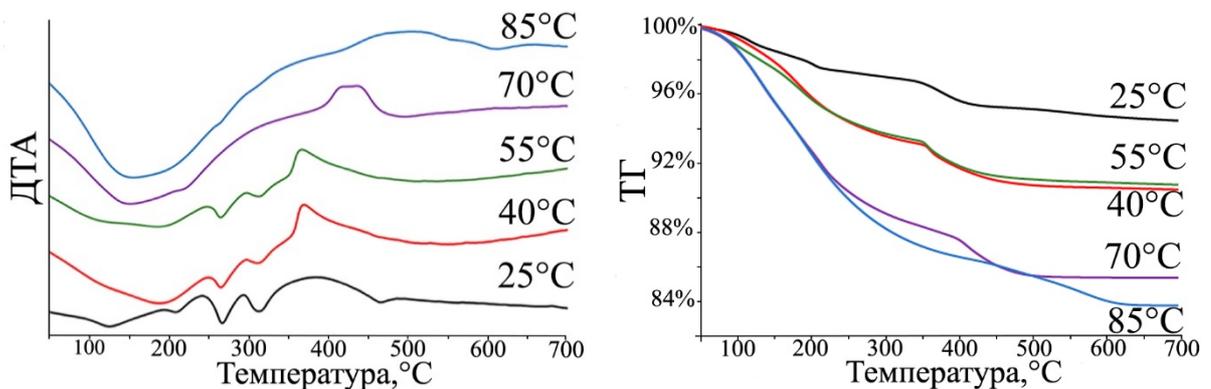


Рисунок 5.9 – Результаты дифференциально-термического анализа продуктов ГК, синтезированных в течение 30 мин при разных температурах из K_2ZrF_6

С увеличением температуры процесса наблюдается уменьшение эндотермических эффектов, связанных с фазовыми переходами K_2ZrF_6 в области 200-350°C (полностью исчезают в образцах, синтезированных при 70°C) и увеличение эффектов, связанных с выделением воды и CO_2 (рис. 5.10). Кроме того, Экзоэффект, связанный с кристаллизацией ZrO_2 в интервале 350-500° смещается в область более высоких температур с увеличением температуры ГК, и

сопровождается выделением CO_2 . Также можно отметить выделение CO_2 из гидроксида, синтезированного при 85°C , вследствие его десорбции при 250°C .

С повышением температуры процесса с 25 до 85°C потери массы при 700°C увеличивается с $5,5$ до 16% (рис. 5.9, б).

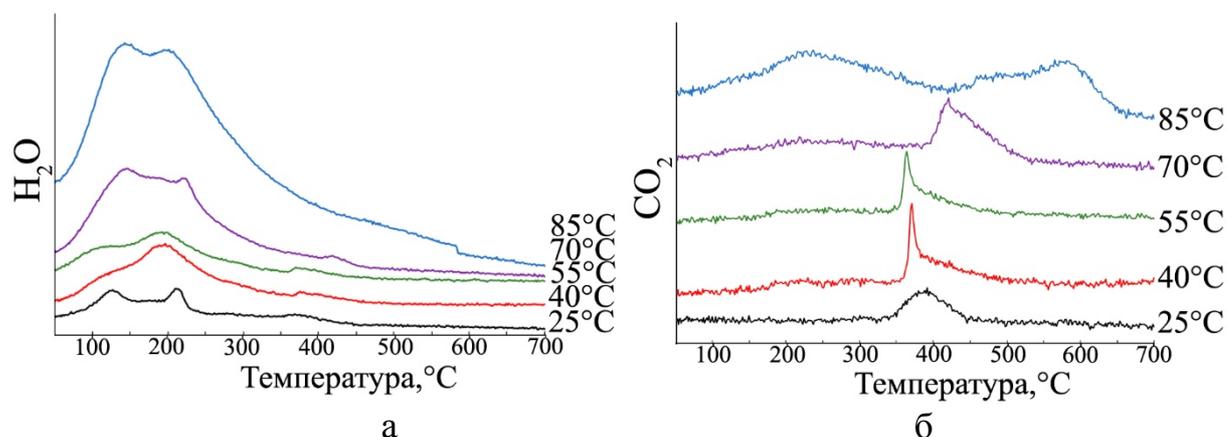


Рисунок 5.10 – Результаты масс-спектрометрии газов, выделяющихся при термообработке продуктов ГК, синтезированных в течение 30 мин при разных температурах из K_2ZrF_6

а – H_2O ; б – CO_2

На дифрактограмме продуктов ГК, синтезированных при 25°C (рис. 5.11), после термообработке при 700°C основной фазой является $m\text{-ZrO}_2$. В качестве примесных фаз присутствуют K_3ZrF_7 и KF . С увеличением температуры раствора КОН до 55°C примесные фазы исчезают, резко снижается интенсивность рефлексов моноклинной фазы диоксида циркония и увеличивается интенсивность рефлексов тетрагональной фазы. Дальнейшее увеличение температуры раствора КОН приводит к образованию монофазного тетрагонального диоксида циркония. При повышении температуры растворов с 25 до 85°C размер кристаллитов тетрагональной фазы снижается более, чем вдвое (с 48 до 21 нм).

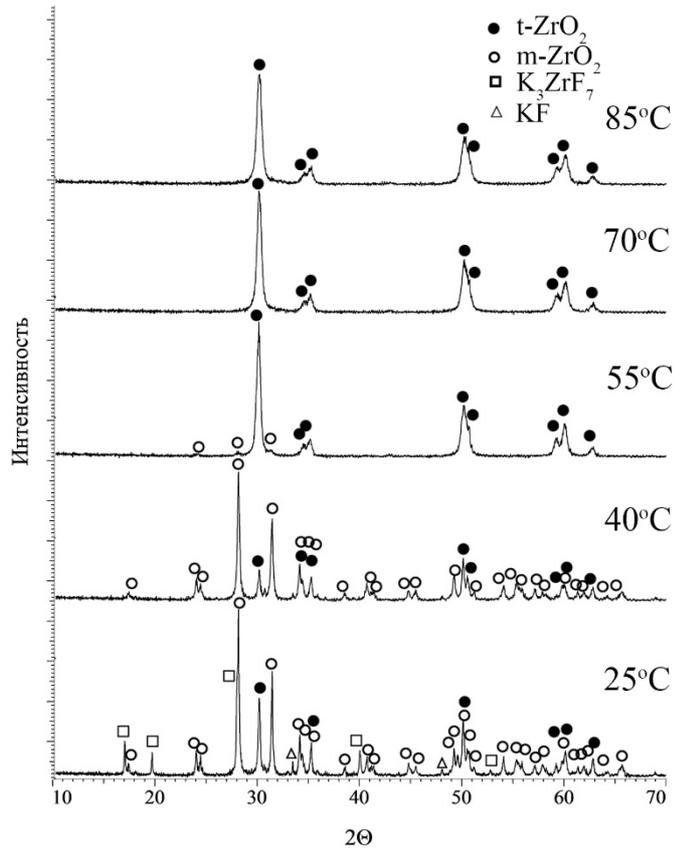


Рисунок 5.11 – Дифрактограммы продуктов термообработки при 700°C образцов гидроксида, синтезированных ГК в течение 30 мин при разных температурах из K₂ZrF₆

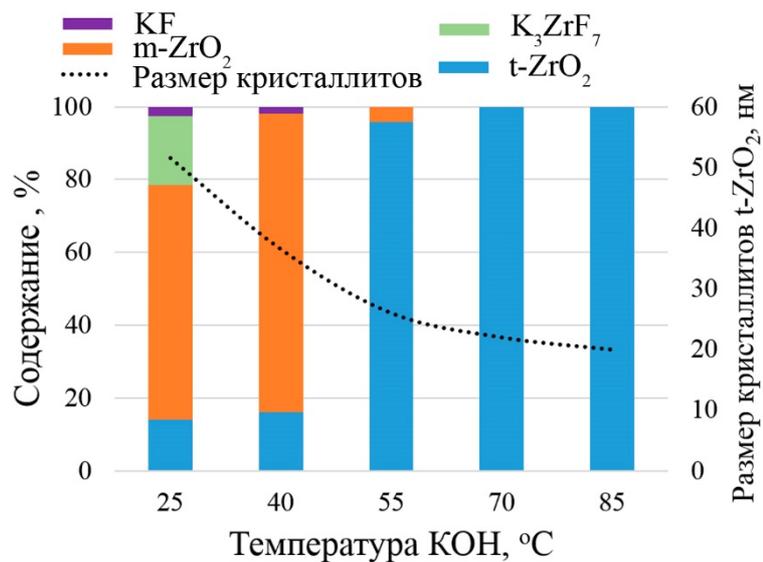


Рисунок 5.12 – Влияние температуры ГК на фазовый состав продуктов термообработки при 700°C гидроксида и размер кристаллитов t-ZrO₂

Таким образом, гетерофазная конверсия гексафтороцирконата калия 2,7М раствором КОН с температурой $\geq 70^\circ\text{C}$ в течение 30 мин обеспечивает получение гидроксида циркония, термообработка которого при 700°C позволяет синтезировать тетрагональный диоксид циркония с размером кристаллитов порядка 20 нм.

5.1.3. Влияние температуры термообработки

Помимо условий синтеза гидроксида на фазовый состав ZrO_2 оказывает влияние температура термообработки гидроксида циркония. Синтез гидроксида циркония осуществляли при помощи 2,7 раствора КОН (85°C) в течение 5-60 мин, а его термообработку проводили в интервале $500\text{-}1000^\circ\text{C}$ в течение 2 ч (скорость нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$). Дифрактограммы оксида из синтезированных ($\tau = 30$ мин) образцов гидроксида после их термообработки при разных температурах представлены на рис. 5.13.

При термообработке гидроксида, синтезированного ГК из ФЦК (2,7М КОН, 85°C , 30 мин), до 750°C образуется только фаза t- ZrO_2 . С увеличением температуры термообработки наблюдается увеличение интенсивности ее рефлексов фазы и их сужение, свидетельствующее о росте размеров кристаллитов. При 850°C появляется фаза m- ZrO_2 , которая при дальнейшем увеличении температуры становится доминирующей.

Влияние температуры термообработки на фазовый состав оксида и размер кристаллитов t- ZrO_2 представлено на рис. 5.14.

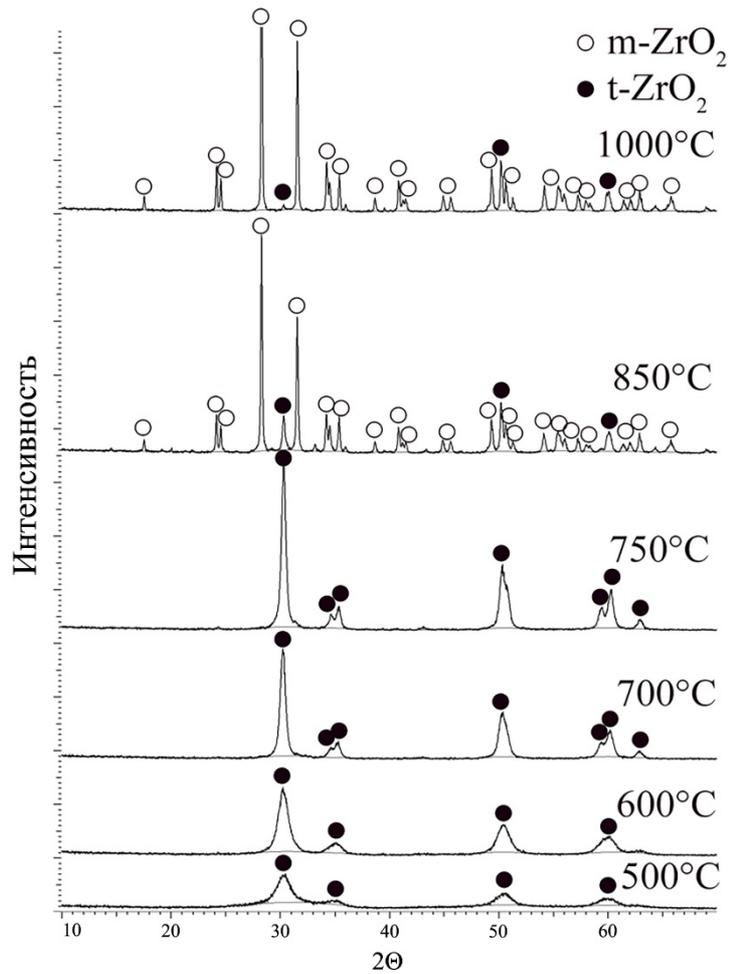


Рисунок 5.13 – Дифрактограммы оксида из синтезированных ГК (2,7М КОН, 85°C, 30 мин) образцов гидроксида после их термообработки при разных температурах

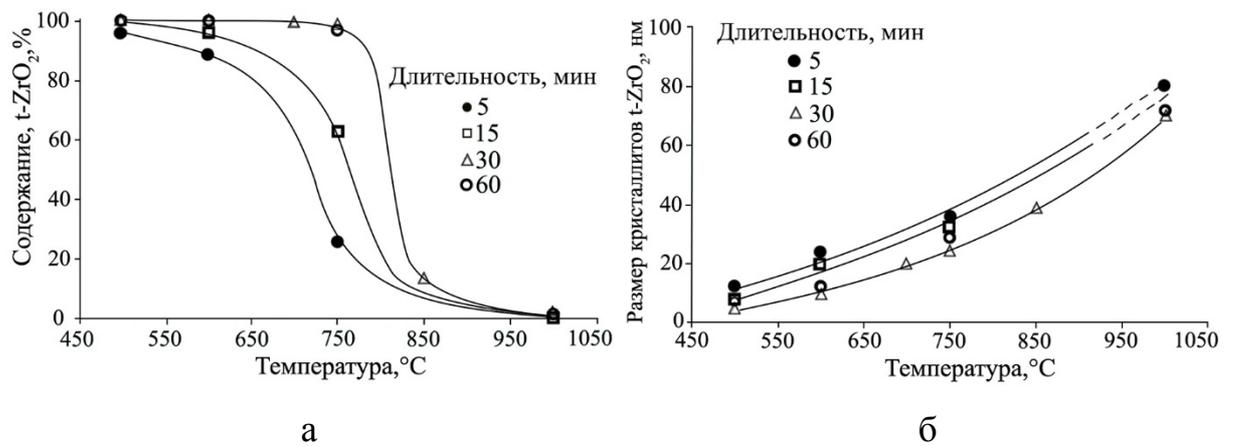


Рисунок 5.14 – Влияние температуры термообработки на содержание (а) и размер кристаллитов t-ZrO₂ (б)

В продуктах термообработки гидроксида, синтезированного в течение 5 мин, уже при 500°C наблюдается присутствие ~ 3% m-ZrO₂ (рис. 5.14, а), а дальнейшее увеличение температуры приводит к резкому снижению содержания t-ZrO₂ (при 750°C ~ 25%). При этом размер кристаллитов t-ZrO₂ увеличивается с 11,7 до 36 нм. Повышение длительности ГК до 15 мин способствует смещению «интервала стабильности» тетрагональной фазы на ~100°C в более высокотемпературную область.

Метастабильный тетрагональный диоксид циркония, синтезированный из гидроксида методом ГК (30 мин), является устойчивым вплоть до 750°C (~ 99% t-ZrO₂), после 750°C наблюдается резкое снижение его содержания до 13% (850°C). Увеличение длительности гетерофазной конверсии K₂ZrF₆ до 60 мин практически не влияет на температурный «интервал стабильности» тетрагональной фазы.

В целом, снижение длительности ГК и увеличение температуры термообработки приводит к росту размеров кристаллитов (рис. 5.14, б).

5.2. Гидроксид циркония, синтезированный из ZrOCl₂·8H₂O

5.2.1. Влияние условий гетерофазной конверсии

Гидроксид, синтезированный из хлорсодержащих соединений циркония, был исследован методом ДТА/ТГ-МС.

Типичная дериватограмма продуктов конверсии, полученных при комнатной температуре и с использованием нагретых растворов оснований представлена на рис. 5.15.

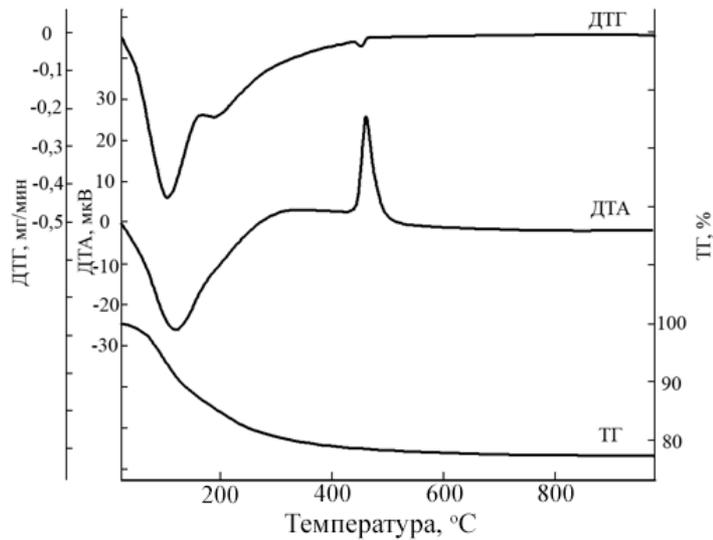


Рисунок 5.15 – Типичная дериватограмма гидроксида циркония

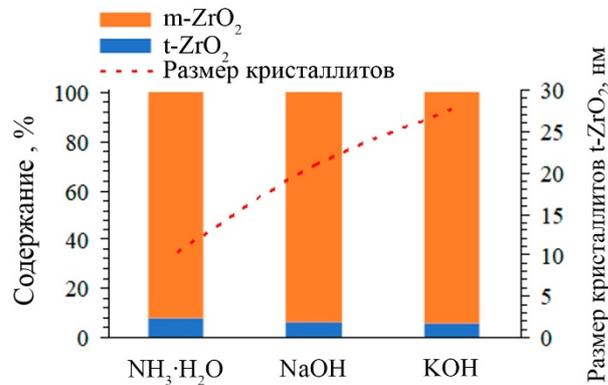


Рисунок 5.16 – Фазовый состав оксида, полученного из гидроксида при 700°C

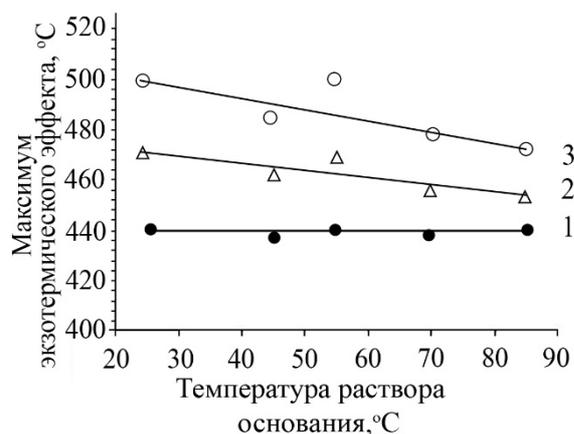
По данным ДТА при термообработке образцов проявляется ряд экзо- и эндотермических эффектов. Протяженный эндоэффект с одним экстремумом, начинающийся при 50°C и заканчивающийся при 300°C, сопряжен с уменьшением массы образца (удаление воды и OH⁻ групп). Кроме того, на дериватограмме наблюдается экзоэффект при 400-500°C, который обусловлен, очевидно, кристаллизацией ZrO₂, и сопровождается выделением небольшого количества воды (по данным масс-спектрометрии). Изменение условий синтеза (концентрация основания и температура) способствуют некоторому смещению этих эффектов в область больших или меньших температур.

По данным РФА, природа основания, используемого для синтеза гидроксида циркония (2,7М основание, $\tau = 15$ мин, $t = 25^\circ\text{C}$), практически не оказывает влияния

на фазовый состав оксида ($t = 700^\circ\text{C}$): на дифрактограммах отсутствуют посторонние фазы, доминирующей (92-95%) является $m\text{-ZrO}_2$ (рис. 5.16).

Поскольку увеличение температуры раствора основания для интенсификации ГК K_2ZrF_6 приводило к изменению фазового состава оксида, можно предположить, что это будет влиять и на фазовый состав оксида из синтезированного ГК ОХЦ гидроксида. Эксперименты по влиянию температуры синтеза гидроксида проводили в тех же условиях. Термообработку синтезированных образцов гидроксида осуществляли при 700°C (скорость нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$).

На рис. 5.17. представлено влияние температуры раствора оснований на максимум экзоэффекта, связанного с кристаллизацией ZrO_2 .



1 – $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; 2 – NaOH ; 3 – KOH

Рисунок 5.17 – Влияние температуры раствора оснований на максимум экзоэффекта кристаллизации ZrO_2

С увеличением температуры растворов щелочей наблюдается смещение максимума экзотермического эффекта в более низкотемпературную область, тогда как для гидроксида циркония, полученного при помощи раствора аммиака, смещения не наблюдается. Температура максимума экзоэффекта зависит от типа основания и для синтезированных в сопоставимых условиях образцов гидроксида увеличивается в ряду $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaOH} \rightarrow \text{KOH}$.

Установить влияние температуры основания при синтезе гидроксида на характеристики получаемых после термообработки при 700°C образцов оксида позволяет анализ результатов РФА (рис. 5.18-5.20).

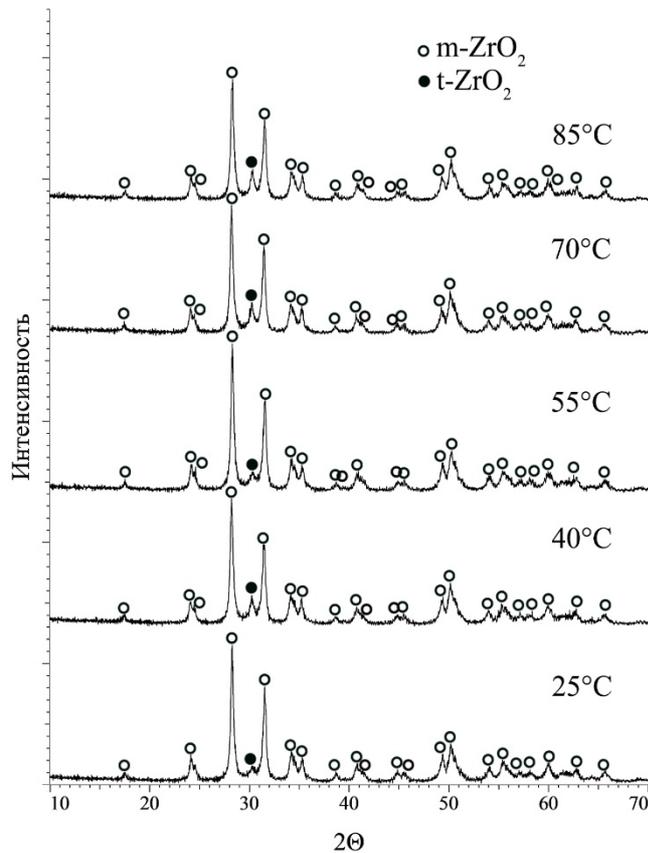


Рисунок 5.18 – Дифрактограммы продуктов термообработки (700°C) гидроксида, синтезированного с участием 2,7М раствора аммиака

При термообработке гидроксида, полученного с участием аммиака, основной фазой является m-ZrO₂. С увеличением температуры раствора свыше 25°C наблюдается увеличение содержания фазы t-ZrO₂ до $\sim 10\%$ (рис. 5.21). Размер кристаллитов тетрагональной фазы при 700°C практически не зависит от температуры раствора аммиака и составляет около 12 нм (рис. 5.22, а). В то же время, при 550°C наблюдается снижение размера кристаллитов t-ZrO₂ с 38 до 23 нм.

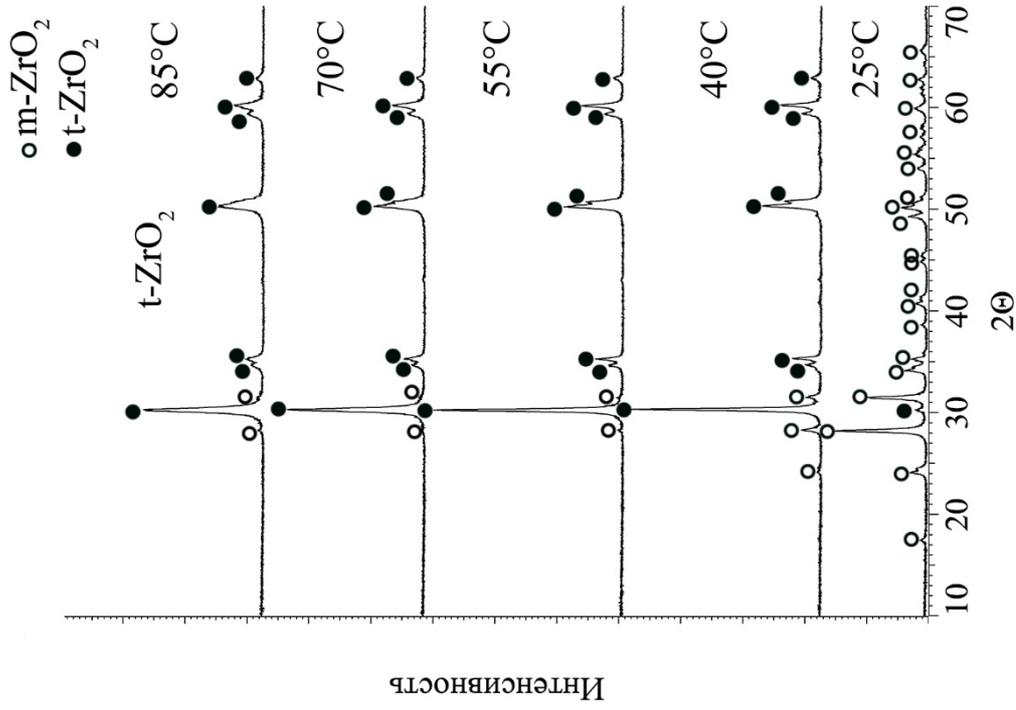
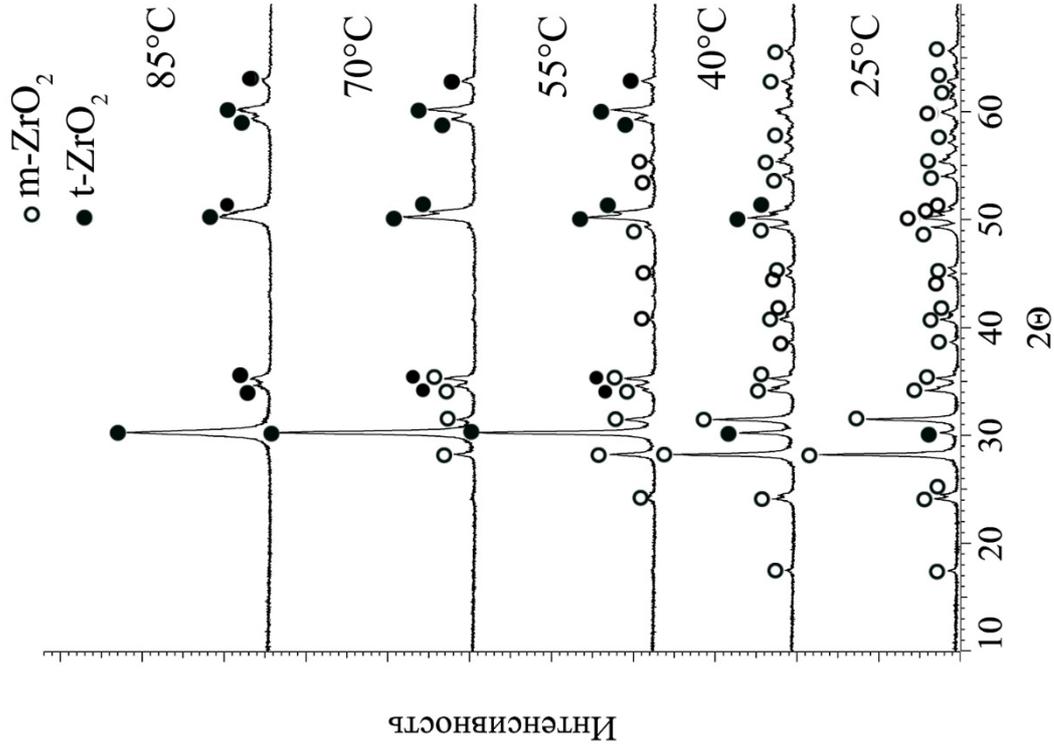


Рисунок 5.20 – Дифрактограммы продуктов термообработки при 700°C гидроксида, синтезированного с участием 2,7М КОН

Рисунок 5.19 – Дифрактограммы продуктов термообработки при 700°C гидроксида, синтезированного с участием 2,7М NaOH

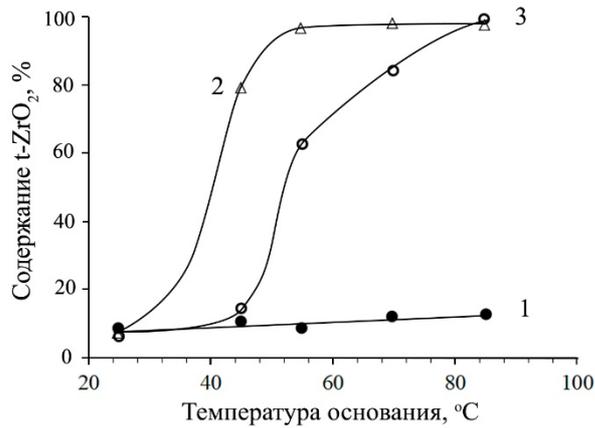
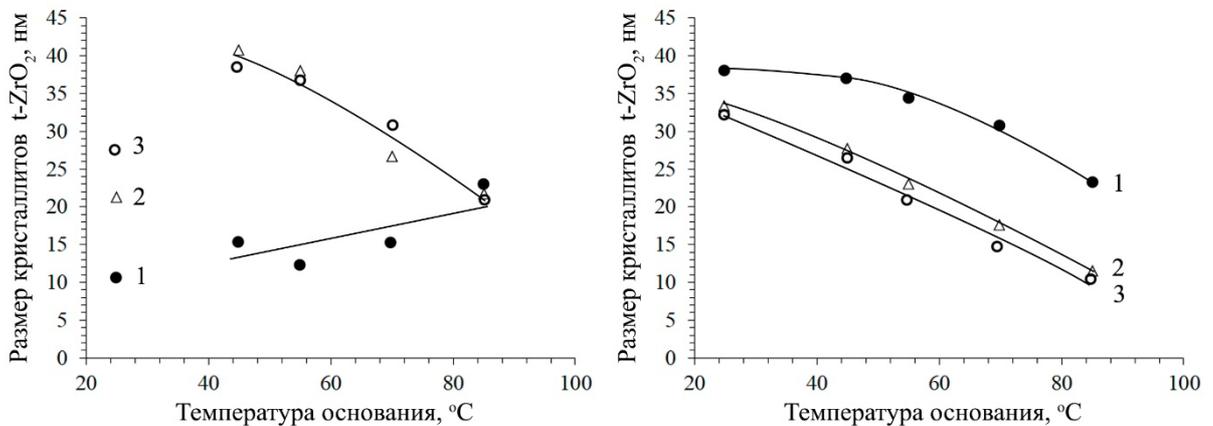


Рисунок 5.21 – Влияние температуры раствора основания на содержание $t\text{-ZrO}_2$
1 – $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$; 2 – NaOH ; 3 – KOH



1 – $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$; 2 – NaOH ; 3 – KOH

Рисунок 5.22 – Влияние температуры раствора основания на размер кристаллитов $t\text{-ZrO}_2$, полученного при 700°C (а) и 550°C (б)

Меньший размер кристаллитов тетрагональной фазы при 700°C связан с тем, что полученный ГК гидроксид циркония имеет по-видимому, широкое распределение по размеру первичных частиц. При термообработке с увеличением температуры, размер частиц возрастает, и при достижении критического размера (для ZrO_2 , не содержащего примесей ~ 30 нм) тетрагональная фаза переходит в моноклинную. В результате, при 700°C основная часть частиц, имеющих первоначально бóльший размер, претерпевает фазовый переход, и остается небольшое количество частиц, первоначально имеющих маленький размер, которые устойчивы при 700°C ($t\text{-ZrO}_2$).

При термообработке гидроксида, синтезированного ГК из ОХЦ с участием 2,7М раствора NaOH ($t = 25^{\circ}\text{C}$) основной фазой также является $m\text{-ZrO}_2$. Повышение температуры раствора NaOH до 55°C и выше при синтезе гидроксида приводит к образованию в продуктах термообработки при 700°C практически монофазного $t\text{-ZrO}_2$, при этом размер кристаллитов тетрагональной фазы снижается вдвое (с 40 до 20 нм).

Повышение температуры раствора KOH до 55°C также способствует увеличению содержания тетрагональной фазы диоксида циркония в продуктах термообработки, но не столь значительное, как в случае с NaOH. Монофазный $t\text{-ZrO}_2$ образуется лишь из гидроксида, синтезированного при 85°C . Размер кристаллитов $t\text{-ZrO}_2$, изменяется так же, как и в предыдущем случае (рис. 5.22).

На рис. 5.23 представлена морфология оксида, полученного при 700°C из образцов гидроксида, синтезированных ГК из ОХЦ при $25\text{-}85^{\circ}\text{C}$ раствором KOH с концентрацией 2,7 моль/л.

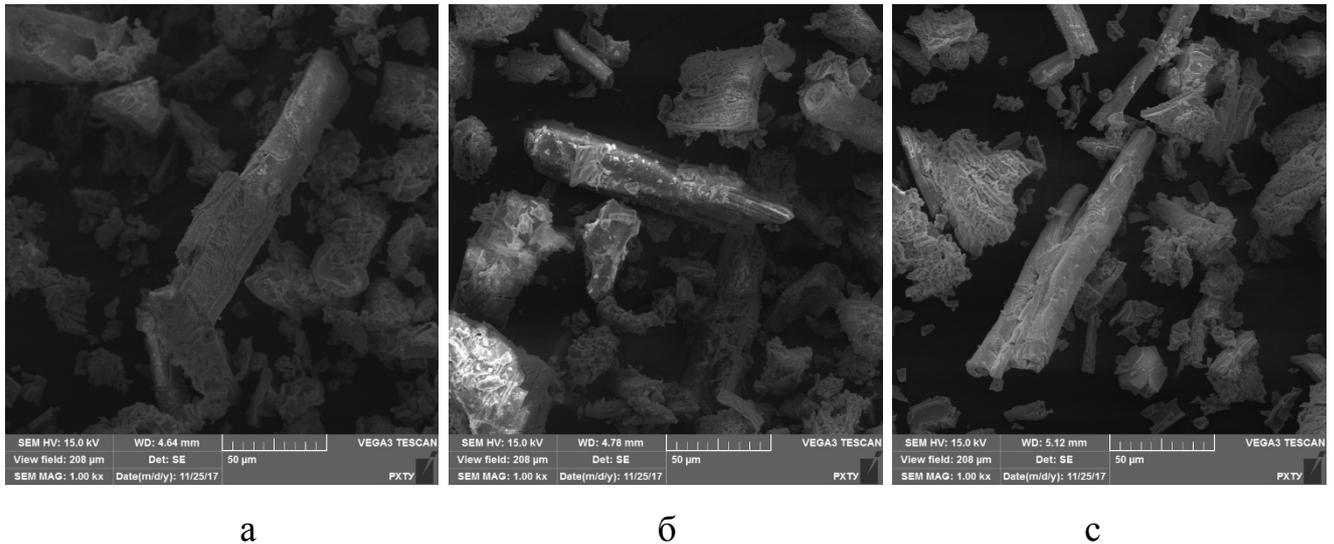


Рисунок 5.23 – Морфология оксида, полученного при 700°C из гидроксида, синтезированного ГК из ОХЦ при 25°C (а), 55°C (б) и 85°C (в) раствором KOH с концентрацией 2,7 моль/л

Можно видеть, что температура раствора основания не оказывает какого-либо значительного влияния на морфологию оксида. Также как и гидроксид, из которого он синтезирован (рис. 4.13), оксид представлен теми же группами частиц:

агрегатами призматической формы, по форме и размерам близкими к исходным кристаллам ОХЦ, а также агрегатами, являющимися фрагментами частиц первого типа.

5.2.3. Влияние температуры термообработки гидроксида

Для установления влияния температуры термообработки на характеристики оксида циркония, гидроксид циркония, синтезированный при помощи 2,7М растворов оснований, нагретых до 25-85°C, подвергали термообработке в интервале температур 400-850°C (10°C/мин). Влияние температуры термообработки демонстрируют дифрактограммы оксидов, полученных из синтезированного при 85°C гидроксида (рис. 5.24-5.26).

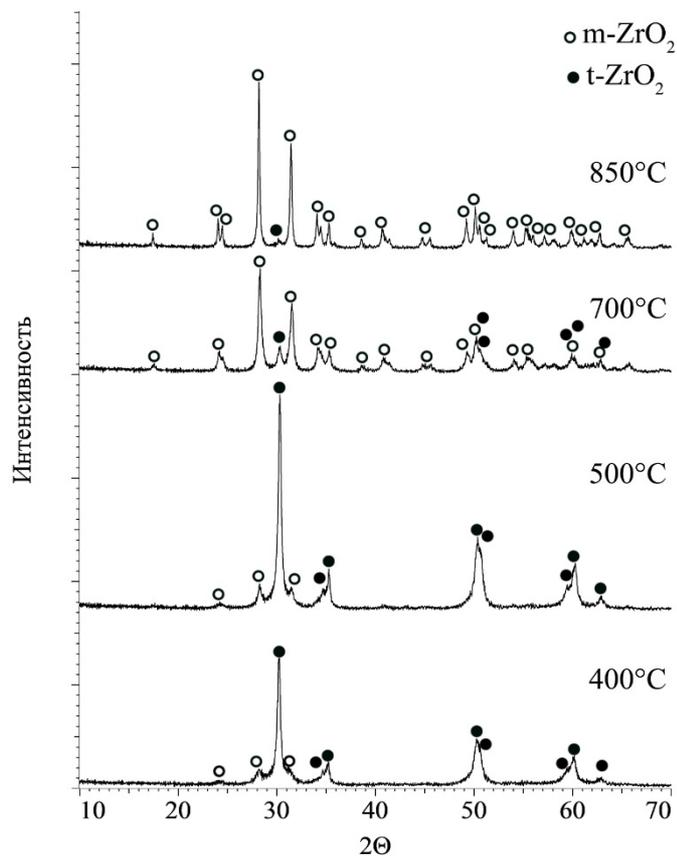


Рисунок 5.24 – Дифрактограмма продуктов термообработки гидроксида циркония, синтезированного с участием раствора $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (85°C)

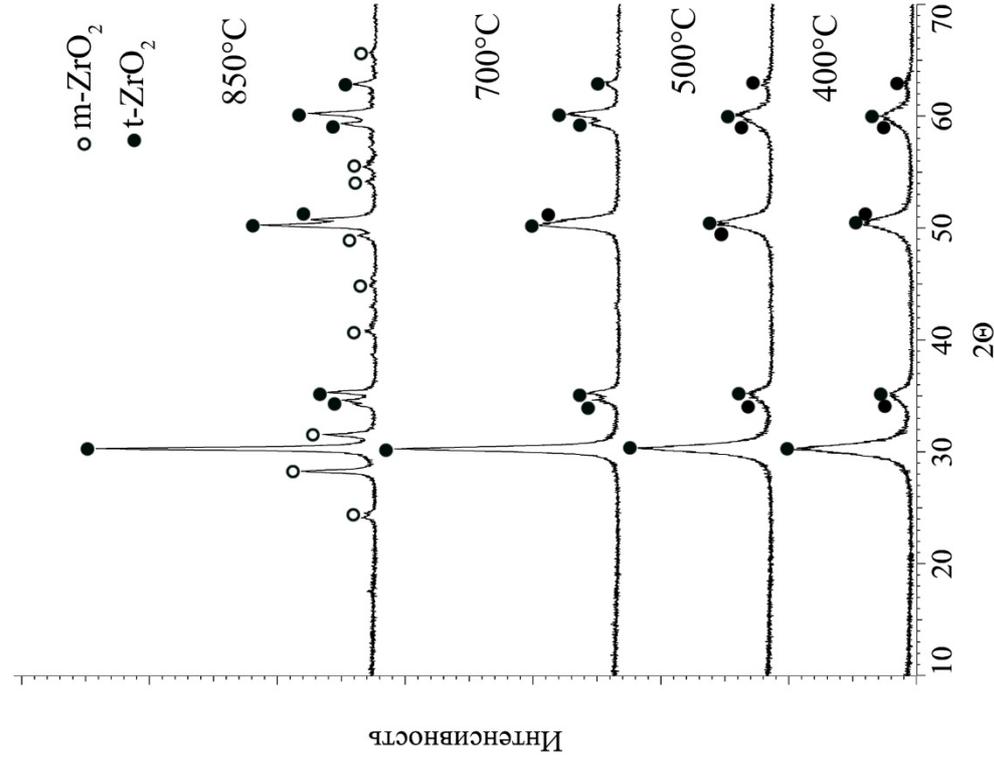


Рисунок 5.26 – Дифрактограммы продуктов термообработки гидроксида циркония, синтезированного с участием КОН (85°C)

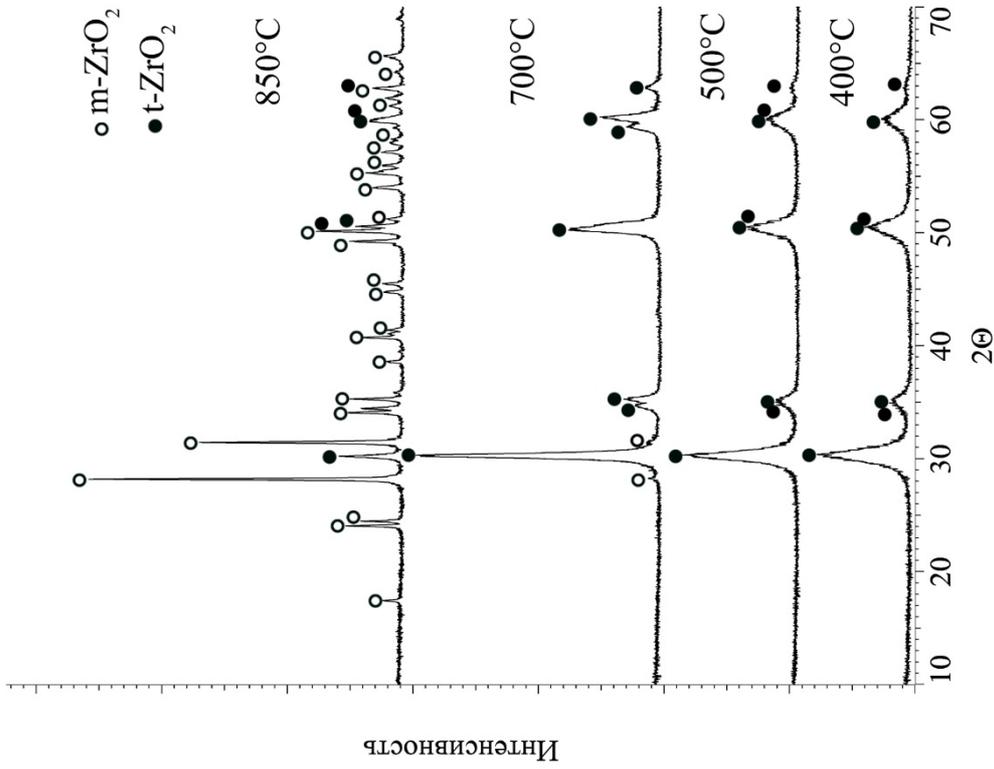
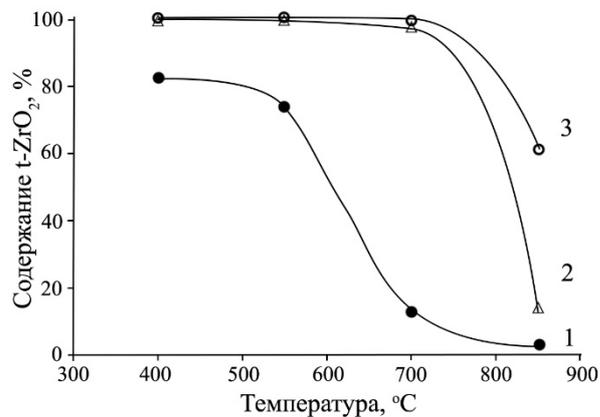


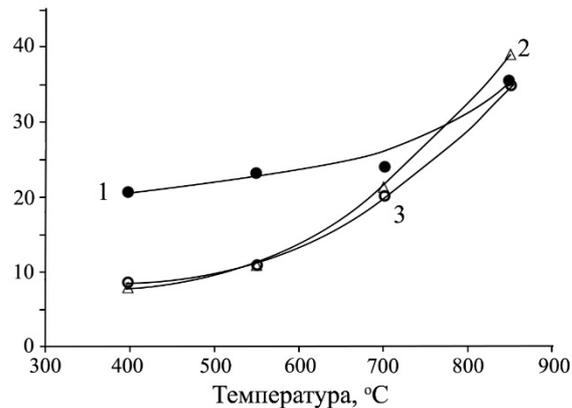
Рисунок 5.25 – Дифрактограмма продуктов термообработки гидроксида циркония, синтезированного с участием NaOH (85°C)

Термообработка образцов гидроксида синтезированных при помощи щелочей (при 85°C), в широком температурном интервале приводит к образованию преимущественно тетрагональной фазы диоксида циркония, тогда как при использовании раствора аммиака $t\text{-ZrO}_2$ является доминирующей фазой только до 550°C, а при увеличении температуры до 700°C наблюдается снижение ее содержания до ~ 12% (рис. 5.27.). Увеличение температуры термообработки приводит к росту размера кристаллитов, и, соответственно, к снижению удельной поверхности (рис. 5.28).



1 – NH₃·H₂O; 2 – NaOH; 3 – KOH

Рисунок 5.27 – Влияние температуры термообработки на содержание $t\text{-ZrO}_2$



1 – NH₃·H₂O; 2 – NaOH; 3 – KOH

Рисунок 5.28 – Влияние температуры термообработки на размер кристаллитов $t\text{-ZrO}_2$

На рис. 5.29 представлено влияние температуры термообработки гидроксида, синтезированного при помощи 2,7 раствора КОН (при 85°C) на удельную поверхность оксида.

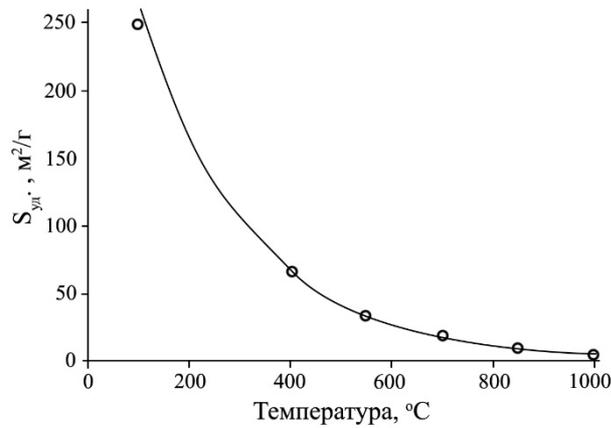


Рисунок 5.29 – Влияние температуры термообработки гидроксида на удельную поверхность оксида

С увеличением температуры термообработки удельная поверхность снижается по экспоненциальному закону с 250 м²/г (при 100°C) до 4 м²/г (при 1000°C).

Анализ результатов РФА оксидов, полученных при других температурах показывает, что независимо от типа основания наблюдается одна и та же закономерность (рис. 5.30).

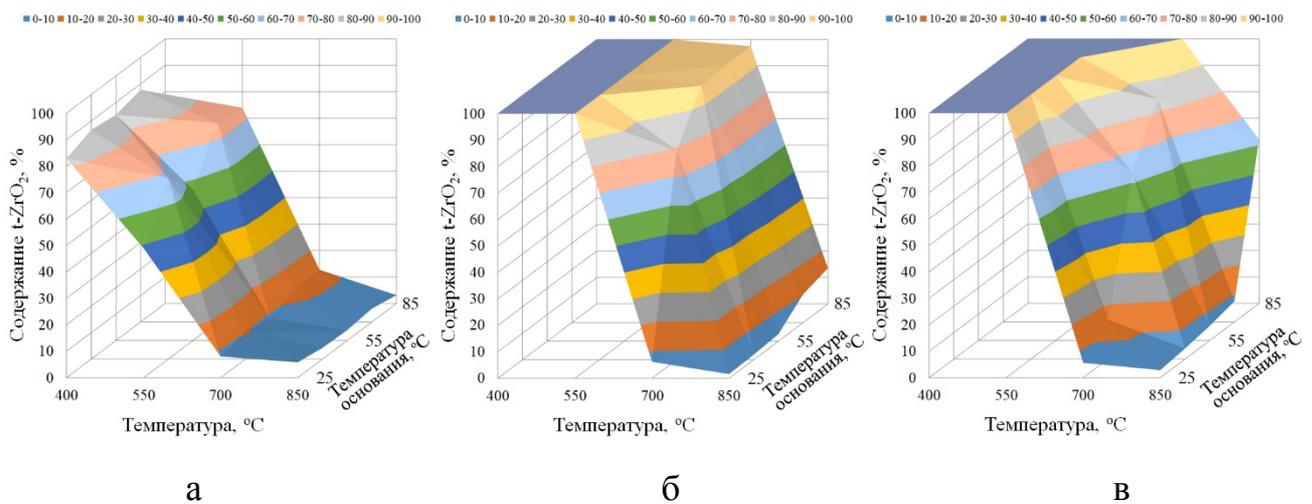


Рисунок 5.30 – Влияние температуры синтеза гидроксида и температуры его термообработки на содержание t-ZrO₂

С увеличением температуры термообработки гидроксида наблюдается снижение содержания $t\text{-ZrO}_2$, а при увеличении температуры основания содержание $t\text{-ZrO}_2$ возрастает. Таким образом, наименьшей устойчивостью (наименьшим содержанием метастабильного $t\text{-ZrO}_2$ в оксиде) обладает гидроксид, синтезированный при помощи аммиака. Наибольшее содержание тетрагональной фазы наблюдается в гидроксиде, синтезированном растворами КОН, после его термообработки в сопоставимых условиях.

Присутствию метастабильного $t\text{-ZrO}_2$ в оксидах, полученных при температуре свыше $550\text{-}600^\circ\text{C}$ из гидроксида, синтезированного ГК способствуют, по-видимому следующие факторы.

1. В результате ГК, образуются гидроксид циркония, имеющий малый размер первичных частиц (высокая удельная поверхность). Снижению размера первичных частиц способствует увеличение температуры раствора основания. При этом больший эффект достигается при использовании щелочей.

2. Вероятно, присутствие в составе гидроксида циркония небольшого количества ионов калия или натрия [61-63] способствует замедлению роста кристаллитов $t\text{-ZrO}_2$ при увеличении температуры.

ВЫВОДЫ

1. С применением комплекса современных физических и физико-химических методов изучено влияние условий гетерофазного синтеза из фтор- и хлорсодержащих соединений кристаллоподобного гидроксида циркония на степень их конверсии, а также характеристики (состав, морфология, удельная поверхность и др.) и термоэволюцию гидроксида в наноструктурированный оксид циркония.

Установлено, что по реакционной способности изученные соединения циркония образуют ряд: $K_2ZrF_6 \ll (NH_4)_2ZrF_6 \sim (NH_4)_3ZrF_7 < K_3ZrF_7 \sim Cs_2ZrF_6 < ZrOCl_2 \cdot nH_2O$ ($n = 4-8$). Для синтеза гидроксида циркония из фтороцирконатов аммония необходим 100%-й избыток раствора KOH ($t = 25^\circ C$) от его стехиометрически необходимого количества (СНК).

2. Показано, что наиболее эффективным основанием для конверсии K_2ZrF_6 в гидроксид является KOH, увеличение концентрации которого с 0,5 до 5 моль/л повышает степень конверсии в гидроксид с 14 до 81% ($t = 25^\circ C$, $\tau = 60$ мин).

Установлено, что хлорсодержащие соединения циркония малочувствительны к влиянию природы основания вследствие высокой скорости гетерофазной конверсии ($\tau = 5$ мин; $\alpha \sim 90\%$) однако концентрация основания значительное влияние оказывает на переход от гелеобразного в кристаллоподобное состояние, который наблюдается в интервале 0,4-0,6 моль/л.

3. Показано, что состав гидроксида определяется составом прекурсора и концентрацией основания. Продуктом конверсии гексафтороцирконатов 2,7 М раствором KOH является δ -форма ($ZrO_{1,5}(OH)$), гептафтороцирконатов – смесь δ - и γ -формы ($ZrO(OH)_2$), а кристаллогидратов оксихлорида циркония γ -форма либо к β -форма ($ZrO_{0,5}(OH)_3$) ($C_{KOH} = 0,5$ моль/л).

4. Установлено, что увеличение температуры раствора основания с 25 до $85^\circ C$ существенно ускоряет процесс гетерофазной конверсии, особенно комплексных фторсодержащих соединений циркония: время полуконверсии K_2ZrF_6 ($C_{KOH} = 2,7$ моль/л, СНК) сокращается с 60 до 2 мин, полнота конверсии

достигается за 120 мин. При этом удельная поверхность гидроксида возрастает с 4 до 180 м²/г (K₂ZrF₆–KOH) и с 100 до 250 м²/г (ZrOCl₂·8H₂O – KOH).

5. Показано, что морфология кристаллоподобного гидроксида и полученного из него наноструктурированного оксида циркония определяются морфологией прекурсора циркония и концентрацией основания.

6. Изучение термоэволюции рентгеноаморфных образцов гидроксида показало, что фазовый состав оксида циркония определяется как температурой термообработки, так и условиями синтеза (природой реагентов и температурой основания).

7. Предложены режимы проведения гетерофазной конверсии фтор- и хлорсодержащих соединений циркония различного состава и структуры, обеспечивающие получение кристаллоподобного наноструктурированного гидроксида циркония заданного состава (δ - или γ -форма) с удельной поверхностью 170-250 м²/г, термообработка которого при температуре $\leq 700^\circ\text{C}$ приводит к получению монофазного метастабильного t-ZrO₂ с размером кристаллитов менее 20 нм: концентрация щелочи $\geq 2,7$ моль/л, температура – 85°C, избыток основания – 100% от СНК, длительность контакта перемешиваемых фаз 5÷15 мин.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ СОКРАЩЕНИЙ

ГК – гетерофазная конверсия

РФА – рентгенофазовый анализ

ИК-спектроскопия – инфракрасная спектроскопия

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

PDF – The Powder Diffraction File

ICDD – International Center For Diffraction Data

ДТА/ТГ–МС – дифференциальный термический и термогравиметрический анализ, совмещенный с масс-спектрометрией

ОКР – области когерентного рассеяния

ИСП-МС – масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой

ОХЦ – оксихлорид циркония

ТХЦ – тетрахлорид циркония

ОНЦ – оксинитрат циркония

СНК – стехиометрически необходимое количество

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fletcher A. Zirconia. 3rd Edition. Oxford: «Elsevier», 1993. 378 p.
2. Xiaojia W., Xuebing M., Taotao C. et al. The homogenization of zirconium hydroxide phosphonate-supported ruthenium catalyst in asymmetric hydrogenation // *Catalysis Communications*. 2011. V. 12. № 7. P. 583-588.
3. Zhiming M., Xuan M., Naiwang L. et al. Preparation, characterization, and isomerization catalytic performance of palladium loaded zirconium hydroxide/sulfated zirconia // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2018. V. 57. № 43. P. 14377-14385.
4. Kartashov V.V., Denisova E. I., Vlasov A. V. et al. High-strength ceramic based on zirconium dioxide: preparation and properties // *Refract. Ind. Ceram.* 2010. V. 51. № 4. P. 267-269.
5. Sharygin L.M., Kalyagina M.L., Borovkova O.L. Sol-Gel synthesis of carbonate-containing zirconium(IV) hydroxide and its sorption properties toward alkaline-earth elements // *Russ. J. Appl. Chem.* 2009. V. 82. № 5. P. 815-819.
6. Nothdurft F.P., Motter P.J., Pospiech P.R. Effect of surface treatment on the initial bond strength of different luting cements to zirconium oxide ceramic // *Clin. Oral. Invest.* 2009. V. 13. P. 229-235.
7. Liana A.R., Leandro J.M., Rafael E.S. et al. Adsorption of Cr(VI) from aqueous solution by hydrous zirconium oxide // *J. Hazard. Mater.* 2010. V. 173. № 1-3. P. 630-636.
8. Peterson G.W., Karwacki C.J., Feaver W.B. et al. Zirconium Hydroxide as a Reactive Substrate for the Removal of Sulfur Dioxide // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2009. V. 48. № 4. P. 1694-1698.
9. Gregory W.P., Christopher J.K., William B.F. et al. Zirconium hydroxide as a reactive substrate for the removal of sulfur dioxide // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2009. V. 48. № 4. P. 1694-1698.
10. Gregory W.P., Joseph A.R. Removal of chlorine gases from streams of air using reactive zirconium hydroxide based filtration media // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2012. V. 51. № 6. P. 2675-2681.

11. Suzuki T.M., Chida C., Kaneshato M. et al. Removal of Fluoride Ion by a Porous Spherical Resin Loaded with Hydrous Zirconium Oxide // *Chemistry Letters*. 1989. V. 18. № 7. P. 1155–1158.
12. Seokmin J., Igor V.S., Pehr E.P. et al. Kinetics of dimethyl methylphosphonate adsorption and decomposition on zirconium hydroxide using variable temperature in situ attenuated total reflection infrared spectroscopy // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2020. V. 12. № 13. P. 14662-14671.
13. Xubiao L., Xing W., Zhong W. et al. Enhancement of phosphate adsorption on zirconium hydroxide by ammonium modification // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2017. V. 56. № 34. P. 9419-9428.
14. Johir M.A.H., Pradhan M., Loganathan P. et al. Phosphate adsorption from wastewater using zirconium (IV) hydroxide: Kinetics, thermodynamics and membrane filtration adsorption hybrid system studies // *J. Environ. Manage.* 2016. V. 167. P. 167-174.
15. Yu S., Hang C., Qi L. et al. Strong adsorption of phosphate by amorphous zirconium oxide nanoparticles // *Water Res.* 2013. V. 47. № 14. P. 5018-5026.
16. Qingrui Z., Qing D., Tifeng J. et al. Selective removal of phosphate in waters using a novel of cation adsorbent: Zirconium phosphate (ZrP) behavior and mechanism // *Chem. Eng. J.* 2013. V. 221. P. 315-321.
17. Jianwei L., Yanhui Z., Hong W. Effect of calcium ion on phosphate adsorption onto hydrous zirconium oxide // *Chem. Eng. J.* 2017. V. 309. P. 118-129.
18. Bingcai P., Jingsheng X., Bing W. et al. Enhanced removal of fluoride by polystyrene anion exchanger supported hydrous zirconium oxide nanoparticles // *Environ. Sci. Technol.* 2013. V. 47. № 16. P. 9347-9354.
19. Головин Ю.И., Кузнецов Д.Г., Васюков В.М. и др. Композиты на основе оксида циркония и их применение для иммобилизации радиоактивных отходов // ISSN 1810-0198. Вестник ТГУ. 2013. Т.18. Вып. 6. С. 3150-3155.
20. Zyuzin D.A., Cherepanova S.V., Moroz E.M. et al. X-ray, Raman and FTIRS studies of the microstructural evolution of zirconia particles caused by the thermal treatment // *Journal of Solid State Chemistry*. 2006. V. 179. № 10. P. 2965-2971.

21. Кузнецов П.Н., Казбанова А.В., Кутихина Е.А. и др. Влияние метода приготовления на структурные свойства диоксида циркония, модифицированного молибдат-анионами // *Химия и химическая технология*. 2008. Т. 51. Вып. 6. С. 36-38.
22. Tyagi B., Sidhpuria K., Shaik B. et al. Synthesis of Nanocrystalline Zirconia Using Sol–Gel and Precipitation Techniques // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2006. V. 45. № 25. P. 8643-8650.
23. Yamaguchi T. Application of ZrO₂ as a catalyst and a catalyst support // *Catalysis Today*. 1994. V. 20. № 2. P. 199-217.
24. Chuah G.K., Jaenicke S., Cheong S.A. et al. The influence of preparation conditions on the surface area of zirconia // *Applied Catalysis A: General*. 1996. V. 145. № 1-2. P. 267-284.
25. Tokio I., Yukari T., Kozo T. Hydrogenation of CO and CO₂ over rhodium catalysts supported on various metal oxides // *Journal of Catalysis*. 1982. V. 76. № 1. P. 1-8.
26. Chintaparty C.R. Influence of calcination temperature on structural, optical, dielectric properties of nano zirconium oxide // *Optik-International Journal for Light and Electron Optics*. 2016. V. 127. № 11. P. 4889-4893.
27. Кузнецова Л.И., Казбанова А.В., Кузнецов П.Н. Влияние промоторов на структуру и каталитические свойства вольфрамированного диоксида циркония в изомеризации н-гептана // *Нефтехимия*. 2013. Т. 53. № 5. С. 364-367.
28. Stefanc I.I., Music S., Stefanic G. et al. Thermal behavior of ZrO₂ precursors obtained by sol–gel processing // *Journal of Molecular Structure*. 1999. V. 480-481. P. 621-625.
29. Oliveira A.P., Torem M.L. The influence of precipitation variables on zirconia powder synthesis // *Powder Technology*. 2001. V. 119. № 2-3. P. 181-193.
30. Зайцев Л.М. О гидроокисях циркония // *Ж. неорг. химии*. 1966. Т. 11. № 7. С. 1684-1692.
31. *Химия долгоживущих и осколочных элементов* / под ред. А.В. Николаева. М: Атомиздат, 1970. 480 с.

32. Chuanyong Huang, Zilong Tang, Zhongtai Zhang. Differences between Zirconium Hydroxide ($Zr(OH)_4 \cdot nH_2O$) and Hydrous Zirconia ($ZrO_2 \cdot nH_2O$) // J. Am. Ceram. Soc. 2001. T. 7 №84. P. 1637-1638.
33. Шевченко В.Я. Введение в техническую керамику. М.: Наука, 1993. 112 с.
34. Шека И.А., Ласточкина А.А. Взаимодействие фторцирконата с едким натром и аммиаком в водных растворах// Ж. неорган. химии. 1961. Т. VI. № 8. С. 1868-1874.
35. Чалый В.П. Гидроокиси металлов (закономерности образования, структура и свойства). Киев: Наукова думка, 1972. 161 с.
36. Yashima M., Kakihana M., Ishii K. et al. Synthesis of metastable tetragonal (t') zirconia-calcia solid solution by pyrolysis of organic precursors and coprecipitation route // Journal of Materials Research. 1996. V. 11. № 6. P. 1410-1420.
37. Yang S., Dou X.M., Liang W.Y., et al. Preparation and characterization of zirconium hydroxide powder for fluoride adsorption // Chinese Journal of Inorganic Chemistry. 2010. V. 31. № 7. P. 1520-1525.
38. Roy S., Ghose J. Synthesis of stable nanocrystalline cubic zirconia // Materials Research Bulletin. 2000. V. 35. № 7. P. 1195-1203.
39. Пищ И.В., Радион Е.В. Влияние оксидов на стабилизацию диоксида циркония // Стекло и керамика. 1999. № 12. P. 27-29.
40. Rodrigues L.A., Maschio L.J., Coppio L.de S. C. et al. Adsorption of phosphate from aqueous solution by hydrous zirconium oxide // Environmental Technology. 2012. V. 33. № 12. P. 1345-1351.
41. Körösy F. Colloidal Mixtures As Batches For Glassmelting // Bull. Amer. Ceram. Soc. 1941. V. 20. № 5. 162 p.
42. Brinker C. J., Scherer G. W. Sol-gel science : the physics and chemistry of sol-gel processing. Academic Press, Inc. 1990. 881 p.
43. Xiaoxi L., Ling C., Bing L. et al. Preparation of zirconia nanopowders in ultrasonic field by the sol-gel method // Key Engineering Materials. Trans Tech Publications. 2005. V. 280. P. 981-986.

44. Suciú C., Gagea L., Hoffmann A.C. et al. Sol-gel production of zirconia nanoparticles with a new organic precursor // *Chemical engineering science*. 2006. V. 61. № 24. P. 7831-7835.
45. Guo G-Y., Chen Y.-L. A nearly pure monoclinic nanocrystalline zirconia // *Journal of Solid State Chemistry*. 2005. V. 178. № 5. P. 1675-1682.
46. Vućko M.M., Haberko K., Faryna M. Crystallization of Zirconia under Hydrothermal Conditions // *Journal of the American Ceramic Society*. 1995. V. 78. № 12. P. 3397-3400.
47. Лукин Е.С. Современная высокоплотная оксидная керамика с регулируемой микроструктурой. Ч. 4. // *Огнеупоры и техническая керамика*. 1996. №. 9. С. 2-10.
48. Kim J.H., Choi W.C., Kim H.Y. et al. Preparation of mono-dispersed mixed metal oxide micro hollow spheres by homogeneous precipitation in a micro precipitator // *Powder technology*. 2005. V. 153. №. 3. P. 166-175.
49. Жуков А.В., Попова Н.А., Клименко О.М. и др. Влияние природы исходной соли циркония на морфологию и структуру гидроксидов – прекурсоров для керамики на основе ЧСДЦ // *Успехи в химии и химической технологии*. 2009. Т. XXIII. №. 9. С. 30-35.
50. Chou T.C., Ling T.R., Yang M.C. et al. Micro and nano scale metal oxide hollow particles produced by spray precipitation in a liquid-liquid system // *Materials Science and Engineering : A*. 2003. V. 359. №. 1-2. P. 24-30.
51. Darstellung von Metazirkonsäure: Patent № DE509151, publication 4.10.1930.
52. Зайцев Л.М., Забелин В.Н., Сахаров В.В. и др. Получение малогидратированной гидроокиси циркония // *Ж. неорган. химии*. 1972. Т. 17. № 1. С. 60-65.
53. Сахаров В.В., Зайцев Л.М., Забелин В.Н. и др. О свойствах гидроокисей гафния и циркония // *Ж. неорган. химии*. 1972. Т. 17. Вып. 9. С. 2392-2298.
54. Зайцев Л.М., Бочкарев.Г.С. Об особенностях поведения цирконила в растворах // *Ж. неорган. химии*. 1962. Т. 7. Вып. 4. С. 795-802.
55. Вассерман И.М. Химическое осаждение из растворов. Л: Химия, 1980. 208 с.

56. Никишина Е.Е., Лебедева Е.Н., Львовский А.И. и др. Влияние условий термообработки маловодных гидроксидов ниобия и тантала на фазовый и гранулометрический составы продуктов термолиза // Вестник МИТХТ. Химия и технология неорганических материалов. 2014. Т. 9. № 5. С. 49-54.
57. Коровин С.С., Резник А.М., Апраксин И.А. Экстракция циркония в присутствии плавиковой кислоты // Ж. неорганической химии. 1962. Вып. 6. С. 1483-1484.
58. Жуков А.В., Чижевская С.В., Клименко О.М. Гетерофазная конверсия фтороцирконатов калия в гидроксиды циркония растворами КОН // Успехи в химии и химической технологии. 2008. Т. XXII. № 8(88). С. 34-38.
59. Никишина Е.Е., Лебедева Е.Н., Прокудина Н.А., Дробот Д.В. Физико-химические свойства маловодных гидроксидов циркония и гафния и продуктов их термолиза // Неорганические материалы. 2015. Т. 51. № 12. С. 1284-1292.
60. Garvie R. C., Hanninck R. H., Pascoe R. T. Ceramic steel? // Nature (London). 1975. V. 258. P. 703-704.
61. McMeeking R.M., Evans A.G. Mechanics of Transformation-Toughening in Brittle Materials // J. Am. Ceram. Soc. 1982. V. 65. № 5. P. 242-246.
62. Linsen B.G. Physical and chemical aspects of adsorbents and catalysts // Physics Bulletin. 1970. V. 21. № 12. P. 559-559.
63. Matsui K., Suzuki H., Ohgai M. Raman spectroscopic studies on the formation mechanism of hydrous-zirconia fine particles // J. am. Ceram. Soc. 1995. V. 78. № 1. P. 146-152.
64. Davis B.H. Effect of pH on Crystal Phase of ZrO₂ Precipitated from Solution and Calcined at 600°C // J. Am. Ceram. Soc. 1984. V. 67. 168 p.
65. Srinivasan R., Davis B.H. Influence of zirconium salt precursors on the crystal structures of zirconia // Catalysis Letters. 1992. V. 14. P. 165-170.
66. Hui Wang, Guangshe Li, Yanfeng Xue. et al. Hydrated surface structure and its impacts on the stabilization of t-ZrO₂ // J. Solid State Chemistry. 2007. № 180. P. 2790-2797.

67. Жуков А.В., Евстигнеева А.Д., Чижевская С.В. О морфологии гидроксидов циркония, синтезируемых методом распыления // Сб. научных трудов по материалам Межд. научно-практической конференции. Белгород. 2018. С. 41-45.
68. Liu Z., Ji W., Dong L. et al. Effect of supported Na^+ ions on the texture properties of ZrO_2 // J. Solid State Chemistry. 1998. V. 138. P. 41-46.
69. Kulamani P., Himangshu K.M. Catalytic ketonisation of acetic over modified zirconia 1. Effect of alkali-metal cations as promoter // J. Molecular Catalysis. 1999. V. 139. P. 73-80.
70. Hleis D., Labaki M., Laversin H. et al. Comparison of alkali-promoted ZrO_2 catalysts towards carbon black oxidation // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2008. V. 330. P. 193-200.
71. Stefanic G., Music S., Grzenta B. et al. Influence of pH on the stability of low temperature t- ZrO_2 // J. Phys Chem. Solids. 1998. V. 59. P. 879-885.
72. Бурханов А.В., Ермолаев А.Г., Лаповок В.Н. и др. Псевдоморфизм и структура релаксация в малых частицах // Поверхность. Физика, химия, механика. 1989. Т. 7. С. 51-58.
73. Олейников Н.Н., Пентин И.В., Муравьева Г.П. и др. Исследование метастабильных высокодисперсных фаз, формируемых на основе ZrO_2 // Ж. неорган. химии. 2001. Т. 46. № 9. С. 1413-1420.
74. Guo X. In situ monitoring of the low temperature degradation of tetragonal zirconia with impedance spectroscopy // Adv. Eng. Mater. 2000. V. 2. № 9. P. 604-607.
75. Тананаев И.В., Гузеева Л.С. Системы $\text{ZrF}_4 - \text{Na}(\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs})\text{F} - \text{H}_2\text{O}$ // Ж. неорган. химии. 1966. Т. 11. С. 1096.
76. Елинсон С.В., Петров К.И. Цирконий. Химические и физические методы анализа. М.: Атомиздат, 1960. 213 с.
77. Combination Fluoride Electrode. Guidebook [Электронный ресурс] [http://ru.mt.com/ru/ru/home/supportive_content/product_documentation/operating_instructions/GB_Fluoride/jcr:content/download/file/file.res/perfectION_Guidebook_Fluoride_ru.pdf.]
78. Коренман И.М. Аналитическая химия калия. М.: Наука, 1964. 256 с.

79. Годнева М.М., Мотов Д.Л. Химия фтористых соединений циркония и гафния. Л.: Наука, 1971. С. 37-51.
80. Штуца М.Г., Филиппов В.Б., Бутя Е.Л. и др. Экстракционная технология получения циркония ядерной чистоты // Хим. технология. 2005. № 4. С. 22-25.
81. Дервянко А.С., Барышников Н.В. Поведение гидроокиси циркония в водных растворах фторидов калия и аммония // Научн. труды Гиредмета «Редкие металлы». 1979. Т. 88. С. 34-40.
82. Коровин С.С., Дробот Д.В., Федоров П.И. Редкие и рассеянные элементы. Химия и Технология. Книга II. М.: МИСИС, 1999. 461 с.