

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ГЕТЕРОФАЗНОГО СИНТЕЗА ГИДРОКСИДА ЦИРКОНИЯ НА ЕГО ТЕРМОЭВОЛЮЦИЮ

Диоксид циркония, благодаря его уникальным свойствам, таким, как огнеупорность, высокая температура плавления, повышенная вязкость разрушения, высокая механическая прочность, радиационная и коррозионная стойкость, твердость, высокая электропроводность и низкая теплопроводность при высоких температурах, широко используется в производстве технической керамики, электроники, люминофоров, газоанализаторов, носителей катализаторов, сорбентов и др. [1,2].

Особый интерес представляет получение низкотемпературного метастабильного наноструктурированного тетрагонального диоксида циркония, который применяется как компонент кислотных катализаторов, способных эффективно ускорять реакции синтеза органических соединений [2].

Исходными соединениями в синтезе наноструктурированных оксидов циркония (гафния), как правило, выступают гидроксиды [3]. Наиболее широко распространено получение гидроксидов циркония осаждением основаниями из водных растворов, однако, при этом образуются гелеобразные, сильно гидратированные, плохо фильтрующиеся осадки, захватывающие примеси из маточного раствора. Получить кристаллоподобные хорошо фильтрующиеся гидроксиды позволяет метод гетерофазной конверсии (ГК), основанный на обработке твердых солей циркония водными растворами оснований [4]. В процессе термоэволюции подобных гидроксидов может кристаллизоваться метастабильная тетрагональная модификация ZrO_2 .

Целью настоящей работы являлось изучение влияния условий гетерофазного синтеза из оксихлорида циркония $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (ОХЦ) гидроксида циркония на его термоэволюцию – фазовый состав ZrO_2 при разных температурах.

Гидроксид циркония синтезировали с использованием растворов оснований с концентрацией 2,7М при 25°C в течение 1-30 мин при перемешивании фаз. Полученный осадок промывали для удаления Cl^- дистиллированной водой посредством репульсации до рН 7. Термообработку высушенного при 100°C гидроксида проводили в муфельной печи KL 15/12 (ThermConcept) при 700°C (скорость нагрева 10°C/мин, изотермическая выдержка 2 ч). Рентгенофазовый анализ

образцов выполняли на дифрактометре D2 PHASER (Bruker), дифференциально-термический анализ – на дериватографе EXSTAR TG/DTA 7300 (SII). Фазы идентифицировали с использованием базы данных ICDD PDF2.

После промывки гидроксида, полученного с участием оснований различной природы (25°C, время контакта фаз 15 мин) и последующей термообработки при 700°C, он по данным РФА содержал преимущественно (92-95%) m-ZrO₂ (рис. 1). При этом в ряду NH₃·H₂O – NaOH – KOH наблюдался рост размеров кристаллитов обеих фаз: t-ZrO₂: с 10 до 25 нм, а m-ZrO₂ – с 27 до 37 нм.

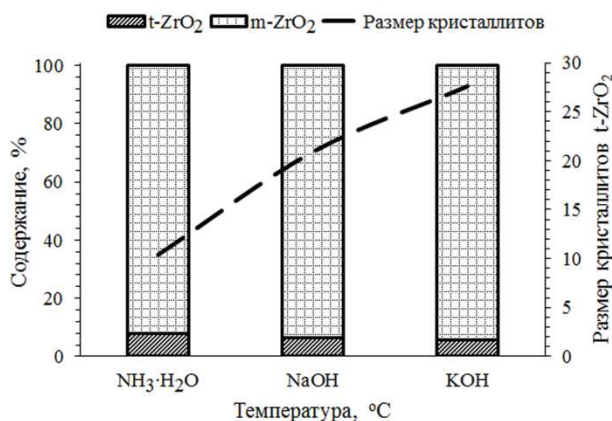


Рис. 1. Содержание t-ZrO₂ и m-ZrO₂ в продуктах термообработки при 700°C гидроксида, синтезированного с участием разных оснований

На рис. 2 представлено влияние температуры раствора основания на содержание t-ZrO₂ в продуктах термоэволюции гидроксида, синтезированного с участием разных оснований.

Можно видеть, что при термообработке гидроксида, синтезированного с участием аммиака, при увеличении температуры раствора от 25°C до 85°C содержание фазы t-ZrO₂ при термообработке возрастает незначительно (с 8 до ~ 12%), тогда как при термообработке гидроксида, синтезированного с участием NaOH в 25 раз (с 4 до 100%). С увеличением температуры раствора KOH до 55°C содержание тетрагональной фазы ZrO₂ повышается сначала резко (с 4 до 60%), а затем – более плавно – с 60 до 100%.

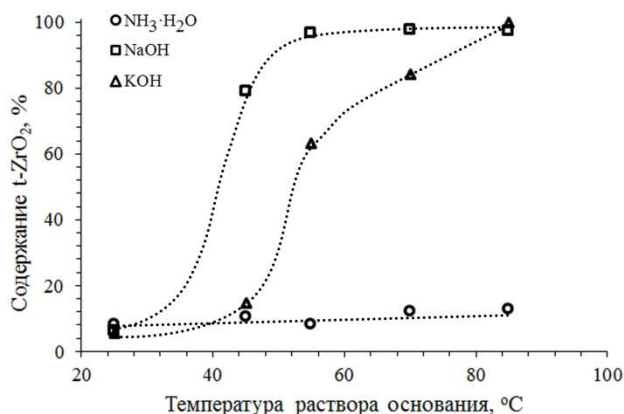


Рис. 2. Влияние температуры раствора основания на содержание $t\text{-ZrO}_2$ в продуктах термообработки гидроксида при 700°C

На рис. 3 и 4 представлено влияние температуры термообработки гидроксида, синтезированного при 85°C , на содержание и размер кристаллитов $t\text{-ZrO}_2$ в образцах соответственно.

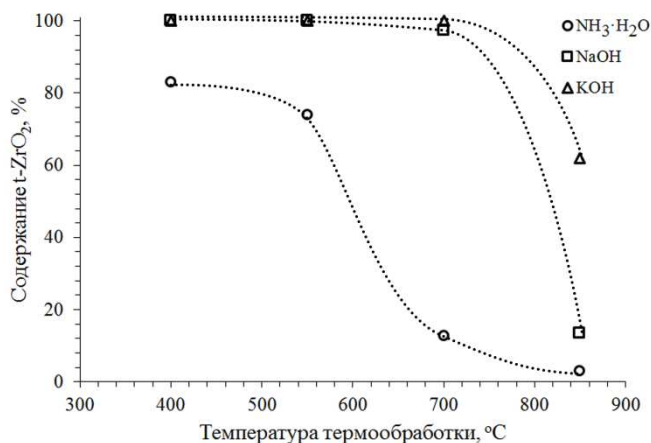


Рис. 3. Влияние температуры термообработки гидроксида, синтезированного при 85°C , на содержание $t\text{-ZrO}_2$ в образцах

При повышении температуры термообработки с 400°C до 850°C гидроксида, синтезированного с участием растворов аммиака, нагретых до 85°C , содержание $t\text{-ZrO}_2$ в образцах снижается (наиболее резко после 550°C) с 80 до 3%. При этом размер кристаллитов $t\text{-ZrO}_2$ возрастает с 20 до 35 нм. Содержание $t\text{-ZrO}_2$ в образцах гидроксида, синтезированного с участием щелочей, снижается после их термообработки свыше 700°C , а размер кристаллитов $t\text{-ZrO}_2$ при этом увеличивается с ~ 8 до 39 нм.

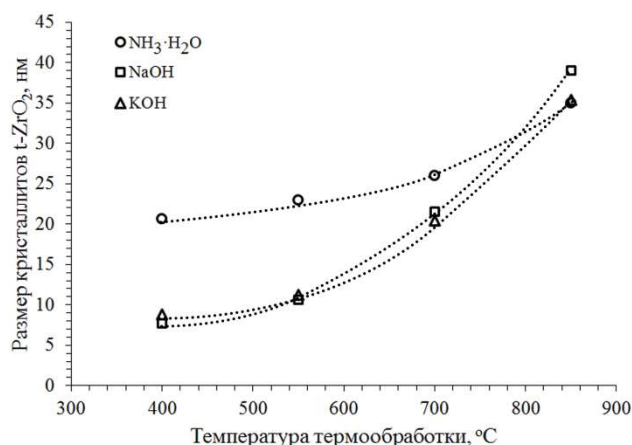


Рис. 4. Влияние температуры термообработки гидроксида, синтезированного с участием различных оснований, на размер кристаллитов $t\text{-ZrO}_2$ в образцах

На основании полученных результатов можно заключить, что в отличие от растворов аммиака, увеличение температуры растворов KOH и NaOH с 25°C до 85°C способствует повышению содержания метастабильного $t\text{-ZrO}_2$ в продуктах термообработки гидроксида вплоть до 700°C (и вплоть до 550°C – для гидроксида, синтезированного с участием аммиака).

ЛИТЕРАТУРА

1. Жуков А.В., Чижевская С.В., Пьяе Пью. Гетерофазная конверсия K_2ZrF_6 в гидроксиды циркония // Неорганические материалы. 2017. Т. 53. № 7. С. 762-768.
2. Кузнецов П.Н., Кузнецова Л.И., Жижаев А.М. Скоростной синтез наноструктурированного тетрагонального оксида циркония в механохимическом аппарате // Химия в интересах устойчивого развития. 2002. № 10. С. 135-141.
3. Жуков А.В., Чижевская С.В., Пьяе Пью., Мин Зин У. Кинетические закономерности гетерофазной конверсии K_2ZrF_6 в гидроксид циркония // Успехи в химии и химической технологии. 2016. Т. 30. № 6. С. 19-21.
4. Сахаров В.В., Зайцев Л.М., Забелин В.Н., Апраксин И.А. О свойствах гидроокисей циркония и гафния // Ж. неорган. химии. 1972. Т. 17. Вып. 9. С. 2392-2398.