Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук

Москва - 2020

Работа выполнена на кафедре технологии редких элементов и наноматериалов на их основе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Научный

кандидат химических наук

руководитель:

Жуков Александр Васильевич, доцент кафедры технологии редких наноматериалов элементов на ИХ основе Федерального бюджетного государственного образовательного учреждения образования высшего «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Официальные

доктор химических наук, доцент

оппоненты:

Петрова Ольга Борисовна, профессор кафедры химии и технологии кристаллов федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

доктор химических наук, доцент

Калинкин Александр Михайлович, руководитель отдела федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук

Ведущая организация Акционерное общество «Чепецкий механический завод»

Защита состоится «11» февраля 2021 г. в 14-00 часов на заседании диссертационного совета РХТУ.05.03 федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (125480 г. Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20, корп. 1), в конференц-зале имени академика В.А. Легасова ИМСЭН-ИФХ.

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре и на официальном сайте https://muctr.ru/university/departments/ods/inhouse/inhouse_announcements/ федерального государственного бюджетного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Автореферат диссертации разослан «	>>	202	Γ.

Ученый секретарь диссертационного совета РХТУ.05.03, кандидат химических наук

О.А. Боева

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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, морфологий 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 растворятся 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 ZrO₂.

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-ZrO₂.

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 $1,3\cdot10^{-3}$ до $4,3\cdot10^{-1}$ 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.

Практическая значимость. Установлены режимы проведения гетерофазной конверсии фтор- и хлорсодержащих соединений циркония, важных для технологии разделения И очистки циркония OT примесей, обеспечивающие получение кристаллоподобного наноструктурированного гидроксида циркония заданного состава с удельной поверхностью 170-250 м²/г, термообработка которого при температуре ≤700°C приводит к получению монофазного метастабильного t-ZrO₂ 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 носителей катализаторов, и других функциональных материалов.

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.

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); ІХ Международная научная конференция «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы будущего» (Иваново, 2016); XII-XV Международный конгресс молодых ученых по химии и химической технологии «UCChT-MKXT» (Москва, 2016, 2017, 2019) (опубл. в журнале «Успехи в химии и химической технологии»); 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 печатных работ, в том числе в изданиях, рекомендованных ВАК -3 (из них 2 в изданиях, индексируемых Scopus и Web of Science), в прочих печатных изданиях -2, в сборниках тезисов докладов научных конференций -7.

Личный вклад автора состоит в анализе литературных данных, участии в постановке и проведении экспериментов по гетерофазной конверсии, участии в изучении исходных веществ и продуктов гетерофазной конверсии, обработке, обсуждении и обобщении экспериментальных данных, участии в подготовке статей, представлении результатов работы на международных и российских конференциях.

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.

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 источников.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы ее цель, научная новизна и практическая значимость, приведены положения, выносимые на защиту, информация о достоверности результатов и апробации работы.

В первой главе дан краткий обзор работ, посвященных теме диссертации. Рассмотрены и обсуждены публикации по применению гидроксида и диоксида циркония, формам существования гидроксида циркония, методам его синтеза. Проанализировано влияние условий синтеза гидроксида циркония на его состав и термоэволюцию, механизм образования метастабильного тетрагонального диоксида циркония.

Во второй главе приведены исходные вещества и реактивы, методики проведения экспериментов, приборы и аппараты; представлена информация о методах анализа (содержание ОН-групп, циркония, щелочных элементов, хлорид- и фторид-ионов) и исследования образцов (оптическая и сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), дифференциальный термический анализ, совмещенный с масс-спектрометрией (ДТА/ТГ—

MC), рентгенофазовый анализ ($P\Phi A$), лазерная гранулометрия, удельная поверхность ($S_{yд}$)). Гетерофазную конверсию соединений циркония осуществляли в термостатируемом реакторе при перемешивании фаз.

Расчет стехиометрически необходимого количества (СНК) основания проводили по уравнениям реакции 1 и 2:

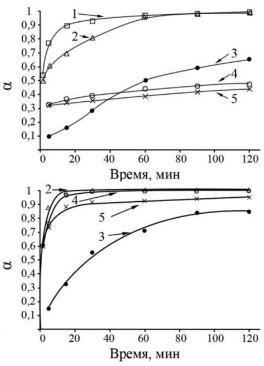
$$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O + 2MOH = ZrO_x(OH)_{4-2x} + 2MCl + (7+x)H_2O$$
 (1)

$$M_x ZrF_{(4+y)} + 4KOH = ZrO_x(OH)_{4-2x} + yMF + 4KF + xH_2O$$
 (2)

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

Степень конверсии (α) соединения циркония в гидроксид циркония рассчитывали по уравнению 3: $\alpha = \frac{m_a^\phi}{m_a^\mu} \eqno(3)$

где $m_a{}^{\varphi}$ — масса хлора или фтора в фильтрате, объединенном с промывными водами, $m_a{}^{H}$ — масса хлора или фтора в навеске, взятой для проведения эксперимента.



 $1 - Cs_2ZrF_6$; $2 - K_3ZrF_7$; $3 - K_2ZrF_6$; $4 - (NH_4)_2ZrF_6$; $5 - (NH_4)_3ZrF_7$

Рис. 1. Влияние длительности контакта фаз (2,7М КОН) на степень конверсии в гидроксид циркония фтороцирконатов различной природы СНК (сверху) и 100% избыток от СНК (снизу)

В третьей главе представлены результаты экспериментов по гетерофазной конверсии (ГК) фтороцирконатов и изучению характеристик кристаллоподобного гидроксида циркония (ГЦ). Для этого были синтезированы монофазные фтороцирконаты состава (NH₄)₂ZrF₆, K₂ZrF₆, Cs₂ZrF₆, (NH₄)₃ZrF₇, K₃ZrF₇ с близким средним размером кристаллов (по ширине) — $100 \div 109$ мкм. Их конверсию в гидроксид циркония осуществляли при 25° C в течение 5-120 мин 2,7М раствором КОН.

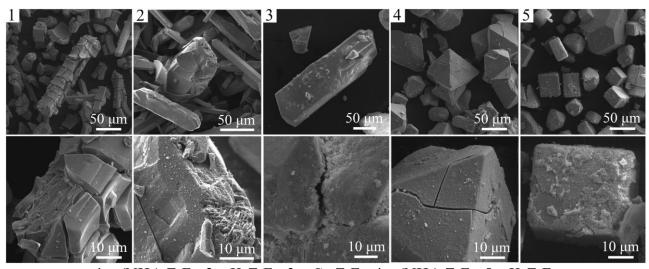
Было установлено, что при использовании СНК раствора КОН наиболее быстро процесс конверсии протекает использовании при гексафтороцирконата цезия (рис. 1), и уже спустя 5 мин образуется рентгеноаморфный гидроксид. Наименьшей реакционной способностью обладает гексафтороцирконат При калия. использовании фтороцирконатов аммония степень конверсии не превышает 40% из-за образования буферной системы.

Увеличение количества основания в 2 раза способствует смещению равновесия, ускорению

процесса и повышению степени конверсии. Однако для гексафтроцирконата калия даже в

этих условиях не удается достичь полноты конверсии и образования рентгеноаморфного гидроксида.

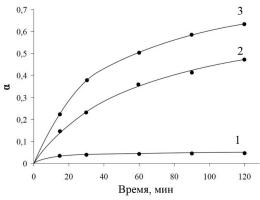
По реакционной способности изученные фтороцирконаты образуют ряд: $K_2ZrF_6 << (NH_4)_2ZrF_6 \sim (NH_4)_3ZrF_7 < K_3ZrF_7 \sim Cs_2ZrF_6$. При достижении степени конверсии близкой к 100% состав синтезированного из гексафтороцирконатов гидроксида приближается к δ -форме ($ZrO_{1.5}(OH)$), а из гептафтороцирконатов — образуется смесь δ - и γ -формы ($ZrO(OH)_2$). Отличительным признаком гетерофазной конверсии является протекание топохимических процессов, в которых продукт наследует морфологические особенности исходного соединения. Вследствие возникающих в процессе ГК микронапряжений из-за различий в плотности кристаллов фтороцирконатов и образующегося гидроксида, наблюдается частичное разрушение последнего (рис. 2).



 $1-(NH_4)_2ZrF_6;\ 2-K_2ZrF_6;\ 3-Cs_2ZrF_6;\ 4-(NH_4)_3ZrF_7;\ 5-K_3ZrF_7$ Рис. 2. Морфология частиц гидроксида циркония, синтезированного из разных фтороцирконатов

Синтезированный разных фтороцирконатов гидроксид ИЗ является порошком, агломераты которого наноструктурированным сложены агрегатами преимущественно округлой формы со средним размером 80-100 нм. Поскольку для наиболее важного в технологии циркония гексафтороцирконата калия достичь при 25°C полноты конверсии не удалось, представляло интерес исследовать влияние условий ГК на степень конверсии и характеристики синтезируемого гидроксида. Установлено, что замена КОН на NaOH или NH₃·H₂O отрицательно сказывается на процессе ГК (рис. 3). Формально-кинетический анализ кинетических уравнений показал, что полученные закономерности наиболее хорошо описываются диффузионными уравнениями, в частности, уравнением Журавлева-Лесохина-Тимпельмана:

$$[(1-\alpha)^{-1/3}-1]^2 = kt \tag{4}$$



1 – NH₃·H₂O; 2 – NaOH; 3 – KOH Puc. 3. Зависимость степени конверсии от длительности взаимодействия K₂ZrF₆ с разными основаниями

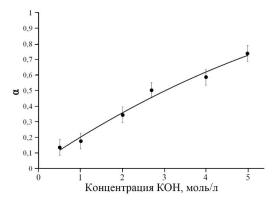


Рис. 4. Влияние концентрации раствора КОН на степень конверсии K_2 Zr F_6 ($\tau = 60$ мин) в гидроксид

которое учитывает изменение концентрации диффундирующего вещества по мере протекания предполагает, реакции что скорость твердофазного процесса обратно пропорциональна толщине слоя продукта и прямо пропорциональна доле диффундирующего компонента, вступившего реакцию. Константы скорости процесса, рассчитанные по этому уравнению, составляют $3 \cdot 10^{-6}$, $4 \cdot 10^{-4}$ и $1.3 \cdot 10^{-3}$ мин⁻¹ в системах с $NH_3 \cdot H_2O$, NaOH и КОН соответственно.

Таблица 1. Влияние концентрации КОН на состав продуктов ГК

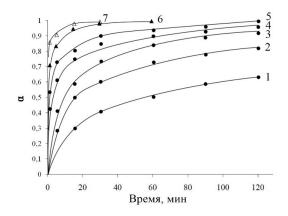
Концентрация	Состав продуктов конверсии
КОН, моль/л	
0,5	0,87 ФЦК + 0,13 α
1,0	$0,80 \ \Phi$ ЦК $+ 0,10 \ \alpha + 0,10 \ \beta$
2,0	0,65 ФЦК + 0,22 β +0,13 γ
2,7	$0,50 \; \Phi$ ЦК $+ 0,30 \; \gamma + 0,20 \; \delta$
4,0	$0,43 \ \Phi$ ЦК $+ 0,13 \ \gamma + 0,44 \ \delta$
5,0	0,30 ФЦК + 0,70 δ

Примечание: α - $Zr(OH)_4$; β - $ZrO_{0,5}(OH)_3$; γ - $ZrO(OH)_2$; δ - $[ZrO_{1,5}(OH)]_n$, $\Phi \coprod K - K_2 ZrF_6$

Наряду с природой основания, на процесс ГК K_2ZrF_6 в гидроксид влияет концентрация КОН. При повышении концентрации с 0,5 моль/л до 5 моль/л степень конверсии возрастает более чем в пять раз (рис. 4). Однако при этом ускоряется процесс старения гидроксида циркония (Табл. 1).

Значительное влияние на процесс ГК оказывает температура раствора основания. При повышении температуры с 25°C до 85°C время полуконверсии сокращается с 60 до 2 мин (рис. 5). Полной конверсии можно достичь за 2 часа при использовании 2,7М раствора КОН, нагретого до 85°C. В этих условиях увеличение количества КОН в 2 раза (100% избыток от СНК), и его концентрации до 5 моль/л значительно ускоряет процесс ГК, который завершается менее чем за 30 мин. Рентгеноаморфный гидроксид, не содержащий примесных фаз, образуется уже после 5 мин.

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 два



 $1-25^{\circ}\text{C}$; $2-40^{\circ}\text{C}$; $3-55^{\circ}\text{C}$; $4-70^{\circ}\text{C}$; $5-7-85^{\circ}\text{C}$ Рис. 5. Кинетические кривые процесса ГК K_2ZrF_6 в гидроксид циркония 2,7М (1-6) и 5М (7) растворами КОН, взятыми в СНК (1-5) и со

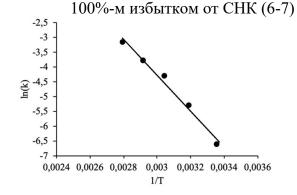


Рис. 6. Зависимость константы скорости процесса от температуры в

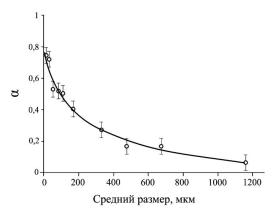


Рис. 7. Влияние размера кристаллов на степень конверсии K_2ZrF_6 ($C_{KOH} = 2,7$ моль/л, t = 25°C, $\tau = 60$ мин) Аррениусовских координатах

Таблица 2. Константы скорости процесса ГК K₂ZrF₆ при разных температурах

Tomnoparypax					
t, °C	C _{KOH} ,	СНК	k·10 ³ ,		
	моль/л		мин ⁻¹		
25	2,7		1,3		
40			4,9		
55		1	13,6		
70			22		
85 5		41			
		2	215,8		
	5		431,6		

раза — в 166 раз, а при увеличении температуры, количества КОН в два раза и концентрации до 5 моль/л — в 332 раза (табл. 2). Используя значения констант скорости реакции, можно оценить кажущуюся энергию активации (рис. 6) процесса ГК гексафтороцирконата калия 2,7М раствором КОН с концентрацией 2,7 моль/л (СНК), которая составляет ~ 50,1 кДж/моль.

Химический анализ продуктов ГК, полученных разных температурах, при близки δ-форме показал. что они гидроксида циркония. Об эффективности повышения температуры раствора КОН для интенсификации процесса свидетельствуют результаты измерения S_{vn} продуктов конверсии мин): (τ изменение температуры с 25 85°C ДО приводит к значительному увеличению $S_{v\pi}-c$ 4 до $180 \text{ м}^2/\Gamma$. В связи с тем, что процесс ГК лимитируется внутренней диффузией,

степень конверсии в значительной мере зависит не только от концентрации и температуры раствора щелочи, но и от размера кристаллов фтороцирконата (рис. 7). Присутствие на дифрактограммах продуктов конверсии при 25° C фазы $KZrF_3(OH)_2 \cdot H_2O$,

исчезающей при более высокой температуре, позволяет считать, что взаимодействие, как и в растворах, протекает через стадию образования промежуточных гидроксофтороцирконатов:

$$K_2ZrF_6 + 2KOH = KZrF_3(OH)_2 + 3KF$$
(5)

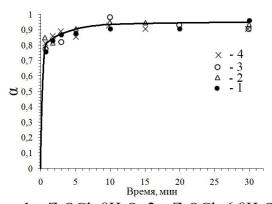
$$KZrF_3(OH)_2 + 2KOH = ZrO_x(OH)_y + 3KF$$
 + xH_2O (6) где $x = 1 \div 1, 5$, $y = 1 \div 2$.

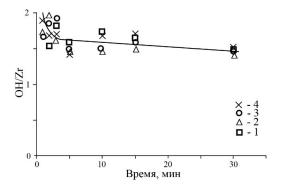
Образующийся $KZrF_3(OH)_2$ является более реакционноспособным, чем K_2ZrF_6 , и поэтому существует только в относительно тонком слое на границе движущегося фронта реакции. По-видимому, в течение короткого времени (секунды) с момента контакта фаз на поверхности кристалла образуется тонкий плотный слой (2-3 мкм) гидроксида, через который КОН диффундирует внутрь кристалла. С увеличением длительности контакта фаз и расстояния от поверхности кристалла, концентрация диффундирующего внутрь кристалла КОН снижается, в результате центральная часть агломерата кристаллоподобного гидроксида рыхлой.

Образование кристаллоподобных наноструктурированных гидроксидов из других фтороцирконатов протекает аналогичным образом. Различия в кристаллическом строении фтороцирконатов обуславливают различия в скорости конверсии их в гидроксид циркония, коррелирующей с ионным радиусом катиона: K_2ZrF_6 (1,33Å) < $(NH_4)_2ZrF_6$ (1,43Å) < Cs_2ZrF_6 (1,67Å). Наименее реакционноспособными среди фтороцирконатов являются гексафтороцирконаты, что связано с более высокой устойчивостью анионов ZrF_6^{2-} , по сравнению с ZrF_7^{3-} и большинством других фторидных комплексов.

В четвертой главе представлены результаты экспериментов по гетерофазной конверсии хлорсодержащих соединений циркония и изучению характеристик синтезированных гидроксидов. Из оксихлорида циркония состава $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ термообработкой были синтезированы кристаллогидраты оксихлорида циркония (ОХЦ) с меньшим количеством воды: $ZrOCl_2 \cdot 6,8H_2O$; $ZrOCl_2 \cdot 6H_2O$; $ZrO_{1,03}Cl_{1,94} \cdot 4,3H_2O$.

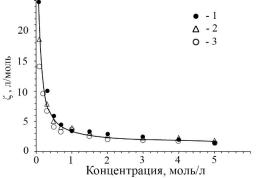
На рис. 8 представлена зависимость степени конверсии от длительности процесса и состава кристаллогидратов оксихлорида циркония. Наиболее интенсивно ГК происходит в первые несколько минут для всех синтезированных кристаллогидратов. С учетом погрешностей определения степени конверсии влияние состава оксихлорида незначительно. Синтезированные гидроксиды являются маловодными соединениями (относительная влажность ~ 30%). Содержание ОН-групп в них варьирует от 1,5 до 2, причем с увеличением длительности процесса наблюдается тенденция к снижению количества ОН-групп, вероятно, вследствие старения (рис. 9). Полученные гидроксиды представляют собой смесь δ- и γ-формы.





 $1 - ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$; $2 - ZrOCl_2 \cdot 6,8H_2O$; $3 - ZrOCl_2 \cdot 6H_2O$; $4 - ZrO_{1,03}Cl_{1,94} \cdot 4,3H_2O$ Рис. 8. Зависимость степени конверсии разных кристаллогидратов ОХЦ в гидроксид от длительности ГК

Рис. 9. Зависимость содержания ОН⁻-групп в гидроксиде от состава исходного оксихлорида циркония



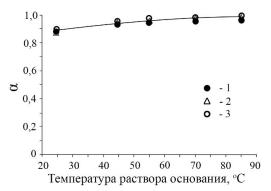
 $1 - NH_3 \cdot H_2O$; 2 - NaOH; 3 - KOHРис. 10. Влияние концентрации основания на относительный объем

осадка гидроксида циркония 500 мкм

Рис. 11. Влияние концентрации основания (моль/л) на морфологию гидроксида циркония

Результаты измерения относительного Zr^{4+}) объема (ζ, л/моль гидроксида, синтезированного из ОХЦ при помощи СНК оснований разной концентрации ($t = 25^{\circ}C$) представлены на рис. 10. Полученные данные свидетельствуют о том, что основное изменение ζ (в 5 раз) происходит в интервале концентраций от 0,1 до 1 моль/л, при этом влияние природы основания незначительно. Переход осадка из гелеобразного состояния (а-форма) В кристаллоподобное (β-форма) происходит при концентрации ~ 0,5 моль/л. При более высокой концентрации основания объем гидроксида уменьшается в 2 раза, образуется у-форм (3 моль/л). Переход гелеобразного гидроксида в кристаллоподобный подтверждают и результаты оптической микроскопии (рис. 11).

В отличие от системы с К2ZrF6 повышение температуры раствора оснований (2,7 моль/л, 100% избыток от СНК) до 85°С в системе с ОХЦ не оказывает значительного влияния на степень конверсии (рис. 12), влажность, содержание ZrO₂ и количество ОН-групп (наблюдалось небольшое снижение с 2,5-2,1 до 2,3-1,7). При этом удельная поверхность гидроксидов возрастает примерно



 $1-NH_3\cdot H_2O;\ 2-NaOH;\ 3-KOH$ Рис. 12. Влияние температуры 2,7M раствора основания на степень конверсии $ZrOCl_2\cdot 8H_2O$ в гидроксид циркония

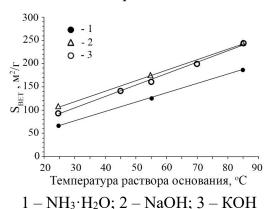


Рис. 13. Влияние температуры растворов оснований на $S_{yд}$ гидроксида

2,5 (рис. раза 13). Bce гидроксиды, ОХЦ, синтезированные из являются соединениями рентгеноаморфными средний размер (после 1 мин ультразвуковой обработки) (агломератов) которых ПО лазерной гранулометрии, составляет 30-32 мкм независимо от условий синтеза, что согласуется с результатами электронной микроскопии.

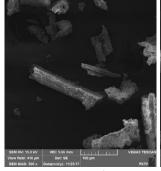
Гидроксид представлен несколькими группами агрегатов: 1) призматической формы, по габитусу и размерам близкими к исходным ОХЦ; 2) кристаллам фрагменты агрегатов 3) первого типа: неправильной формы, являющиеся «внутренним» веществом агрегатов первого типа, либо скоплениями фрагментов псевдокристаллов. По данным просвечивающей оптической микроскопии через 1 минуту по объему кристаллов ОХЦ всему при взаимодействии раствором аммиака наблюдаются микротрещины, возникающие очевидно, вследствие поверхностных и объемных напряжений из-за образования на поверхности и в объеме кристаллов продукта реакции, что

облегчает доступ реагента внутрь кристалла. Дальнейшее развитие процесса приводит к дроблению кристалла на более мелкие фрагменты.

О механизме конверсии ОХЦ в гидроксид позволяют судить микрофотографии фрагментов кристаллов: на них присутствуют плотные «оболочки» частиц гидроксида,

сформировавшиеся В первые секунды контакта кристаллов ОХЦ раствором осадителя. Рыхлая внутренняя образующаяся, вследствие часть, снижения локального концентрации некоторых основания. частицах отсутствует (рис. 14).

Таким образом, при высокой концентрации основания реакция гетерофазного взаимодействия



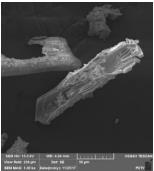


Рис. 14. Морфология кристаллоподобного гидроксида циркония (слева) и фрагмент агрегата (справа)

сопровождается образованием границы раздела между исходной твердой фазой и образующимся гидроксидом, но в связи с высокой скоростью реакции и образованием микротрещин она перемещается очень быстро, и поэтому взаимодействие протекает почти в безградиентных условиях.

В пятой главе представлены результаты изучения термоэволюции синтезированного из фтор- и хлорсодержащих соединений циркония кристаллоподобного гидроксида циркония.

Результаты РФА продуктов термообработки гидроксидов, полученных при комнатной температуре из фтороцирконатов разного состава (рис. 15), свидетельствуют о том, что синтезировать оксиды циркония с высоким содержанием метастабильной тетрагональной фазы можно в случае использования качестве прекурсоров гептафтороцирконатов калия и аммония. Необходимо отметить, что поскольку конверсия K_2ZrF_6 при $25^{\circ}C$ протекает не полностью, то в продуктах термообработки также присутствуют фазы KF, K_3ZrF_7 .

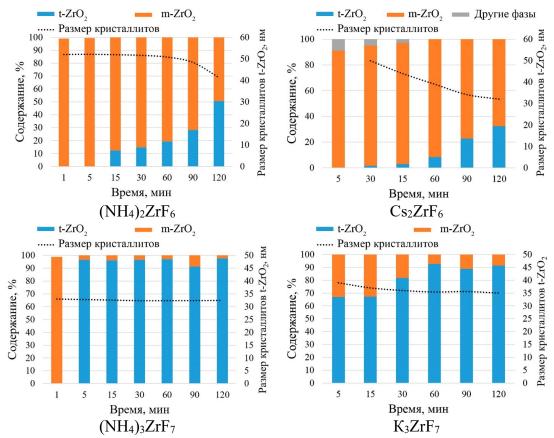
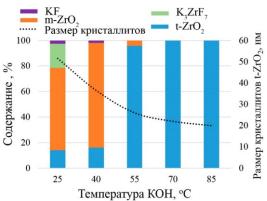


Рис. 15. Содержание фаз в продуктах ГК фтороцирконатов после их термообработки при 700°C

Повышение температуры раствора КОН с 25° С до 85° С при синтезе гидроксида из гексафтороцирконата калия способствует получению при его термообработке (700° С) монофазного t-ZrO₂ с размером кристаллитов ~ 21 нм (рис. 16). Метастабильная тетрагональная фаза в диоксиде циркония, полученном из синтезированного при 85° С

гидроксида, устойчива вплоть до 750° С, причем ее устойчивость зависит от длительности гетерофазной конверсии. Оптимальной длительностью ГК для получения метастабильного t-ZrO₂ является 30 мин (рис. 17).

При использовании в качестве прекурсора ОХЦ, из гидроксида, полученного при 25° С растворами оснований с концентрацией 2,7 моль/л, содержание t-ZrO₂ при 700° С не превышает 5-8%.

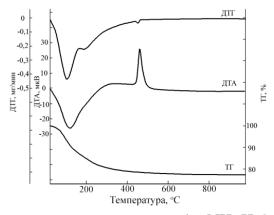


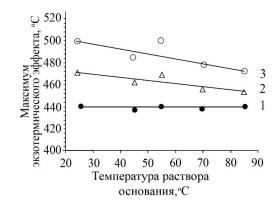
100 длительность, мин • 5 п15 д30 060 060 060 0 1050 Температура, °C

Рис. 16. Влияние температуры КОН на фазовый состав продуктов термообработки (700°С) гидроксида и размер кристаллитов t-ZrO₂

Рис. 17. Влияние температуры термообработки гидроксида циркония на содержание t-ZrO₂

Также, как и в случае K_2ZrF_6 , увеличение температуры растворов оснований оказывает влияние на термоэволюцию синтезированных гидроксидов. Типичная дериватограмма гидроксида, полученного с использованием нагретых до $25-85^{\circ}C$ растворов оснований представлена на рис. 18. Можно видеть, что на положение экзоэффекта кристаллизации аморфного ZrO_2 влияют и природа основания, и температура.





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

Рис. 18. Типичная дериватограмма гидроксида циркония (слева) и влияние температуры раствора оснований на максимум экзоэффекта кристаллизации ZrO₂ (справа)

По данным РФА, при использовании щелочей (в отличие от аммиака) увеличение температуры процесса ГК приводит к значительному увеличению содержания t-ZrO₂ (рис. 19) вероятно, вследствие уменьшения размера кристаллитов. Термообработкой при

 700° С гидроксида, синтезированного при 85° С, можно получить t-ZrO₂ с размером кристаллитов 20 нм, а термообработкой при 550° С – 12 нм.

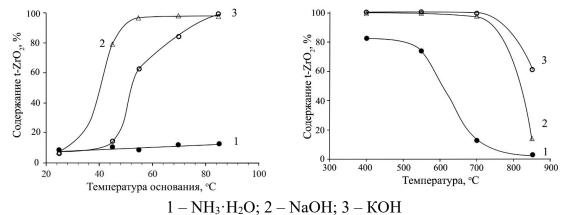


Рис. 19. Влияние температуры раствора основания при ГК ОХЦ на тер содержание t-ZrO₂

Рис. 20. Влияние температуры термообработки на содержание $t\text{-}ZrO_2$

Результаты РФА оксидов, полученных при других температурах, показывают, что независимо от типа основания наблюдается одна и та же закономерность: с увеличением температуры термообработки гидроксидов наблюдается снижение содержания метастабильного t-ZrO₂, а при увеличении температуры процесса ГК содержание t-ZrO₂ возрастает. Поскольку повышение температуры термообработки приводит к росту размера кристаллитов, то удельная поверхность снижается с 250 м²/г (при 100° C) до 4 м²/г (при 1000° C).

Выволы

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: $K_2ZrF_6 << (NH_4)_2ZrF_6 \sim (NH_4)_3ZrF_7 < K_3ZrF_7 \sim Cs_2ZrF_6 < ZrOCl_2 \cdot nH_2O$ (n = 4-8). Для синтеза гидроксида циркония из фтороцирконатов аммония необходим 100%-й избыток раствора КОН (t = 25°C) от его стехиометрически необходимого количества (СНК).

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

Установлено, что хлорсодержащие соединения циркония малочувствительны к влиянию природы основания вследствие высокой скорости гетерофазной конверсии (τ =5 мин; α ~ 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 КОН 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° С 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 $180 \text{ м}^2/\Gamma$ (K_2ZrF_6 –KOH) и с 100 до $250 \text{ м}^2/\Gamma$ ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 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).
- режимы проведения гетерофазной Предложены конверсии фторхлорсодержащих 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 ≤700°C приводит к получению монофазного метастабильного t-ZrO₂ с размером кристаллитов менее 20 нм: концентрация щелочи ≥ 2,7 моль/л, температура – 85°C, избыток основания – 100% от СНК, длительность контакта перемешиваемых фаз 5÷15 мин.

Список опубликованных работ по теме диссертации

- 1. Жуков А.В., Чижевская С.В., **Пьяе Пьо**. Гетерофазная конверсия $K_2Z_6F_6$ в гидроксид циркония // Неорганические материалы. 2017. Т. 53. № 7. С. 762-768. (Web of Science, Scopus)
- 2. Жуков А.В., Чижевская С.В., **Пьяе Пьо**, Панов В.А. Гетерофазный синтез гидроксида циркония из оксихлорида циркония // Неорганические материалы. 2019. Т. 55. № 10. С. 1051-1058. (Web of Science, Scopus)
- 3. Жуков А.В., Чижевская С.В., **Пьяе Пьо**. Гетерофазный синтез гидроксидов циркония как альтернатива осадительным методам // Химическая промышленность сегодня. 2020. № 3. С. 42-47. (*Chemical Abstracts*)

- 4. Жуков А.В., Чижевская С.В., **Пьяе Пьо**, Мин Зин У. Некоторые аспекты гетерофазной конверсии $K_2Z_6F_6$ в гидроксид / Образование и наука для устойчивого развития. Научн. практ. конф. и школа. мол. ученых и студентов, посвященная 80-летию со дня рождения академика В.А. Легасова (Москва, 19-21 апреля 2016). М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2016. Ч. 2. С. 56-59.
- 5. Жуков А.В., Чижевская С.В., **Пьяе Пьо**, Мин Зин У. Гетерофазная конверсия $K_2Z_6F_6$ в гидроксид / IX Межд. науч. конф. «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы будущего» (Иваново, 13-16 сентября 2016). Иваново: АО «Ивановский изд. дом», 2016. С 143.
- 6. Жуков А.В., Чижевская С.В., **Пьяе Пьо**, Мин Зин У. Кинетические закономерности гетерофазной конверсии $K_2Z_6F_6$ в гидроксид циркония // Успехи в химии и хим. технологии. 2016. Т. 30. № 6. С. 19-21.
- 7. **Пьяе Пьо**, Жуков А. В., Чижевская С. В. О влиянии размера кристаллов $K_2Z_6F_6$ на гетерофазную конверсию его в гидроксид циркония // Успехи в химии и химической технологии. 2017. Т. 31. № 10. С. 52–54.
- 8. **Пьяе Пьо**, Жуков А. В., Чижевская С. В. Синтез маловодного гидроксида циркония из $ZrCl_4$ // Успехи в химии и химической технологии. 2017. Т. 31. № 10. С. 55–57.
- 9. Жуков А.В., Чижевская С.В., **Пьяе Пьо**. Гетерофазные методы синтеза гидроксида циркония // Успехи в химии и химической технологии. 2019. Т. 33. № 1. С. 60-61.
- 10. **Пьяе Пьо**, Жуков А.В., Чижевская С.В. Влияние условий гетерофазного синтеза гидроксида циркония на его термоэволюцию / Сб. научных трудов по материалам Международной научно-практической конференции молодых ученых «Инновационные материалы и технологии 2020» (Минск, 9-10 января 2020). Минск: УО «БГТУ», 2020. С. 149-152.
- 11. **Пьяе Пьо**, Жуков А.В., Чижевская С.В. Влияние природы фтороцирконатов на характеристики гидроксидов, синтезированных методом гетерофазной конверсии с участием КОН / Сб. тезисов докладов по материалам XXIII Всероссийской конф. молодых ученых-химиков (с международным участием) (Нижний Новгород, 21-23 апреля 2020). Нижний Новгород: Изд-во ННГУ им. Н.И. Лобачевского, 2020. С. 283.
- 12. **Пьяе Пьо**, Жуков А.В., Чижевская С.В. Влияние условий гетерофазной конверсии K₂ZrF₆ в гидроксид циркония и его термоэволюцию / Сб. тезисов докладов по материалам XXI Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, посвященной 110-летию со дня рождения профессора А.Г. Стромберга (Томск, 21-24 сентября 2020). Томск: Изд-во ФГАОУ ВО НИ ТПУ, 2020. С. 116-117.