

PACS numbers: 61.05.cp, 61.46.Hk, 61.72.Ff, 81.07.Bc, 81.07.Wx, 81.20.Fw, 81.16.Be

## **Наноструктурный диоксид циркония, синтезированный гидротермальным методом из продуктов разложения цирконового концентрата**

Л. М. Рудковская, Р. Н. Пшеничный, Т. В. Павленко, А. А. Омельчук

*Институт общей и неорганической химии НАН Украины,  
просп. Акад. Палладина, 32/34,  
03680, ГСП, Киев-142, Украина*

Разработан метод гидротермального синтеза наноструктурных порошков диоксида циркония из продуктов разложения цирконового концентрата щелочными растворами различной концентрации в присутствии фторида кальция. Установлено влияние химической предыстории (фазовый состав продуктов разложения цирконового концентрата), способа получения исходного геля гидроксида циркония, параметров выполнения гидротермального синтеза на микроструктуру полученных нанокристаллических порошков диоксида циркония. Определены оптимальные условия синтеза. Установлено, что гидроксид циркония, полученный из растворённых продуктов разложения цирконового концентрата с предварительным отделением кремниевой кислоты, кристаллизуется в гидротермальных условиях преимущественно в виде моноклинной модификации диоксида циркония. При осаждении гидроксида циркония из кислых растворов продуктов разложения без отделения кремниевой кислоты кристаллизуется преимущественно тетрагональная форма диоксида циркония. Полученные нанокристаллические образцы диоксида циркония исследованы методами рентгенофазового анализа (РФА) и электронной микроскопии.

Розроблено методу гідротермальної синтези наноструктурних порошків діоксиду цирконію з продуктів розкладу цирконового концентрату лужними розчинами різної концентрації в присутності флюориду кальцію. Встановлено вплив хемічної передісторії (фазовий склад продуктів розкладу цирконового концентрату), способу одержання вихідного гелю гідроксиду цирконію, параметрів виконання гідротермальної синтези на микроструктуру одержаних нанокристалічних порошків діоксиду цирконію. Визначено оптимальні умови синтези. Встановлено, що гідроксид цирконію, одержаний з розчинених продуктів розкладу цирконового концентрату з попереднім виділенням кремнійової кислоти, кристалізується в гідротермальних умовах переважно у вигляді моноклінної модифікації діоксиду цирконію. При осадженні гідроксиду цирконію з кислих

розчинів продуктів розкладу без виділення кремнійової кислоти кристалізується переважно тетрагональна форма діоксиду цирконію. Одержані нанокристалічні зразки діоксиду цирконію досліджено методами рентгенофазової аналізи (РФА) та електронної мікроскопії.

Hydrothermal synthesis of nanostructured zirconia powders from zircon-concentrate decomposition products with alkaline solutions of different concentration in the presence of calcium fluoride is developed. The effects of chemical prehistory (phase composition of zircon-concentrate decomposition products), the method for the preparation of initial zirconium-hydroxide gel, and hydrothermal-synthesis parameters on the morphology and microstructure of the obtained nanocrystalline zirconia powders are established. The optimal synthesis conditions are determined. As found, the zirconium hydroxide obtained from dissolved zircon-decomposition products with preliminary separation of silicic acid crystallizes under hydrothermal conditions mainly as monoclinic zirconia modification. However, if zirconium-hydroxide precipitates from acid solutions of decomposition products without separation of silicic acid, mainly the tetragonal form of zirconia crystallizes from such hydroxides. The nanocrystalline zirconia samples obtained are investigated by means of both x-ray phase analysis (XPA) and electron microscopy.

**Ключевые слова:** наноструктурный диоксид циркония, гидротермальный синтез, цирконовый концентрат, разложение, гидроксид циркония.

*(Получено 18 октября 2010 г.)*

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Материалы на основе нанодисперсного диоксида циркония находят широкое применение в качестве носителей катализаторов, датчиков кислорода, в защитных покрытиях для оптических зеркал и фильтров, в микроэлектронике, керамических биоматериалах и др. [1].

Одним из наиболее распространенных методов получения нанодисперсных функциональных оксидных материалов является гидротермальный синтез, дающий возможность направленно изменять микроморфологию и структурные свойства дисперсного материала через изменения параметров выполнения процесса. Изменяя в широком диапазоне температуру, давление, продолжительность процесса, концентрацию и кислотность обрабатываемых растворов, и другие параметры, можно получать химически чистые и гомогенные нанокристаллические порошки.

Имеющиеся в литературе работы [2–7] по получению нанокристаллических порошков  $ZrO_2$  посвящены гидротермальному синтезу диоксида циркония из аморфных осадков гидроокиси циркония, полученных из чистых солей оксихлорида  $ZrOCl_2$  или оксинитрата циркония  $ZrO(NO_3)_2$ .

В работе [8] показана принципиальная возможность получения нанокристаллических порошков диоксида циркония из продуктов разложения цирконового концентрата, полученных при взаимодействии циркона со щелочными растворами различной концентрации в присутствии фторида кальция.

Данное исследование посвящено изучению химических процессов, происходящих при подготовке продуктов разложения цирконового концентрата для дальнейшего гидротермального синтеза наноструктурного диоксида циркония.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследований использовали цирконовый концентрат следующего химического состава, масс. %:  $ZrO_2$  — 67,0,  $SiO_2$  — 31,4,  $HfO_2$  — 1,5. Его разлагали в гидротермальных условиях растворами гидроокиси натрия, содержащими от 230 до 880 г/дм<sup>3</sup> NaOH в присутствии фторида кальция [9]. В результате разложения получали продукты следующего состава, масс. %:  $ZrO_2$  — 21–25, CaO — 19–20,  $SiO_2$  — 12–15,  $Na_2O$  — 14–17; п.п.п. (потери при прокаливании) — 7–10; F — 23–27. Влияние концентрации исходного щелочного раствора на фазовый состав продуктов разложения цирконового концентрата представлен в табл. 1.

Исходные растворы для получения аморфной гидроокиси циркония готовили следующим образом. Навеску образца продукта разложения цирконового концентрата весом 1 г растворяли в 50 мл кислоты соответствующей концентрации (табл. 1). Содержание диоксида циркония в полученных кислых растворах определяли трилонометрическим титрованием с индикатором ксиленоловым оранжевым.

В растворенных образцах продуктов разложения цирконового концентрата осаждали гель гидроокиси циркония добавлением по

**ТАБЛИЦА 1.** Фазовый состав продуктов разложения цирконового концентрата.

Концентрация исходного щелочного раствора, г/дм <sup>3</sup> NaOH	Фазовый состав продуктов разложения цирконового концентрата	Концентрация кислоты, необходимая для растворения осадка
880	$Na_7Zr_6F_{31} + CaSiO_3$	2% HCl
524	$Na_7Zr_6F_{31} + CaSiO_3 + Na_2ZrF_6$	2–5% HCl
380	$Na_2ZrF_6 + CaSiO_3 + \text{сл. } ZrO_2$	5% HCl
320	$Na_2ZrF_6 + CaSiO_3 + ZrO_2$	10% HCl
234	$ZrO_2 + CaSiO_3$	15% HCl

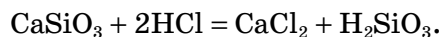
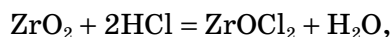
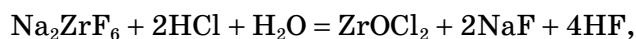
каплям раствора  $\text{NH}_3$  1:1 до  $\text{pH} = 3,2$  при постоянном перемешивании. Осаждение выполняли дважды во избежание соосаждения ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{SiO}_3^{2-}$ . Осадок гидроокиси циркония отфильтровывали на бумажном фильтре и промывали сначала разбавленным раствором аммиака, а затем дистиллированной водой до отрицательной реакции на  $\text{Cl}^-$  (проба с азотнокислым серебром). Свежеосажденный аморфный гель переносили в стакан и доводили  $\text{pH}$  суспензии до 9–11 0,5 М раствором  $\text{NaOH}$ .

Гидротермальную обработку суспензии гидроокиси циркония выполняли в автоклавах объемом 70 мл с никелевыми вкладышами. Степень заполнения автоклава составляла 60–75% без применения внешнего давления. Синтез выполняли при температурах 220 и 250°C, продолжительность синтеза составляла 2–10 часов. По окончании эксперимента автоклавы охлаждали, полученные осадки отделяли центрифугированием, промывали дистиллированной водой несколько раз и сушили при 100°C.

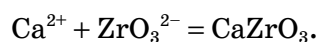
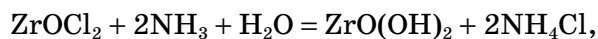
Синтезированные образцы исследовали методом рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН-3М ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение). Исследование микроструктуры образцов выполняли методом электронной микроскопии на микроскопе JEOL JSM-6700F. Наличие в полученных образцах примесей контролировали эмиссионным спектральным анализом.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

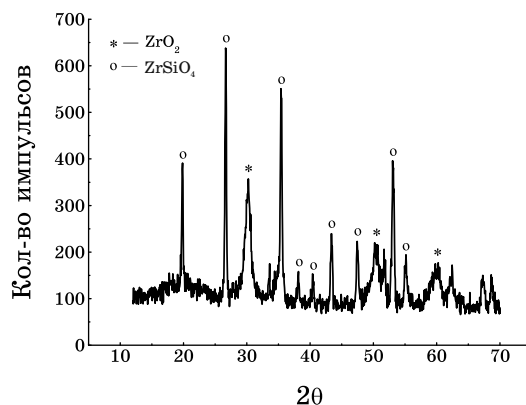
При растворении в кислотах продуктов разложения цирконового концентрата происходят следующие реакции:



При последующем осаждении аммиаком аморфной гидроокиси циркония образуются осадки, загрязненные присутствующими в растворах ионами, которые адсорбируются осаждающимися хлопьями  $\text{ZrO}(\text{OH})_2$  и, образуя нерастворимые соединения, соосаждаются вместе с ними:



Простым, даже многократным переосаждением не удавалось избавиться от присутствия в осадке аморфной гидроокиси циркония



**Рис. 1.** Дифрактограмма образца, синтезированного из суспензии гидроокиси циркония с присутствующими в ней ионами  $\text{SiO}_3^{2-}$ .

ионов  $\text{SiO}_3^{2-}$ , а также  $\text{Ca}^{2+}$ . Присутствие ионов  $\text{SiO}_3^{2-}$  при последующем гидротермальном синтезе приводило, наряду с кристаллизацией диоксида циркония, к образованию в автоклавах кристаллического циркона  $\text{ZrSiO}_4$ . На дифрактограмме образца, синтезированного из суспензии гидроокиси циркония с присутствующими в ней ионами  $\text{SiO}_3^{2-}$ , отчетливо видны дифракционные линии, соответствующие образованию циркона (рис. 1). Экспериментально определенные межплоскостные расстояния  $d$  (4,47, 3,34, 2,53, 2,08 и др.) и интенсивности дифракционных пиков характерны для кристаллической решетки циркона. Ионы кальция  $\text{Ca}^{2+}$ , также присутствующие в кислых растворах продуктов разложения циркона, еще на стадии получения гидроокиси циркония могут образовывать нерастворимый цирконат кальция  $\text{CaZrO}_3$ . В результате образующийся в гидротермальных условиях продукт (диоксид циркония) неизбежно содержит трудноудаляемые примеси кристаллов циркона и (или) цирконата кальция, что негативно скажется на его функциональных характеристиках.

Для устранения влияния этих факторов были предприняты следующие меры. После растворения продуктов разложения цирконового концентрата в кислотах перед осаждением гидроокиси циркония отделяли кремниевую кислоту. Для этого навеску образца растворяли в 10 мл концентрированной соляной кислоты и выпаривали до «влажных солей» с целью выделения кремниевой кислоты. Далее осадок растворяли в горячей воде с добавлением соляной кислоты, отфильтровывали и промывали. В обескремненном фильтрате выполняли осаждение геля гидроокиси циркония.

Чтобы установить область осаждения чистой гидроокиси циркония водным раствором аммиака, были выполнены исследования по определению фазового состава соединений, которые образуются в та-

ких растворах в зависимости от изменения кислотности (рН) среды. Для этого обескремненный фильтрат разделяли на фракции путем добавления раствора аммиака и отделения осаждающихся соединений. После каждого осаждения осадок отфильтровывали, промывали и прокаливали при 800°C. Состав осадка определяли методом рентгенофазового анализа. Было установлено, что при рН = 2,8–4,0 из таких растворов осаждается гидроксид циркония  $ZrO(OH)_2$ , в интервале рН 3,5–10,0 осаждается цирконат кальция  $CaZrO_3$ , а при рН > 10 осаждается гидроокись кальция (портландит)  $Ca(OH)_2$ .

В дальнейшем, при подготовке к гидротермальному синтезу во избежание соосаждения с гидроксидом циркония указанных соединений, выполняли двукратное осаждение при рН = 3,2.

Было установлено, что после отделения кремниевой кислоты из кислых растворов продуктов разложения цирконового концентрата при добавлении аммиака выпадает осадок, нерастворимый в кислоте даже при продолжительном кипячении, в то время как свежесосажденная гидроокись циркония при таких условиях легко растворима [10]. Рентгенофазовый анализ полученного осадка, прокаленного при 600°C, показал, что в этих условиях образуется диоксид циркония моноклинной модификации. Формирование данной структуры диоксида циркония можно объяснить «жесткими» условиями получения этого осадка. При выделении кремниевой кислоты из растворенного продукта разложения цирконового концентрата и последующем упаривании этого раствора, образуется летучее соединение — тетрафторид кремния  $SiF_4$ . При этом разрушаются связи циркония с фтором, что облегчает образование связи циркония с кислородом, приводящее к осаждению химически менее активной водной двуокиси циркония моноклинной модификации.

Гидротермальный синтез нанокристаллических порошков диоксида циркония из продуктов разложения цирконового концентрата различного химического и фазового состава, а также в зависимости от способа приготовления аморфного геля гидроксида циркония приводит к различным результатам (табл. 2).

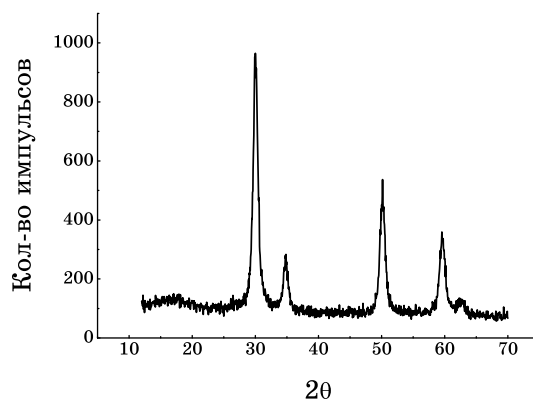
В случае получения геля гидроксида циркония из продуктов разложения, содержащих фторцирконаты натрия ( $Na_7Zr_6F_{31}$  и  $Na_2ZrF_6$ ) (табл. 2), осадки легко растворяются в разбавленных кислотах. При осаждении из этих растворов геля гидроксида циркония без отделения кремниевой кислоты в результате гидротермального синтеза образуется нанодисперсный диоксид циркония тетрагональной модификации, дифрактограмма которого представлена на рис. 2.

Если фазовый состав продуктов разложения меняется от фторцирконатов натрия до диоксида циркония, то в составе синтезированных нанокристаллических порошков  $ZrO_2$  уменьшается содержание тетрагональной модификации и увеличивается количество моноклинной модификации.

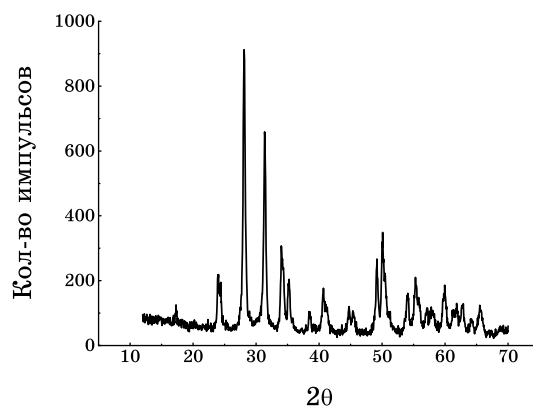
**ТАБЛИЦА 2.** Зависимость структуры синтезированных нанодисперсных порошков диоксида циркония от способа получения исходного геля. (Условия гидротермального синтеза: температура процесса — 250°C, продолжительность обработки — 6 часов, степень заполнения автоклавов — 75%.)

Фазовый состав продуктов разложения	Фазовый состав нанокристаллических порошков ZrO <sub>2</sub>		Содержание примесей, масс. %			
	Способ получения геля ZrO(OH) <sub>2</sub>		Без отделения SiO <sub>2</sub>		С отделением SiO <sub>2</sub>	
	Без отделения SiO <sub>2</sub>	С отделением SiO <sub>2</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>
Na <sub>7</sub> Zr <sub>6</sub> F <sub>31</sub>	95% <i>t</i> + 5% <i>m</i>	50% <i>t</i> + 50% <i>m</i>	< 0,1	0,5	< 0,01	< 0,1
Na <sub>7</sub> Zr <sub>6</sub> F <sub>31</sub> , Na <sub>2</sub> ZrF <sub>6</sub>	95% <i>t</i> + 5% <i>m</i>	50% <i>t</i> + 50% <i>m</i>	< 0,1	0,5	< 0,01	< 0,1
Na <sub>2</sub> ZrF <sub>6</sub> , ZrO <sub>2</sub> сл.	80% <i>t</i> + 20% <i>m</i>	40% <i>t</i> + 60% <i>m</i>	< 0,1	0,4	< 0,01	< 0,1
Na <sub>2</sub> ZrF <sub>6</sub> , ZrO <sub>2</sub>	80% <i>t</i> + 20% <i>m</i>	30% <i>t</i> + 70% <i>m</i>	< 0,1	0,4	< 0,01	< 0,05
ZrO <sub>2</sub>	60% <i>t</i> + 40% <i>m</i>	<i>m</i> > 95%	< 0,1	0,3	< 0,01	< 0,05

Примечание: *t* — диоксид циркония тетрагональной модификации; *m* — диоксид циркония моноклинной модификации; сл. — следы.



**Рис. 2.** Дифрактограмма образца диоксида циркония (*t*-ZrO<sub>2</sub>), полученного гидротермальным синтезом ( $T = 250^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau = 6$  час.) из продуктов разложения цирконового концентрата, содержащих в своем составе преимущественно фторцирконаты натрия.



**Рис. 3.** Дифрактограмма образца диоксида циркония (*m*-ZrO<sub>2</sub> > 95%), полученного гидротермальным синтезом ( $T = 250^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau = 6$  час.) из продуктов разложения цирконового концентрата, содержащих в своем составе преимущественно диоксид циркония.

В случае получения геля гидроксида циркония из растворов с предварительным отделением кремниевой кислоты при одинаковых прочих условиях фазовый состав синтезированных нанокристаллических порошков изменяется от смеси фаз, содержащей моноклинную и тетрагональную модификации примерно в одинаковом соотношении, до содержания моноклинной модификации диоксида циркония больше 95%.

Из продуктов разложения цирконового концентрата, содержащих в своем составе преимущественно диоксид циркония, получа-



ются в результате гидротермального синтеза нанодисперсные порошки моноклинной модификации (рис. 3).

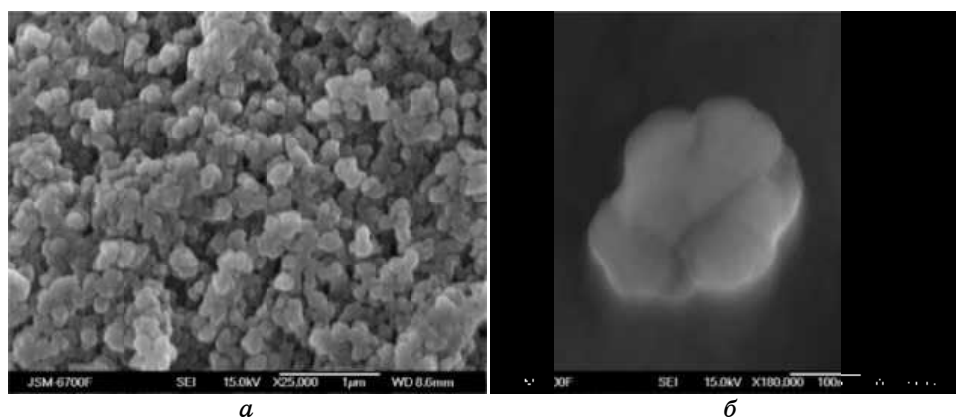
Синтез нанокристаллического диоксида циркония в присутствии стабилизатора (3 мол. %  $Y_2O_3$ ) во всех случаях приводит к образованию  $ZrO_2$  тетрагональной модификации.

При изучении кинетики кристаллизации диоксида циркония в гидротермальных условиях было установлено (согласно данным РФА), что с увеличением продолжительности гидротермальной обработки аморфных гелей гидроксида циркония от 2 ч. до 10 ч. при температуре  $220^\circ C$  происходит частичное образование закристаллизованного диоксида циркония. В образце находится достаточное количество рентгеноаморфной фазы. При  $250^\circ C$  с увеличением продолжительности синтеза от 2 до 4 часов происходит образование и существенное увеличение содержания нанокристаллического диоксида циркония и уменьшение содержания аморфной фазы. При увеличении времени обработки до 6 часов и больше происходит полная кристаллизация аморфного гидроксида циркония с образованием нанокристаллического  $ZrO_2$ . Изучение кинетики кристаллизации аморфного гидроксида циркония позволило установить оптимальные условия кристаллизации нанодисперсного диоксида циркония из продуктов разложения цирконового концентрата: продолжительность гидротермального синтеза — 6 часов; температура процесса —  $250^\circ C$ ; степень заполнения автоклавов — 75%.

Гравиметрически определенная потеря массы образца (температура прокаливания —  $800^\circ C$ ), синтезированного в течение 4 часов при температуре  $250^\circ C$ , составляла 9,7%. В тех же условиях, но после 6 часов синтеза, потеря массы образца не превышала 1%. Это свидетельствует о полном завершении процесса кристаллизации в течение 6 часов.

Микрофотографии нанокристаллического диоксида циркония представлены на рис. 4, а, б. Образец получен гидротермальным синтезом из продуктов разложения цирконового концентрата, соединения циркония в которых представлены в основном в виде оксида. Гидроксид циркония, осажденный для дальнейшего гидротермального синтеза, был получен с предварительным отделением кремниевой кислоты. Синтез выполнен при  $250^\circ C$  в течение 6 часов. Полученный образец нанокристаллического диоксида циркония представляет собой хорошо закристаллизованные гранулы неправильной удлиненной формы толщиной 40–60 нм и длиной 70–120 нм.

Таким образом, в данной работе показаны пути подготовки продуктов разложения цирконового концентрата с целью получения чистого гидроксида циркония для дальнейшего гидротермального синтеза. Получен наноструктурный диоксид циркония тетрагональной или моноклинной модификации, либо их смесь в зависимости от способа получения аморфного гидроксида циркония и па-



**Рис. 4.** Микрофотографии нанокристаллического диоксида циркония, синтезированного из продуктов разложения цирконового концентрата с предварительным отделением кремниевой кислоты: *а* — общий вид; *б* — агрегат.

раметров выполнения его гидротермальной обработки.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. В. Я. Шевченко, С. М. Баринов, *Техническая керамика* (Москва: Наука: 1993).
2. Ю. В. Коленько, А. А. Бурухин, Б. Р. Чурагулов и др., *Журн. неорг. химии*, **47**, № 11: 1755 (2002).
3. L. Kumari, W. Li, and D. Wang, *Nanotechnology*, **19**: 1 (2008).
4. П. Е. Мескин, А. И. Гаврилов, В. Д. Максимов и др., *Журн. неорг. химии*, **52**, № 11: 1755 (2007).
5. О. В. Пожидаева, Э. Н. Корыткова, Д. П. Романов, В. В. Гусаров, *Журн. общ. химии*, **72**, № 6: 910 (2002).
6. Ch. Li and I. Yamai, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, No. 8: 1479 (1989).
7. R. R. Piticescu, C. Monty, D. Taloi et al., *J. Eur. Ceram. Soc.*, **21**: 2057 (2001).
8. Т. В. Павленко, Л. М. Рудковська, А. О. Омельчук та ін., *Способ виготовлення нанодисперсного діоксиду цирконію* (Патент України № 40811. Бюл. №8, 2009).
9. Т. В. Павленко, Л. М. Рудковська, А. О. Омельчук та ін., *Способ розкладання цирконового концентрату* (Патент України № 40810. Бюл. №8, 2009).
10. У. Б. Блюменталь, *Химия циркония* (Москва: Изд-во иностр. лит-ры: 1963).