

Т.В.Павленко, Р.М.Пшеничний, А.О.Омельчук

ГІДРОТЕРМАЛЬНИЙ СИНТЕЗ НАНОКРИСТАЛІЧНИХ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ  $Zr_xCe_{1-x}O_2$ 

Показано, що гідротермальні умови забезпечують синтез нанорозмірних твердих розчинів  $Zr_xCe_{1-x}O_2$  ( $x = 0.1-0.6$ ) кубічної сингонії зі структурою флюориту з продуктів розкладу вітчизняного цирконового концентрату та нітрату церію (III). Однорідні за розмірами (2 нм) наночастки твердих розчинів  $Zr_xCe_{1-x}O_2$  утворюються при 180 °С. Збільшення температури до 300 °С значно скорочує тривалість синтезу, але при цьому розмір одержаних часток залежить від вмісту діоксиду цирконію у твердому розчині і тим менший, чим більший його вміст. Катіони кальцію, що присутні у вихідних розчинах продуктів розкладу цирконового концентрату, вбудовуються в кристалічну ґратку твердих розчинів і сприяють збільшенню параметрів елементарної комірки.

**Ключові слова:** гідротермальні умови, цирконовий концентрат, тверді розчини, наночастки, діоксид цирконію, катіони кальцію.

*ВСТУП.* Розробка та створення нових функціональних матеріалів із заданими властивостями є одним із пріоритетних завдань сучасної науки та техніки. Завдяки комплексу унікальних фізико-хімічних властивостей привабливі перспективи для створення таких матеріалів відкривають системи на основі оксидів цирконію та церію [1–3]. Ці матеріали використовуються у виробництві паливних елементів, каталізаторів нейтралізації викидних промислових та автомобільних газів, сенсорів, кисневих насосів тощо [4–6].

Раніше [7] було показано, що вихідною сировиною для синтезу матеріалів на основі діоксиду цирконію може бути вітчизняна цирконієва сировина, зокрема, цирконовий концентрат Волюгорського гірничо-збагачувального комбінату. Розроблений метод його розкладу [8] дозволяє отримувати сполуки цирконію, придатні для синтезу речовин широкого спектру застосування, зокрема, тверді розчини на основі оксидів церію та цирконію типу  $Zr_xCe_{1-x}O_2$ . Введення  $ZrO_2$  у кристалічну ґратку  $CeO_2$  збільшує термічну стабільність флюоритоподібної структури твердого розчину, сприяє рухливості іонів кисню та підвищенню кисневої ємності [9, 10].

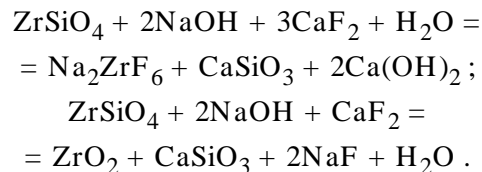
Незважаючи на значну кількість накопичених експериментальних даних із синтезу твердих розчинів типу  $Zr_xCe_{1-x}O_2$  [11–15], взаємозв'язок між умовами синтезу, структурними особливостями та розмірами синтезованих часток при використанні сполук цирконію, одержаних з цирконієвої сировини, однозначно не встановлено.

Обмеженою є інформація про синтез зазначених сполук в гідротермальних умовах.

У нашій роботі приведено результати досліджень синтезу наноструктурних твердих розчинів у системі  $ZrO_2-CeO_2$  гідротермальним методом із продуктів розкладу вітчизняної цирконієвої сировини.

*ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.* Для досліджень використовували цирконовий концентрат наступного складу, % мас.:  $ZrO_2$  — 67.0;  $SiO_2$  — 31.4;  $HfO_2$  — 1.5.

Раніше [16] було показано, що цирконовий концентрат практично повністю (більше, ніж на 98 %) розкладається в гідротермальних умовах лужними розчинами в присутності фториду кальцію. В процесі розкладу утворюються сполуки цирконію, склад яких залежить від концентрації  $NaOH$  у вихідному розчині. Хімічні процеси, що відбуваються в гідротермальних умовах, описуються наступними рівняннями:



Незалежно від фазового складу отриманих продуктів розкладу, які можуть відрізнятися присутністю в них фторцирконатів натрію або сполуки цирконію, що не містить в собі фтору (діоксид цирконію), вони легко розчиняються в слабких мінеральних кислотах. Одержані роз-

чини після відповідної підготовки (відокремлення нерозкладеного залишку та кремнієвої кислоти, дворазового переосадження гідроксиду цирконію та розчинення його в соляній кислоті) застосовували для подальшого синтезу. Вміст цирконію в солянокислому розчині визначали за стандартною методикою трилонометричного титрування.

Джерелом сполук церію були розчини нітрату церію  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  марки ч.д.а. заданої концентрації. Вихідні розчини готували, виходячи з розрахунку отримання кінцевих продуктів складу  $\text{Zr}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$ , де  $x = 0.1\text{--}0.6$ .

Гомогенне осадження гідроксидосполук церію та цирконію проводили з розрахованого об'єму солянокислої розчину спеціально підготовлених продуктів розкладу цирконового концентрату та змішаного з відповідним об'ємом розчину нітрату церію  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Осаджувачем слугував 0.5 М розчин гексаметилентетраміну (ГМТА). Співвідношення реагентів було взято з десятикратним надлишком ГМТА. Осадження проводили в розчині ГМТА при температурі 70–80 °С та безперервному перемішуванні протягом 5–8 год. Закінчення процесу визначали в невеликій порції фільтрату шляхом додавання розчину аміаку. Свідченням повноти осадження була відсутність помутніння досліджуваного розчину.

Осади гідроксидосполук церію та цирконію ретельно промивали дистильованою водою та у вигляді суспензії поміщали в автоклави для гідротермального синтезу. Тверді розчини  $\text{Zr}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$  отримували на експериментальній установці, яка складалась з шести автоклавів об'ємом 100 мл, футерованих із середини нікелевими вставками. Температуру змінювали від 180 до 300 °С. Тривалість процесу становила 2–6 год. Після закінчення синтезу автоклави охолоджували на повітрі, осади промивали дистильованою водою та висушували при 100 °С.

Синтезовані зразки твердих розчинів  $\text{Zr}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$  досліджували методом рентгенофазового аналізу (РФА) та хімічними методами. Рентгенофазовий аналіз виконували на дифрактометрі ДРОН-3М з  $\text{CuK}\alpha$ -випромінюванням в інтервалі кутів 10–100 град. Обробку дифрактограм проводили з використанням комп'ютерних програм X-ray та Match, ідентифікацію — за базою даних JCPDS.

Розміри часток розраховували за формулою Шерера (стандарт — хлорид натрію). Параметри елементарної кристалічної ґратки обчислювали з допомогою комп'ютерної програми UnitCell [17].

**ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ.** Згідно з результатами рентгенофазового аналізу за описаною вище методикою, з продуктів гідротермального розкладу цирконового концентрату утворюються нанокристалічні однофазні тверді розчини  $\text{Zr}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$ , де  $x = 0.1\text{--}0.6$ . На дифрактограмах (рис. 1) характерні рефлекси свідчать про утворення кубічної сингонії кристалічної ґратки твердого розчину зі структурою флюориту. Дифракційні максимуми, що відповідають гідроксидосполукам церію та цирконію, відсутні. Зі збільшенням концентрації діоксиду цирконію в твердому розчині відбувається зміщення дифракційних максимумів у бік більших кутів, що означає входження менших за розмірами іонів цирконію в кристалічну ґратку діоксиду церію.

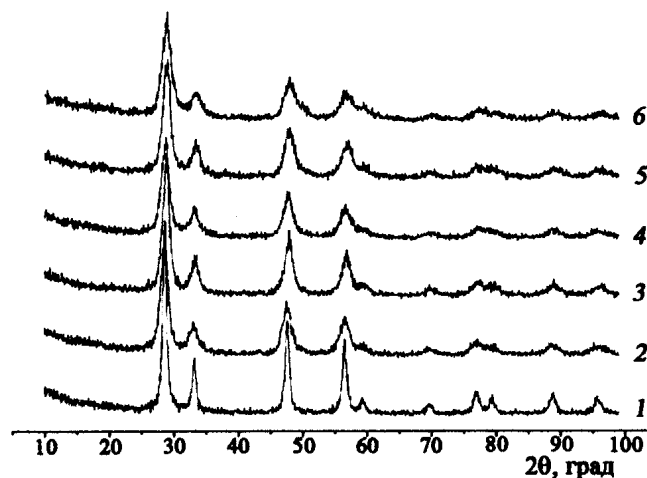


Рис. 1. Дифрактограми зразків твердих розчинів  $\text{Zr}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$ , синтезованих при 300 °С протягом 6 год.  $x = 0.1$  (1); 0.2 (2); 0.3 (3); 0.4 (4); 0.5 (5); 0.6 (6) мол.  $\text{ZrO}_2$ .

Залежність параметрів елементарних ґраток нанокристалічних твердих розчинів  $\text{Zr}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$  від вмісту діоксиду цирконію задовільно описується правилом Vegarda [18] (рис. 2). Зі збільшенням концентрації діоксиду цирконію у твердому розчині параметри кристалічної ґратки зменшуються незалежно від температури. Для синтезу зазначених зразків твердих розчинів використовували гідроксидосполуки церію та цирконію, отримані гомогенним гідролізом під дією уротропі-

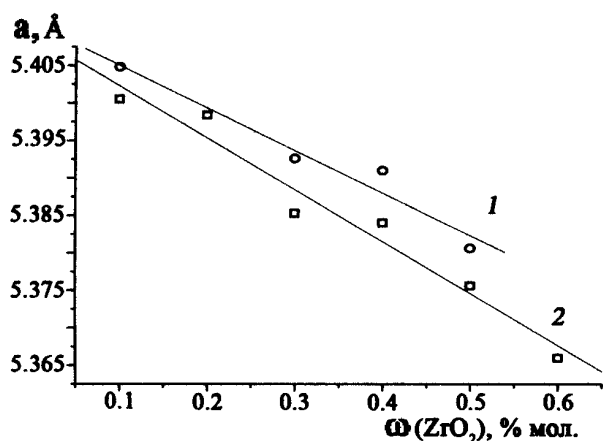
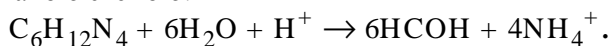


Рис. 2. Залежності параметрів елементарних ґраток нанокристалічних твердих розчинів кубічної модифікації  $Zr_xCe_{1-x}O_2$  від вмісту  $ZrO_2$ , синтезованих при 180 (1) та 300 °C (2).

ну з розчинів нітрату церію та попередньо підготовлених солянокислих розчинів продуктів розкладу цирконового концентрату. Подальшу термообробку виконували в гідротермальних умовах при 180 та 300 °C без додаткового прожарювання після синтезу. Слід зазначити, що на відміну від відомих методів синтезу сполук подібного типу гідротермальний метод не потребує наступної термообробки для переведення співосаджених гідроксидів в оксиди. Тверді розчини  $Zr_xCe_{1-x}O_2$  безпосередньо утворюються в гідротермальних умовах.

Підвищення температури синтезу сприяє суттєвому скороченню процесу формування наночасток твердих розчинів. Так, наприклад, якщо при 180 °C гідротермальний синтез триває 4–6 год, то при 300 °C процес утворення твердих розчинів скорочується до двох годин.

Відомо, що гексаметилентетрамін (ГМТА) або уротропін у кислому середовищі, що створюється розчинами солей, повільно гідролізує за такою схемою:

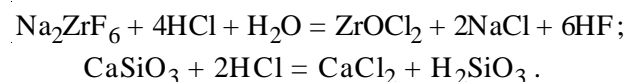


У результаті гідролізу утворюються формальдегід та гідроксид амонію. Швидкість цієї реакції зумовлюється значенням рН та температурою реакційного середовища. Підвищення температури приводить до інтенсифікації процесу гідролізу ГМТА, що, в свою чергу, сприяє збільшенню швидкості зародкоутворення та при постійному перемішуванні скорочує тривалість

осаджування гідроксидів церію та цирконію. При цьому формування нової фази проходить за схемою гомогенного утворення зародків, що сприяє отриманню нанодисперсних порошків з вузьким розподілом часток за розмірами.

З огляду на вищесказане зрозуміло, що процес осадження гідроксидів лімітується швидкістю гідролізу ГМТА та утворенням гідроксиду амонію. Зокрема, лужне середовище в присутності кисню повітря при перемішуванні сприяє поступовому окисненню катіонів  $Ce^{3+}$  до чотирьохвалентного стану. Від швидкості цього процесу залежить формування збагаченої катіонами цирконію фази, тому що сумісне осадження гідроксидів церію та цирконію протікає швидше з розчинів, які містять зазначені катіони в однаковому ступені окиснення.

Особливістю запропонованого гідротермального методу одержання твердих розчинів  $Zr_xCe_{1-x}O_2$  є використання для синтезу спеціально підготовлених розчинів продуктів розкладу цирконового концентрату. Сполуки, що утворюються при розкладі, легко розчиняються в соляній кислоті (2–10 %), при цьому відбуваються наступні перетворення:



Після відокремлення  $H_2SiO_3$  та двократно-го переосадження гідроксиду цирконію його знову розчиняють у соляній кислоті. В отриманих розчинах разом з  $ZrOCl_2$  знаходяться також і йони кальцію, що співосаджуються з гідроксидними сполуками цирконію. Попередніми дослідженнями було встановлено, що при одержанні діоксиду цирконію з продуктів розкладу цирконового концентрату при певних умовах утворюється тетрагональна модифікація  $ZrO_2$ , стабілізована оксидом кальцію [7]. Отже, у випадку синтезу твердих розчинів  $Zr_xCe_{1-x}O_2$  з продуктів переробки концентрату в процесі кристалізації приймають участь також і йони кальцію, які вбудовуються в кристалічну ґратку, що впливає на її параметри. Введення катіону  $Zr^{4+}$  обумовлює утворення твердого розчину з меншим параметром ґратки через менший, ніж у катіону церію, йонний радіус. Вбудова в кристалічну ґратку церій-цирконієвого твердого розчину великого катіона кальцію дещо збільшує її параметри в порівнянні з твердими розчинами, синте-

зованими з реактивів. Для підтвердження відповідності хімічного складу синтезованих твердих розчинів до теоретично розрахованих був виконаний їх хімічний аналіз. Його результати засвідчили, що синтезовані з продуктів розкладу цирконового концентрату зразки  $Zr_xCe_{1-x}O_2$  містять кальцій від 0.5 до 3.0 % мас. у залежності від складу твердих розчинів. Потрібно зазначити, що при цьому зберігається лінійна залежність розмірів їх кристалічної ґратки від вмісту діоксиду цирконію.

Обрахунок середніх розмірів часток наноструктурних твердих розчинів  $Zr_xCe_{1-x}O_2$  показав, що на них суттєво впливають умови гідротермального синтезу. Так, при температурі 300 °С, зі збільшенням концентрації  $ZrO_2$  від 10 до 60 % мол. середній розмір синтезованих часток зменшується з 9 до 5 нм. Гідротермальний синтез при 180 °С дозволяє отримувати більш однорідні за розмірами (близько 2 нм) нанодисперсні порошки (рис. 3).

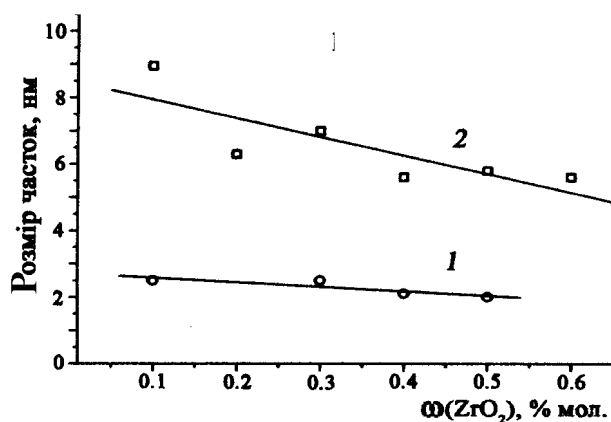


Рис. 3. Залежність розмірів часток твердих розчинів  $Zr_xCe_{1-x}O_2$  від вмісту  $ZrO_2$ , синтезованих з гідроксополук, осаджених в 0.5М розчині ГМТА при температурі 180 (1) та 300 °С (2).

Отже, вирішальним фактором впливу на розмір часток твердих розчинів  $Zr_xCe_{1-x}O_2$  є умови проведення гідротермального синтезу. Незважаючи на довшу тривалість (6 год) синтезу наночасток твердих розчинів при 180 °С, більш “м’які” умови проведення процесу дозволяють отримувати нанодисперсні порошки з вузьким розподілом часток за розмірами.

Виконані дослідження показали, що гідротермальні процеси забезпечують не лише ефек-

тивний розклад вітчизняної цирконієвої сировини, але й дозволяють з одержаних сполук (діоксид цирконію, фторцирконати натрію) синтезувати нанорозмірні однофазні складнооксидні сполуки на основі  $ZrO_2$ , наприклад, тверді розчини складу  $Zr_xCe_{1-x}O_2$ , що входять до низки функціональних матеріалів: каталізаторів нейтралізації викидних промислових та автомобільних газів, сенсорів, кисневих насосів тощо. На відміну від відомих процесів синтез у гідротермальних умовах не потребує додаткової термообробки з метою зневодження співосаджених гідроксидів.

Встановлено, що умови гідротермального синтезу та концентрація діоксиду цирконію у твердому розчині є головними факторами впливу на розмір наночасток. Такі розчини мають більші значення параметрів ґраток, ніж розчини, одержані з реактивів, за рахунок входження в кристалічну ґратку катіонів кальцію, що присутні у вихідних розчинах продуктів розкладу цирконового концентрату. Синтезу однорідних за розмірами (2 нм) наночасток твердих розчинів  $Zr_xCe_{1-x}O_2$  сприяють “м’які” умови гідротермального процесу (температура 180 °С). Зі збільшенням температури до 300 °С тривалість синтезу зменшується в 2–3 рази, але розмір отриманих часток залежить від вмісту діоксиду цирконію у твердому розчині і тим менший, чим більший його вміст.

**РЕЗЮМЕ.** Показано, что гидротермальные условия обеспечивают синтез наноразмерных твердых растворов  $Zr_xCe_{1-x}O_2$  ( $x = 0.1–0.6$ ) кубической сингонии со структурой флюорита из продуктов разложения отечественного цирконового концентрата и нитрата церия (III). Однородные по размерам (2 нм) наночастицы твердых растворов  $Zr_xCe_{1-x}O_2$  образуются при 180 °С. Увеличение температуры до 300 °С значительно сокращает продолжительность синтеза, но при этом размер полученных частиц зависит от содержания диоксида циркония в твердом растворе и тем меньше, чем больше его содержание. Катионы кальция, присутствующие в исходных растворах продуктов разложения цирконового концентрата, встраиваются в кристаллическую решетку твердых растворов и способствуют увеличению параметров элементарной ячейки.

**Ключевые слова:** гидротермальные условия, цирконовый концентрат, твердые растворы, наночастицы, диоксид циркония, катионы кальция.

**SUMMARY.** It has been shown that the hydrothermal conditions ensure the synthesis of nanostructured solid solutions  $Zr_xCe_{1-x}O_2$  ( $x = 0.1-0.6$ ) of cubic system with fluorite structure using the decomposition products of domestic zircon concentrate and cerium (III) nitrate. Uniformly sized (2 nm) nanoparticles of  $Zr_xCe_{1-x}O_2$  solid solutions are formed at 180 °C. Increasing the temperature to 300 °C significantly reduces the synthesis duration, but the size of the synthesized particles in this case depends on the zirconia content of solid solution and is the lower, the greater this content. Calcium cations which are present in the initial solutions of decomposition products of zircon concentrate are incorporated in the crystal lattice of solid solutions and increase the unit cell parameters.

**Keywords:** hydrothermal conditions, zircon concentrate, solid solutions, nanoparticles, zirconia, calcium cations.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Иванов В.К., Полежаева О.С., Третьяков Ю.Д. // Рос. хим. журн. -2009. -53, № 2. -С. 56—67.
2. Щербаков А.Б., Жолобак Н.М., Иванов В.К. и др. // Біотехнологія. -2011. -4, № 1. -С. 9—28.
3. Chunwen Sun, Hong Li, Liqian Chen // Energy Environ. Sci. -2012. -№ 5. -P. 8475—8505.
4. Машиковцев М.А., Аликин Е.А., Волков А.С. и др. // Фундамент. исследования. Хим. науки. -2013. -№ 6. -С. 895—900.
5. Залетова Н.В., Туракулова А.О., Куцев С.В., Лунин В.В. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. -2009. -50, № 1. -С. 3—8.
6. Atribak I., Guillen-Hurtado N., Bueno-Lopez A., Garcia-Garcia A. // Appl. Surf. Sci. -2010. -256. -P. 7706—7712.
7. Рудковская Л.М., Павленко Т.В., Пищеничный Р.Н., Омельчук А.А. // Сб. "Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии". -2012. -10, № 2. -С. 351—360.
8. Пат. 40810 Україна, С22В 3/00, С01G 25/00. -Опубл. 27.04.2009; Бюл. № 8.
9. Fornasiero P., Balducci G., Monte R. Di et al. // J. Catal. -1996. -164. -P. 173—183.
10. Mamontov E., Egami T., Brezny R. et al. // J. Phys. Chem. B. -2000. -104. -P. 11110—11116.
11. Kozlov A.I., Kim D.H., Yezzerets A. et al. // J. Catal. -2002. -209. -P. 417—426.
12. Monte R., Kaspar J., Bradshaw H., Norman C. // J. Rare Earths. -2008. -26, № 2. -P. 136—140.
13. Yuan Q., Duan H.-H., Li L.-L. et al. // J. Colloid Interface Sci. -2009. -335. -P. 151—167.
14. Zhou H.-P., Si R., Song W.-G., Yan C.-H. // J. Solid State Chem. -2009. -182. -P. 2475—2485.
15. Sanjuan M. L., Oliete P. B., Varez A., Sanz J. // J. Eur. Ceram. Soc. -2012. -32. -P. 689—696.
16. Павленко Т.В., Рудковська Л.М., Омельчук А.О., Онічук С.Ф. // Энерготехнологии и ресурсосбережение. -2010. -№ 5. -С. 50—53.
17. <http://www.ccp14.ac.uk>
18. Вест А. Химия твердого тела. -М.: Мир, 1988.

Інститут загальної та неорганічної хімії  
ім. В.І.Вернадського НАН України, Київ

Надійшла 27.05.2015