

Е.В. Школьников

**ВЛИЯНИЕ ПОЛИМОРФИЗМА
И ДИСПЕРСНОСТИ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ
НА РАСТВОРИМОСТЬ В КИСЛЫХ И ЩЕЛОЧНЫХ СРЕДАХ**

Введение. Ранее в работах [Школьников, 2008, 2014] дана термодинамическая характеристика растворимости амфотерных оксидов и гидроксидов алюминия, железа и других элементов в водных средах химической переработки древесины. Исследование влияния структуры и дисперсности порошков широко востребованных модификаций оксида ZrO_2 , как и применяемого в производстве бумаги оксида TiO_2 [Школьников, 2016], на их растворимость в водных средах представляет интерес для определения роли размерного эффекта в термодинамических свойствах наносостояния вещества и в инверсии фазовой стабильности, а также при разработке золь-гель и других нанотехнологий [Pitcher et al, 2005]. Чистые и легированные модификации ZrO_2 применяются в производстве лазерных и сенсорных материалов, ювелирных изделий, специальных стекол, огнеупоров и керамики, в катализе, химическом анализе и синтезе.

Чистый оксид ZrO_2 при атмосферном давлении существует в виде бесцветных (белых) аморфной и трех кристаллических модификаций, образующих стабильный минерал бадделеит (моноклинный $\alpha-ZrO_2$), высокотемпературные β – тетрагональную и γ – кубическую модификации ZrO_2 . Моноклинный оксид $\alpha-ZrO_2$ стабилен при размерах кристаллов больше 50 нм, тетрагональный $\beta-ZrO_2$ – при размерах $5 \div 50$ нм, аморфный ZrO_2 – при размерах частиц менее 5 нм, а кубический $\gamma-ZrO_2$ – в интервале 17–5 нм [Pitcher et al., 2005].

Влияние структуры и дисперсности негидратированных оксидов ZrO_2 на их растворимость в чисто водных средах в интервале pH 0–15 не исследовано, экспериментальные данные о растворимости кристаллов α - и $\gamma-ZrO_2$ в воде и водных средах малочисленны [Curti, Degueldre, 2002; Kobayashi et al., 2007, 2016] или отсутствуют (для нанопорошков, аморфной и тетрагональной модификаций ZrO_2). Наблюдаемое в литературе сильное различие значений растворимости s и константы растворимости K_s у гидратов ZrO_2 вызвано рядом причин, среди которых важны различия методов и условий определения растворимости гидроксидов, склонных к образованию

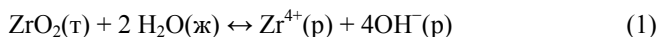
устойчивых коллоидных растворов. Как следствие, измеряемая кажущаяся (apparent) растворимость аморфного $\text{Zr}(\text{OH})_4$ с образованием коллоидных частиц из пересыщенных растворов (oversaturation method) при pH 2–7 на 3–5 порядков выше истинной растворимости в форме молекул и ионов. В случае кристаллических порошков ZrO_2 не наблюдалось существенного влияния температуры (5–60°C) длительного старения (до 30 недель), а также образования полиядерных и коллоидных частиц на измеряемую растворимость [Kobayashi et al., 2016]. Для сильноокислых и щелочных сред образование коллоидных растворов ZrO_2 не характерно [Kobayashi et al., 2007]. Существенное значение имеют также размер пор фильтра при определении растворимости, полиморфизм и различия степени дисперсности исследуемых образцов. Экспериментальное определение истинной растворимости оксидов ZrO_2 и их гидратов затруднено также из-за медленного установления гетерогенного химического равновесия и весьма низкой величины растворимости [Brown et al., 2005; Kobayashi et al., 2007].

Цель работы – термодинамический расчет влияния полиморфизма и дисперсности на молярную растворимость твердого диоксида циркония в воде и водных средах (pH=0–14,7) при 25°C, а также сопоставление результатов расчета и эксперимента.

Материалы и методика исследования. Объектами экспериментального исследования были порошки рентгеноаморфного и тетрагонального β - ZrO_2 , полученные при термообработке чистого аморфного гидрата $\text{ZrO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, соответственно, при 200 и 400°C. Растворимость ZrO_2 определяли прямым фотометрическим методом с арсеназо III на спектрофотометре СФ-46 после длительного (до 30 суток) насыщения водного раствора (undersaturation method), центрифугирования и ультрафильтрации для отделения частиц твердой фазы размером больше 1–2 нм. Нижний предел определения $\text{Zr}(\text{IV})$ в 9М HCl при длине волны 665 нм составлял $\sim 10^{-7}$ моль/л. Измерения водородного показателя pH водных сред проводили с использованием магнитной мешалки ММ-5 и цифрового иономера И-120.1, настроенного для измерения pH по 4 буферным растворам.

Термодинамический расчет констант растворимости K_s° для модификаций ZrO_2 выполнен с использованием методики [Школьников, 2008, 2016] и базы термодинамических данных [Thoenen et al., 2014].

Результаты исследования и их обсуждение. В водных растворах, насыщенных относительно малорастворимых оксидов ZrO_2 , устанавливается гетерогенное химическое равновесие (1)



термодинамическая константа которого определяется выражением

$$K_s^0 = \Pi P^T = a(\text{Zr}^{4+}) a^4(\text{OH}^-) = \text{const}(T), \quad (2)$$

где $a(\text{Zr}^{4+})$, $a(\text{OH}^-)$ – активности ионов Zr^{4+} и OH^- .

В термодинамических расчетах стандартная энергия Гиббса $\Delta_f G^0$ образования катионов Zr^{4+} в водных растворах принята равной $-528,5 \pm 9,2$ кДж/моль [Brown et al., 2005; Thoenen et al., 2014], значения $\Delta_f G^0$ образования модификаций ZrO_2 при 298K определены по справочным данным или рассчитаны с использованием работ [Pitcher et al., 2005; Luo et al., 2009; Qiu et al., 2009]. Константа растворимости K_s^0 стабильной модификации $\alpha\text{-ZrO}_2$ на 4 и 5 порядков меньше K_s^0 сухих аморфных модификаций, соответственно, ZrO_2 (табл. 1) и $\text{Zr}(\text{OH})_4$ [Brown et al., 2005].

Катионы Zr^{4+} обладают сильным поляризующим действием и в водных растворах значительно гидролизуются с образованием моно- и полиядерных гидроксокомплексов, а также катионов ZrO^{2+} . Негидролизированные катионы Zr^{4+} существуют в сильноокислых разбавленных растворах, из которых выделяют средние соли $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ и $\text{Zr}(\text{ClO}_4)_4$. Согласно термодинамическому расчету гомогенное равновесие (3)



в стандартных условиях заметно смещено вправо с образованием ионов цирконила ($\Delta G^0 = -19 \pm 8$ кДж). При $\text{pH} > 0$ и низких концентрациях $\text{Zr}(\text{IV})$ в водных растворах повышается вероятность образования ионов ZrO^{2+} в гидратированной форме $\text{Zr}(\text{OH})_2^{2+}$. Кроме того, в известных соединениях цирконила отсутствуют дискретные ионы ZrO^{2+} . С учетом изложенного, в расчетах растворимости ZrO_2 в водных средах ионы ZrO^{2+} учитывались в форме $\text{Zr}(\text{OH})_2^{2+}$.

Реакции гидратации твердых оксидов ZrO_2 с образованием твердых метагидроксида $\text{ZrO}(\text{OH})_2$ и гидроксида $\text{Zr}(\text{OH})_4$ в стандартных условиях заметно не происходят ($\Delta G^0 > 0$) и потому не учитывались в расчете растворимости оксидов. Молярную растворимость оксидов ZrO_2 в воде и водных средах при $\text{pH} > 2$ рассчитывали с учетом ионной силы раствора и образования только моноядерных гидроксокомплексов, так как вычисленная функция полиядерности $\Phi = d \ln[M^{4+}] / d \ln C_M$ [Школьников, 2014, 2016] равна единице для кристаллических модификаций при $\text{pH} > 1$, а для аморфной ZrO_2 – при $\text{pH} > 2$.

Молярную величину растворимости твердых оксидов ZrO_2 рассчитывали по формуле (4)

$$s = C_{\text{Zr}} = \frac{K_s^0}{f_{\text{Zr}^{4+}} f_{\text{OH}^-}^4} \sum_{i=0}^n \beta_i [\text{OH}]^{i-4}, \quad (4)$$

где константа K_s^0 характеризует гетерогенное химическое равновесие (1), $f(\text{Zr}^{4+})$, $f(\text{OH}^-)$ – молярные коэффициенты активности ионов Zr^{4+} и OH^- , рассчитанные по уравнению Дэвис; $\lg \beta_0 = 0$, $\lg \beta_1 = 14,16 \pm 0,15$, $\lg \beta_2 = 27,68 \pm 0,44$, $\lg \beta_3 = 39,3 \pm 0,9$, $\lg \beta_4 = 53,6 \pm 0,7$, $\lg \beta_5 = 54 \pm 1$, $\lg \beta_6 = 55 \pm 1$ – логарифмы общих констант устойчивости гидроксокомплексов ZrOH^{3+} , $\text{Zr}(\text{OH})_2^{2+}$, $\text{Zr}(\text{OH})_3^+$, $\text{Zr}(\text{OH})_4$, $\text{Zr}(\text{OH})_5^-$ и $\text{Zr}(\text{OH})_6^{2-}$, вычисленные с использованием критически выбранных данных [Ekberg et al., 2004; Brown et al., 2005; Walther et al., 2007; Thoenen et al., 2014] при ионной силе раствора $I = 0$. Принятые в расчетах стандартные энергии Гиббса образования вышеуказанных гидроксокомплексов равны, соответственно, $-766,9 \pm 9,3$; $-1001,1 \pm 9,5$; $-1225,1 \pm 11,0$; $-1461,1 \pm 3,8$; $-1623,2 \pm 10,7$ и $-1785,8 \pm 10,1$ кДж/моль. При выборе данных для расчета β_i предпочтение отдано корректно поставленным экспериментам по определению констант гидролиза $\text{Zr}(\text{IV})$ и истинной растворимости чистых сухих образцов ZrO_2 и $\text{Zr}(\text{OH})_4$ в условиях минимизации образования полимерных и коллоидных частиц.

Полиядерные гидроксокомплексы $\text{Zr}_2(\text{OH})_4^{4+}$, $\text{Zr}_2(\text{OH})_6^{2+}$, $\text{Zr}_2(\text{OH})_7^+$, $\text{Zr}_3(\text{OH})_4^{8+}$, $\text{Zr}_3(\text{OH})_5^{7+}$, $\text{Zr}_4(\text{OH})_8^{8+}$, $\text{Zr}_4(\text{OH})_{10}^{6+}$, $\text{Zr}_4(\text{OH})_{12}^{4+}$, $\text{Zr}_4(\text{OH})_{16}$ и $\text{Zr}_5(\text{OH})_{12}^{8+}$ [Ekberg et al., 2004; Brown et al., 2005; Kobayashi et al., 2007; Walther et al., 2007] учитывали в сильноокислой среде при условии неравенства $\Phi < 1$ [Школьников, 2014], где функция полиядерности Φ определяется выражением (5):

$$\Phi = \frac{1 + \sum_{i=1} \sum_{j=1} i \beta_{ij} [\text{Zr}]^{i-1} [\text{OH}]^j}{1 + \sum_{i=1} \sum_{j=1} i^2 \beta_{ij} [\text{Zr}]^{i-1} [\text{OH}]^j}, \quad (5)$$

где β_{ij} – общие константы устойчивости моноядерных ($i = 1$) и полиядерных ($i > 1$) гидроксокомплексов, $[\text{Zr}]$ – равновесная молярность свободных катионов Zr^{4+} , равная $K_s / [\text{OH}]^4$; $[\text{OH}]$ – равновесная молярность свободных гидроксид-ионов, соответствующая заданной величине pH. Рассчитанный вклад Δs полиядерных гидроксокомплексов с использованием констант β_{ij} [Kobayashi et al., 2007; Walther et al., 2007] (6)

$$\Delta s = \sum_{i>1} \sum_{j=1} i \beta_{ij} [\text{Zr}]^i [\text{OH}]^j, \quad (6)$$

в молярную растворимость сухого аморфного порошка ZrO_2 ($K_s^0 = 1 \times 10^{-59}$) при pH 0 ($\Phi = 0,25$) и 1 ($\Phi = 0,98$) равен, соответственно, 91 ($\Delta \lg s = 1,09$) и 1,5 мол.% ($\Delta \lg s = 0,01$), зависит от показателя pH, равновесной молярности $[\text{Zr}^{4+}]$, общей молярности циркония(IV) C_{Zr} и близок к нулю для кристаллических модификаций ZrO_2 при $C_{\text{Zr}} \leq 10^{-5}$ моль/л в интервале pH 1–14. Согласно расчетам концентрация аквакатионов Zr^{4+} при pH 0 равна ~ 35 мол.% для $\alpha\text{-ZrO}_2$ ($K_s^0 = 1,7 \times 10^{-63}$). Присутствие катионов Zr^{4+} при pH < 2 доказано в ра-

боте [Ekberg et al., 2004]. В сильноокислых средах (при добавлении HClO_4) преобладают комплексы: ZrOH^{3+} (pH 0), $\text{Zr}(\text{OH})_2^{2+}$ (pH 1) для α - ZrO_2 , а для сухого аморфного порошка ZrO_2 – комплексы $\text{Zr}_4(\text{OH})_8^{8+}$ (pH 0), $\text{Zr}_5(\text{OH})_{12}^{8+}$ (pH 1) и $\text{Zr}(\text{OH})_2^{2+}$ (pH 2). По данным электроспрей-ионизационной масс-спектрометрии ESI-MS [Walther et al., 2007] комплекс $\text{Zr}_4(\text{OH})_8^{8+}$ преобладает при pH=0–0,7 и общей молярности циркония(IV) $1,5 \times 10^{-3}$ – 10^{-2} моль/л. Методом лазерно-искровой эмиссионной спектрометрии (LIBS) установлено отсутствие коллоидных частиц в водных растворах ZrO_2 при pH < 3 и $C_{\text{Zr}} < 10^{-3}$ моль/л, а также при pH < 9 и $C_{\text{Zr}} < 10^{-8}$ моль/л [Cho et al., 2005].

Величину pH⁰ насыщенных водных растворов модификаций ZrO_2 в чистой воде находили, решая аналогично [Школьников, 2008, 2016] систему семи уравнений с использованием приближенных методов для полученного в результате уравнения (7):

$$(1 + K_s^0 \beta_5) y^5 - (K_s^0 \beta_3 + K_w) y^3 - 2 K_s^0 \beta_2 y^2 - 3 K_s^0 \beta_1 y - 4 K_s^0 = 0, \quad (7)$$

где K_w – константа автопротолиза воды при 25°C, $y = [\text{OH}^-]$.

Результаты расчета представлены в табл. 1, где $\text{p}K_s^0 = -\lg K_s^0$, s^0 – молярная величина растворимости ZrO_2 в чистой воде при 25°C.

Рассчитанные по термодинамическим данным значения растворимости s (табл. 1) удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными для аморфной и кристаллических модификаций ZrO_2 . Полученные методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS) значения $s = 10^{-9}$ – 10^{-8} моль/л рассматривались как верхний предел растворимости α - ZrO_2 в форме моноядерных гидроксокомплексов Zr(IV) при pH 2,8–6,3 и 12,5–13,5 [Kobayashi et al., 2007]. Растворимость сухого аморфного порошка примерно на 4 порядка больше, чем стабильной кристаллической модификации α - ZrO_2 (табл. 1, рис. 1, кривые 1 и 5).

В соответствии с результатами расчета и эксперимента водные насыщенные растворы рассматриваемых оксидов ZrO_2 являются практически нейтральными (pH⁰=7,00), поскольку растворимость ZrO_2 в чистой воде определяется содержанием растворенных нейтральных комплексов $\text{Zr}(\text{OH})_4$ (99,8–99,98 мол. %).

Расчет функции Бьеррума, или среднего лигандного числа n , в гидроксокомплексах при pH 15 дает значение ~ 5 для катионов Zr^{4+} , что указывает на выполнимость для них условия амфотерности $n > 4$ [Школьников, 2016]. Минимальная растворимость модификаций ZrO_2 ожидается при оптимальной концентрации OH^- ионов, соответствующей максимуму молярной доли нейтральных комплексов $\text{Zr}(\text{OH})_4$ в водном растворе. Из этого условия вывели уравнение (8):

$$\beta_5 [\text{OH}^-]^5 - \beta_3 [\text{OH}^-]^3 - 2 \beta_2 [\text{OH}^-]^2 - 3 \beta_1 [\text{OH}^-] - 4 = 0, \quad (8)$$

которое решали аналогично уравнению (7) и нашли значения $[\text{OH}^-]_{\text{опт}}$, $\text{pH}_{\text{опт}}$ ($6,6 \pm 0,1$) и затем $s_{\text{мин}}$ по формуле (4). Практически полное осаждение ($s \leq 10^{-6}$ моль/л) ожидается при pH 1–14 для кристаллических модификаций ZrO_2 (рис. 1, кривые 1–3).

Из рис. 1 и приведенных в табл. 1 значений $\text{p} s_{\text{мин}} = -\lg s_{\text{мин}}$ при 25°C следует отсутствие заметного отрицательного влияния общих OH^- -ионов (при добавлении NaOH) на растворимость в щелочи рассматриваемых диоксидов. Анализ показывает, что условиями отсутствия этого эффекта являются высокие значения общей константы устойчивости β_4 нейтрального гидроксокомплекса и его молярной доли в насыщенном чисто водном растворе. Прочные комплексы $\text{Zr}(\text{OH})_4$ преобладают в широкой области pH, от 2 до 13.

Таблица 1

Термодинамические параметры растворения аморфной и макрокристаллических модификаций ZrO_2 в водных средах при 25 °C

Thermodynamic parameters of dissolution of amorphous and macrocrystalline modifications of ZrO_2 in aqueous media at 25 °C

Состав	$-\Delta_f G_{298}^0$, кДж/моль	$\text{p}K_s^0$	$\text{p} s_{\text{мин}}$	s' моль/л в средах		
				H_2O	1М HClO_4	1М NaOH
ZrO_2^*	1020,4±1,8	59,01±0,31	5,41	4×10^{-6} 5×10^{-6}	4×10^{-2} 6×10^{-2}	$1,3 \times 10^{-4}$ 2×10^{-4}
$\alpha\text{-ZrO}_2$	1042,7±1,3	62,76±0,23	9,15	7×10^{-10} 3×10^{-9} [Curti, Degueldre, 2002] $< 10^{-8}$ [Kobayashi et al., 2007]	6×10^{-7} 4×10^{-7} [Kobayashi et al., 2007]	$2,4 \times 10^{-8}$ $\sim 10^{-8}$ [Kobayashi et al., 2007]
$\beta\text{-ZrO}_2$	1033,5±1,4	61,28±0,24	7,68	$2,1 \times 10^{-8}$ $< 10^{-7}$	$1,8 \times 10^{-5}$ 2×10^{-5}	6×10^{-7} 5×10^{-7}
$\gamma\text{-ZrO}_2$	1031,7±1,9	60,97±0,34	7,37	4×10^{-8} 2×10^{-8} [Curti, Degueldre, 2002]	4×10^{-5}	$1,3 \times 10^{-6}$

Примечание: ZrO_2^* – аморфный сухой, значения s во вторых и следующих строчках – экспериментальные данные настоящей работы и полученные методом ICP–MS [Curti, Degueldre, 2002; Kobayashi et al., 2007].

Как и ранее [Школьников, 2008], для сравнительной количественной оценки амфотерности гидроксидов и оксидов использовали величину отношения ($A > 1$) молярных величин растворимости их в щелочной среде с pH 14,7 (5 М раствор NaOH) и в чистой воде. Параметр амфотерности за-

висит от химической природы соединения и равен $1,5 \times 10^3$ [Школьников, 2016] и 5×10^2 , соответственно, для TiO_2 и ZrO_2 . В сильнощелочных средах растворимость ZrO_2 определяется комплексами $\text{Zr}(\text{OH})_5^-$ и $\text{Zr}(\text{OH})_6^{2-}$ ($\text{pH}=13,5$), а при $\text{pH}=14-15$ – комплексом $\text{Zr}(\text{OH})_6^{2-}$. Этот результат расчета отличается от заключения в работе [Curti, Degueldre, 2002], но согласуется с результатом определения заряда (-2) частицы, преобладающей при $\text{pH}>14$ [Ekberg et al., 2004].

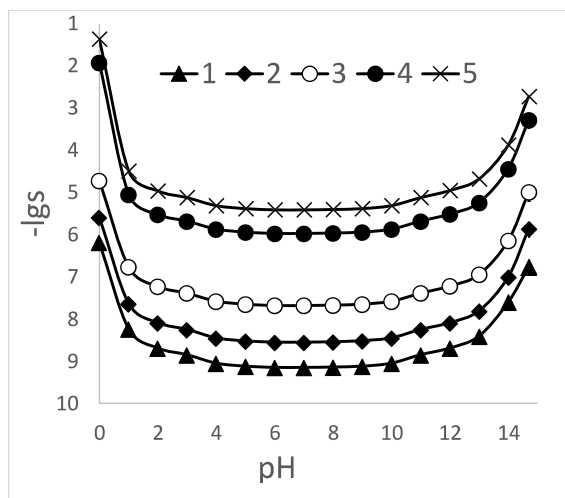


Рис. 1. Рассчитанная зависимость растворимости s (моль/л) твердых модификаций ZrO_2 от величины pH водной среды при 25°C

1 – моноклинная $\alpha\text{-ZrO}_2$; 2 – нанопорошок $\alpha\text{-ZrO}_2$ ($l = 18$ нм);
3 – тетрагональная $\beta\text{-ZrO}_2$; 4 – нанопорошок $\beta\text{-ZrO}_2$ ($l = 9$ нм);
5 – аморфный порошок ZrO_2 ($l \leq 2$ нм)

Fig. 1. Calculated dependence of solubility s (mol/l) of solid ZrO_2 modifications on the pH value of aqueous medium at 25°C

1 – monoclinic $\alpha\text{-ZrO}_2$; 2 – nanopowder $\alpha\text{-ZrO}_2$ ($l = 18$ nm); 3 – tetragonal $\beta\text{-ZrO}_2$;
4 – nanopowder $\beta\text{-ZrO}_2$ ($l = 9$ nm); 5 – amorphous powder ZrO_2 ($l \leq 2$ nm)

Как известно, в тонкодисперсных природных и синтетических образцах ZrO_2 присутствуют метастабильные модификации. С учетом экспериментальных данных [Pitcher et al., 2005; Luo et al., 2009] это связано с различием удельной поверхностной энергии полиморфных модификаций ZrO_2 : избыточная поверхностная энтальпия (по сравнению с объемной стабильной модификацией) возрастает в ряду аморфный $\text{ZrO}_2 < \gamma\text{-ZrO}_2 < \beta\text{-ZrO}_2 < \alpha\text{-ZrO}_2$. Согласно нашим расчетам при изменении структуры и

дисперсности кристаллов ZrO_2 существенно изменяются величины $\Delta_f G_{298}^0$, K_s^0 и, соответственно, растворимость s в водных средах (табл. 2).

При уменьшении размера частиц увеличивается вклад поверхностной энергии в энергию Гиббса образования модификаций ZrO_2 . В табл. 2 представлены результаты расчета $\Delta_f G_{298}^0$ нанопорошков ZrO_2 по данным микрокалориметрии растворения [Pitcher et al., 2005] с учетом того, что вклад энтропийного фактора $T\Delta S$ в стабильность твердых модификаций ZrO_2 незначителен [Luo et al., 2009], а величина $\Delta_f G_{298}^0$ становится менее отрицательной на величину произведения ΔH_{sf} удельной поверхностной энтальпии h на площадь поверхности F , измеренную по адсорбции азота методом БЭТ. Значения h равны $6,4 \pm 0,2$, $2,1 \pm 0,05$ и $0,5 \pm 0,1$ Дж/м², соответственно, для кристаллов α - ZrO_2 , β - ZrO_2 и аморфного порошка ZrO_2 [Pitcher et al., 2005]. Как следует из табл. 2, при увеличении удельной поверхности F нанокристаллических порошков ZrO_2 рассчитанная растворимость их в водных средах монотонно возрастает, приближаясь к растворимости сухого аморфного порошка ZrO_2 (табл. 1).

Таблица 2

Результаты расчета влияния структуры и дисперсности нанопорошков ZrO_2 на их константы растворимости K_s^0 и молярную растворимость s по формуле (4) в водных средах при 25°C

The results of calculating the effect of the structure and dispersity of ZrO_2 nanopowders on their solubility constants K_s^0 and molar solubility s according to formula (4) in aqueous media at 25°C

Состав	Характеристики фазы				Растворимость s , моль/л в средах			
	l , нм	F , м ² /моль	$-\Delta_f G_{298}^0$, кДж/моль	pK_s^0	H ₂ O	1М HClO ₄	1М NaOH	5М NaOH
	[Pitcher et al., 2005]							
α - ZrO_2	45,5	185	1041,0 $\pm$ 1,5	62,58 $\pm$ 0,27	1,1 $\times$ 10 ⁻⁹	9,2 $\times$ 10 ⁻⁷	3,3 $\times$ 10 ⁻⁹	9,8 $\times$ 10 ⁻⁹
	39,0	493	1040,1 $\pm$ 1,6	62,44 $\pm$ 0,34	3 $\times$ 10 ⁻⁹	1,3 $\times$ 10 ⁻⁶	4,7 $\times$ 10 ⁻⁹	1,4 $\times$ 10 ⁻⁸
	18,0	678	1038,4 $\pm$ 1,7	62,15 $\pm$ 0,35	6 $\times$ 10 ⁻⁹	2,5 $\times$ 10 ⁻⁶	9,1 $\times$ 10 ⁻⁹	2,7 $\times$ 10 ⁻⁸
	10,6	690	1036,4 $\pm$ 1,9	61,80 $\pm$ 0,36	1,3 $\times$ 10 ⁻⁸	5,6 $\times$ 10 ⁻⁶	2,0 $\times$ 10 ⁻⁸	5,9 $\times$ 10 ⁻⁸
β - ZrO_2	16,1	702	1032,4 $\pm$ 1,8	61,10 $\pm$ 0,34	3,4 $\times$ 10 ⁻⁸	2,8 $\times$ 10 ⁻⁵	9,5 $\times$ 10 ⁻⁸	3,0 $\times$ 10 ⁻⁷
	9,0	4682	1023,7 $\pm$ 1,9	59,57 $\pm$ 0,35	4,6 $\times$ 10 ⁻⁷	0,013	3,2 $\times$ 10 ⁻⁶	1,0 $\times$ 10 ⁻⁵
	5,0	5976	1021,0 $\pm$ 1,9	59,10 $\pm$ 0,36	3,8 $\times$ 10 ⁻⁶	0,038	1,1 $\times$ 10 ⁻⁵	3,6 $\times$ 10 ⁻⁵
аморфный ZrO_2 (0,01 мас. %H ₂ O)	≤ 4	2 $\times$ 10 ⁴	1016 $\pm$ 5	58,2 $\pm$ 1,2	1,1 $\times$ 10 ⁻⁵	>0,2	8 $\times$ 10 ⁻⁵	2,4 $\times$ 10 ⁻⁴

В табл. 3 представлено увеличение растворимости (s_r/s) в водных средах ($\text{pH}=5\div 9$, $t = 25^\circ\text{C}$) нанопорошков $\alpha\text{-ZrO}_2$ и $\beta\text{-ZrO}_2$ относительно соответствующей макрокристаллической (bulk) модификации (табл. 1), рассчитанное с использованием формулы (4) и по приближенному уравнению Гиббса–Оствальда–Фрейндлиха (9)

$$\ln(s_r/s) = 2\sigma V_M / RT r, \quad (9)$$

где σ – поверхностное натяжение между неионной твердой фазой и жидкостью, равное $0,7\pm 0,1$ и $0,93\pm 0,12$ Дж/м², соответственно, для $\beta\text{-ZrO}_2$ [Nogami, 1986] и $\alpha\text{-ZrO}_2$ [Xie et al., 2000] при больших переохлаждениях, V_M – мольный объем твердой фазы (19,9 и 21,1 см³/моль для $\beta\text{-ZrO}_2$ и $\alpha\text{-ZrO}_2$ соответственно), s_r – растворимость сферических частиц с радиусом r высокодисперсной твердой фазы, s – растворимость твердой фазы в виде крупных частиц ($r > 100$ нм) с малой положительной кривизной поверхности, R – газовая постоянная, T – абсолютная температура. Расчеты по уравнению (9) показывают, что увеличение растворимости $\alpha\text{-ZrO}_2$ в ~ 2 и 20 раз по сравнению с массивным бадделитом (табл. 1) ожидается для частиц с эффективным радиусом, соответственно, 22,8 и 5,3 нм.

Таблица 3

Рассчитанное увеличение растворимости (s_r/s) в водных средах ($\text{pH}=5\div 9$, $t = 25^\circ\text{C}$) нанопорошков $\alpha\text{-ZrO}_2$ и $\beta\text{-ZrO}_2$ относительно макрокристаллической модификации ($r > 100$ нм)

Calculated increase of solubility (s_r/s) in aqueous media ($\text{pH} = 5\div 9$, $t = 25^\circ\text{C}$) of $\alpha\text{-ZrO}_2$ and $\beta\text{-ZrO}_2$ nanopowders relative to macrocrystalline modification ($r > 100$ nm)

r , нм	F , м ² /г [Pitcher et al., 2005]	ΔH_{sf}	$\Delta_{\text{sol}} G^0$	Расчет (s_r/s) по формуле	
		кДж/моль		(4)	(9)
$\alpha\text{-ZrO}_2$					
22,8	1,5	1,2±0,3	358,7±1,4	1,8	2,0
19,5	4,0	3,2±0,1	356,8±1,8	4,0	2,3
9,0	5,5	4,3±0,1	355,1±1,9	7,9	5,8
5,3	5,6	4,4±0,2	350,6±1,8	18	20
$\beta\text{-ZrO}_2$					
8,0	5,7	1,5±0,1	349,1±1,8	1,6	4,0
4,5	38,0	9,8±0,2	340,4±1,9	50	15
2,5	48,5	12,5±0,3	337,7±1,9	180	105

Как видно из табл. 3, результаты расчета растворимости нанопорошков α -ZrO₂ и β -ZrO₂ по формулам (4) и (9) удовлетворительно согласуются между собой.

Выводы.

1. Впервые дана термодинамическая характеристика истинной растворимости при 25°C аморфной и кристаллических наноразмерных модификаций ZrO₂ в зависимости от pH водной среды в интервале 0–14,7 с учетом образования моно- и полиядерных гидроксокомплексов Zr(IV) и дисперсности твердой фазы. Средний эффективный радиус частиц ($r \leq 25$ нм для α -ZrO₂) следует учитывать в качестве термодинамического параметра при определении растворимости диоксида циркония в наносостоянии;

2. Истинная растворимость полиморфных модификаций ZrO₂ в водных слабокислых и слабощелочных средах при отсутствии фторид- и карбонат-ионов весьма низкая ($7 \times 10^{-10} - 10^{-7}$ моль/л), уменьшается при прокаливании и определяется прочными нейтральными комплексами Zr(OH)₄, преобладающими при pH 2–13. Растворимость в водных средах заметно зависит от структуры кристаллов (α -ZrO₂ < β -ZrO₂ < γ -ZrO₂), существенно возрастает с уменьшением размера частиц кристаллических нанопорошков и сильно (примерно на 4 порядка) – при переходе от стабильного кристаллического бадделита α -ZrO₂ к сухой аморфной модификации;

3. В сильноокислой среде (1 М HClO₄) растворимость кристаллических модификаций ZrO₂ на 3–4 порядка выше, чем в воде, и определяется в основном комплексом Zr(OH)³⁺, а для аморфного порошка ZrO₂ – комплексами Zr₄(OH)₈⁸⁺ (pH 0), Zr₅(OH)₁₂⁸⁺ (pH 1) и Zr(OH)₂²⁺ (pH 2). Комплекс Zr(OH)₃⁺ вносит незначительный вклад в растворимость ZrO₂ при pH 0–2. Аквакатионы Zr⁴⁺ определяют растворимость α -ZrO₂ при pH < 0. При pH=1–15 полиядерные гидроксокомплексы Zr(IV) не оказывают заметного влияния на растворимость макрокристаллических модификаций ZrO₂;

4. В сильнощелочных водных средах (pH =13,5–14,7) растворимость ZrO₂ на 2–3 порядка выше, чем в воде, и определяется в основном комплексом Zr(OH)₆²⁻.

Конфликт интересов. Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

Школьников Е.В. Термодинамический расчет растворимости твердых гидроксидов элементов IIIA группы в воде и водных средах // Журнал прикладной химии. 2008. Т. 81, № 9. С. 1428–1431.

Школьников Е.В. Растворимость и амфотерность оксидов Cr_2O_3 , Fe_2O_3 и их гидратов в водных средах // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. 2014. Вып. 206. С. 154–162.

Школьников Е.В. Влияние полиморфизма и дисперсности диоксида титана на растворимость в кислых и щелочных средах // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. 2016. Вып. 215. С. 266–275.

Brown P., Curti E., Grambow B., Ekberg C. Chemical thermodynamics of zirconium (Chemical Thermodynamics. Vol. 8.) Amsterdam: Elsevier, 2005. 544 p.

Cho H.-R., Walther C., Rothe J., Neck V., Denecke M.A., Dardenne K., Fanghänel T. Combined LIBD and XAFS investigation of the formation and structure of Zr(IV) colloids // Analytical and Bioanalytical Chemistry. 2005. Vol. 383, no. 1. P. 28–40.

Curti E., Degueldre C. Solubility and hydrolysis of Zr oxides: a review and supplemental data // Radiochimica Acta. 2002. Vol. 90, no. 9–11. P. 801–804.

Ekberg C., Kalvenius G., Albinsson Y., Brown P. Studies on the hydrolytic behavior of zirconium(IV) // Journal of Solution Chemistry. 2004. Vol. 33, no. 1. P. 47–79.

Kobayashi T., Sasaki T., Takagi I., Moriyama H. Solubility of zirconium (IV) hydrous oxides // Journal Nuclear Science Technology. 2007. Vol. 44, no. 1. P. 90–94.

Kobayashi T., Uemura T., Sasaki T., Takagi I., Moriyama H. The solubilities and solubility products of zirconium hydroxide and oxide after aging at 278, 313, and 333 K // Radiochimica Acta. 2016. Vol. 104, no. 3. P. 183–193.

Luo X., Zhou W., Ushakov S.V., Navrotsky A., Demkov A.A. Monoclinic to tetragonal transformations in hafnia and zirconia: A combined calorimetric and density functional study // Physical review. B. Condensed matter. 2009. Vol. 80, no. 13. Art. no. 134119.

Nogami M. Crystal growth of tetragonal ZrO_2 in the glass system $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ prepared by the sol-gel process from metal alkoxides // Journal of Materials Science. 1986. Vol. 21, no. 10. P. 3513–3516.

Pitcher M.W., Ushakov S.V., Navrotsky A., Woodfield B.F., Li G., Boerio-Goates Ju. Energy crossovers in nanocrystalline zirconia // Journal of American Ceramic Society. 2005. Vol. 88, no. 1. P. 160–167.

Qiu L., Guzonas D. A., Webb D. G. Zirconium dioxide solubility in high temperature aqueous solutions // Journal of Solution Chemistry. 2009. Vol. 38, no. 7. P. 857–867.

Thoenen T., Hummel W., Berner U., Curti E. The PSI/Nagra Chemical Thermodynamic Database 12/07 // Arbeitsbericht NAB. 2014. No. 14–49. P. 353–378.

Walther C., Rothe J., Fuss M.B., Büchner S., Koltsov S., Bergmann T. Investigation of polynuclear Zr(IV) hydroxide complexes by nanoelectrospray mass-

spectrometry combined with XAFS // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2007. Vol. 388, no. 2. P. 409–431.

Xie S., Iglesia E., Bell A.T. Water-assisted tetragonal-to-monoclinic phase transformation of ZrO_2 at low temperatures // *Chemistry of Materials*. 2000. Vol. 12, no. 8. P. 2442–2447.

References

Brown P., Curti E., Grambow B., Ekberg C. Chemical thermodynamics of zirconium (Chemical Thermodynamics. Vol. 8). Amsterdam: Elsevier, 2005. 544 p.

Cho H.-R., Walther C., Rothe J., Neck V., Denecke M.A., Dardenne K., Fanghänel T. Combined LIBD and XAFS investigation of the formation and structure of Zr(IV) colloids. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2005, vol. 383, no. 1, pp. 28–40.

Curti E., Degueldre C. Solubility and hydrolysis of Zr oxides: a review and supplemental data. *Radiochimica Acta*, 2002, vol. 90, no. 9–11, pp. 801–804.

Ekberg C., Kalvenius G., Albinsson Y., Brown P. Studies on the hydrolytic behavior of zirconium(IV). *Journal of Solution Chemistry*, 2004, vol. 33, no. 1, pp. 47–79.

Kobayashi T., Sasaki T., Takagi I., Moriyama H. Solubility of zirconium (IV) hydrous oxides. *Journal of Nuclear Science Technology*, 2007, vol. 44, no. 1, pp. 90–94.

Kobayashi T., Uemura T., Sasaki T., Takagi I., Moriyama H. The solubilities and solubility products of zirconium hydroxide and oxide after aging at 278, 313, and 333 K. *Radiochimica Acta*, 2016, vol. 104, no. 3, pp. 183–193.

Luo X., Zhou W., Ushakov S.V., Navrotsky A., Demkov A.A. Monoclinic to tetragonal transformations in hafnia and zirconia: A combined calorimetric and density functional study. *Physical review. B. Condensed matter*, 2009, vol. 80, no. 13, art. no. 134119.

Nogami M. Crystal growth of tetragonal ZrO_2 in the glass system $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ prepared by the sol-gel process from metal alkoxides. *Journal of Materials Science*, 1986, vol. 21, no. 10, pp. 3513–3516.

Pitcher M.W., Ushakov S.V., Navrotsky A., Woodfield B.F., Li G., Boerio-Goates Ju. Energy crossovers in nanocrystalline zirconia. *Journal of American Ceramic Society*, 2005, vol. 88, no. 1, pp. 160–167.

Qiu L., Guzonas D.A., Webb D.G. Zirconium dioxide solubility in high temperature aqueous solutions. *Journal of Solution Chemistry*, 2009, vol. 38, no. 7, pp. 857–867.

Shkol'nikov E.V. Thermodynamic calculation of the solubility of solid hydroxides of group IIIA elements in water and aqueous media. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2008, vol. 81, no. 9, pp. 1503–1507. (In Russ.)

Shkol'nikov E.V. Rastvorimost' i amfoternost' oksidov Cr_2O_3 , Fe_2O_3 i ikh gidratov v vodnykh sredakh. *Izvestiia Sankt-Peterburgskoi lesotekhnicheskoi akademii*, 2014, iss. 206, pp. 154–162. (In Russ.)

Shkol'nikov E.V. Vliyanie polimorfizma i dispersnosti dioksida titana na rastvorimost' v kislykh i shchelocnykh sredakh. *Izvestiia Sankt-Peterburgskoi lesotekhnicheskoi akademii*, 2016, iss. 215, pp. 266–275. (In Russ.)

Thoenen T., Hummel W., Berner U., Curti E. The PSI/Nagra Chemical Thermodynamic Database 12/07. Arbeitsbericht NAB, 2014, no. 14–49, pp. 353–378.

Walther C., Rothe J., Fuss M.B., Büchner S., Koltsov S., Bergmann T. Investigation of polynuclear Zr(IV) hydroxide complexes by nanoelectrospray mass-spectrometry combined with XAFS. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2007, vol. 388, no. 2, pp. 409–431.

Xie S., Iglesia E., Bell A.T. Water-assisted tetragonal-to-monoclinic phase transformation of ZrO_2 at low temperatures. *Chemistry of Materials*, 2000, vol. 12, no. 8, pp. 2442–2447.

Материал поступил в редакцию 07.11.2024

Школьников Е.В. Влияние полиморфизма и дисперсности диоксида циркония на растворимость в кислых и щелочных средах // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. 2025. Вып. 255. С. 458–472. DOI: 10.21266/2079-4304.2025.255.458-472

Впервые дана термодинамическая характеристика истинной растворимости при 25°C аморфной и кристаллических наноразмерных модификаций ZrO_2 в зависимости от pH водной среды в интервале 0–14,7 с учетом образования моно- и полиядерных гидроксокомплексов Zr(IV) и дисперсности твердой фазы. Средний эффективный радиус частиц ($r \leq 25\text{ нм}$ для $\alpha\text{-ZrO}_2$) следует учитывать в качестве термодинамического параметра при определении растворимости диоксида циркония в наносостоянии. Истинная растворимость полиморфных модификаций ZrO_2 в водных слабокислых и слабощелочных средах при отсутствии фторид- и карбонат-ионов весьма низкая ($7 \times 10^{-10} - 10^{-7}$ моль/л), уменьшается при прокаливании и определяется прочными нейтральными комплексами $\text{Zr}(\text{OH})_4$, преобладающими при pH 2–13. Растворимость в водных средах заметно зависит от структуры кристаллов ($\alpha\text{-ZrO}_2 < \beta\text{-ZrO}_2 < \gamma\text{-ZrO}_2$), существенно возрастает с уменьшением размера частиц кристаллических нанопорошков и сильно (примерно на 4 порядка) – при переходе от стабильного кристаллического бадделита $\alpha\text{-ZrO}_2$ к сухой аморфной модификации. В сильнокислой среде (1 М HClO_4) растворимость кристаллических модификаций ZrO_2 на 3–4 порядка выше, чем в воде, и определяется в основном комплексом $\text{Zr}(\text{OH})^{3+}$, а для аморфного порошка ZrO_2 – комплексами $\text{Zr}_4(\text{OH})_8^{8+}$ (pH 0), $\text{Zr}_5(\text{OH})_{12}^{8+}$ (pH 1) и $\text{Zr}(\text{OH})_2^{2+}$ (pH 2). Комплекс $\text{Zr}(\text{OH})_3^+$ вносит

незначительный вклад в растворимость ZrO_2 при pH 0–2. Аквакатионы Zr^{4+} определяют растворимость $\alpha\text{-ZrO}_2$ при pH < 0. При pH=1–15 полиядерные гидроксокомплексы Zr(IV) не оказывают заметного влияния на растворимость макрокристаллических модификаций ZrO_2 . В сильнощелочных водных средах (pH =13,5–14,7) растворимость ZrO_2 на 2–3 порядка выше, чем в воде, и определяется в основном комплексом $\text{Zr}(\text{OH})_6^{2-}$.

Ключевые слова: растворимость и амфотерность, термодинамический расчет, аморфная и нанокристаллические модификации ZrO_2 , дисперсность, кислые и щелочные среды.

Shkol'nikov E.V. The influence of polymorphism and dispersity of zirconium dioxide on solubility in acidic and alkaline media. *Izvestia Sankt-Peterburgskoj Lesotekhnicheskoy Akademii*, 2025, iss. 255, pp. 458–472 (in Russian with English summary). DOI: 10.21266/2079-4304.2025.255.458-472

The thermodynamic characterization of the true solubility at 25°C of amorphous and crystalline nanoscale modifications of ZrO_2 depending on the pH of the aqueous medium in the range of 0–14.7, taking into account the formation of mono- and polynuclear hydroxocomplexes of Zr(IV) and the dispersity of the solid phase, has been given for the first time. The average effective particle radius ($r \leq 25\text{nm}$ for $\alpha\text{-ZrO}_2$) should be taken into account as a thermodynamic parameter in determining the solubility of zirconium dioxide in the nanostate. The true solubility of polymorphic modifications of ZrO_2 in aqueous slightly acidic and slightly alkaline media in the absence of fluoride and carbonate ions is very low ($7 \times 10^{-10} - 10^{-7} \text{ mol/L}$), decreases with calcination and is determined by strong neutral complexes $\text{Zr}(\text{OH})_4$, prevailing at pH 2–13. Solubility in aqueous media depends markedly on the crystal structure ($\alpha\text{-ZrO}_2 < \beta\text{-ZrO}_2 < \gamma\text{-ZrO}_2$), increases significantly with decreasing particle size of crystalline nanopowders and strongly (by about 4 orders of magnitude) in the transition from stable crystalline baddeleyite $\alpha\text{-ZrO}_2$ to dry amorphous modification. In strongly acidic medium (1 M HClO_4) the solubility of crystalline modifications of ZrO_2 is 3–4 orders of magnitude higher than in water and is determined mainly by the complex $\text{Zr}(\text{OH})^{3+}$, and for amorphous powder ZrO_2 - by the complexes $\text{Zr}_4(\text{OH})_8^{8+}$ (pH 0), $\text{Zr}_5(\text{OH})_{12}^{8+}$ (pH 1) and $\text{Zr}(\text{OH})_2^{2+}$ (pH 2). The $\text{Zr}(\text{OH})_3^+$ complex makes a minor contribution to the solubility of ZrO_2 at pH 0–2. Zr^{4+} aquacations determine the solubility of $\alpha\text{-ZrO}_2$ at pH < 0. At pH=1–15 polynuclear Zr(IV) hydroxocomplexes have no appreciable effect on the solubility of macrocrystalline ZrO_2 modifications. In strongly alkaline aqueous media (pH =13,5–14,7) the solubility of ZrO_2 is 2–3 orders of magnitude higher than in water and is determined mainly by the complex $\text{Zr}(\text{OH})_6^{2-}$.

Keywords : solubility and amphoterism, thermodynamic calculation, amorphous and nanocrystalline ZrO_2 modifications, dispersity, acid and alkaline media.

ШКОЛЬНИКОВ Евгений Васильевич – профессор кафедры химии Санкт-Петербургского государственного лесотехнического университета имени С.М. Кирова, доктор химических наук, профессор. ORCID: 0000-0002-0199-1200. SPIN-код: 2269-3782. ResearcherID: G-8108-2016. Scopus AuthorID: 7003735499.

194021, Институтский пер., д. 5, Санкт-Петербург, Россия. E-mail: eshkolnikov@yandex.ru

SHKO'NIKOV Evgeny V. – DSc (Chemical), Professor, St.Petersburg State Forestry University. ORCID: 0000-0002-0199-1200. SPIN-code: 2269-3782. Researcher ID: G-8108-2016. Scopus Author ID: 7003735499.

194021. Institute per. 5. St. Petersburg. Russia. E-mail: eshkolnikov@yandex.ru