

УДК 544.431.24

Возможности применения оксидных фаз циркония и гафния в области нанотехнологий

Березина Светлана Львовна^(*)

sberezina2008@yandex.ru

SPIN-код: 4239-91431

Елисеева Елена Анатольевна

eLyakusheva@yandex.ru

SPIN-код: 8519-7935

МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия

Аннотация. Наноразмерные составляющие композиционных материалов, в частности, оксид-оксидные нанокompозиты, представляют значительный теоретический и практический интерес. Приведены результаты исследования кинетики растворения гидратированных диоксидов циркония и гафния. Потенциометрическим титрованием суспензий диоксидов в подкисленных водных растворах хлорида калия получены экспериментальные зависимости, характеризующие кинетические закономерности процесса. Моделированием процесса растворения установлен его стадийный характер. Показано, что растворение диоксидов протекает с образованием промежуточных адсорбционных комплексов.

Ключевые слова: кинетика растворения, гидратированные диоксиды, моделирование процесса растворения

Possibilities of application of zirconium and hafnium oxide phases in the field of nanotechnology

Berezina Svetlana Lvovna^(*)

sberezina2008@yandex.ru

SPIN-code: 4239-91431

Yeliseeva Elena Anatolyevna

eLyakusheva@yandex.ru

SPIN-code: 8519-7935

BMSTU, Moscow, Russia

Abstract. Nanoscale components of composite materials, in particular, oxide-oxide nanocomposites, are of considerable theoretical and practical interest. The results of a study of the kinetics of dissolution of hydrated zirconium and hafnium dioxides are presented. Experimental dependences characterizing the kinetic patterns of the process were obtained by potentiometric titration of dioxide suspensions in acidified aqueous solutions of potassium chloride. Modeling of the dissolution process has established its stage character. It is shown that the dissolution of dioxides proceeds with the formation of intermediate adsorption complexes.

Keywords: kinetics of dissolution, hydrated dioxides, modeling of the dissolution process

Введение. Диоксиды циркония и гафния являются функциональными материалами, находящими применение в различных технологических областях, что обусловлено их высокими термическими, электрофизическими, оптическими, фотокаталитическими и химическими характеристиками. При использовании материалов, изготовленных из нанопорошков, отмечаются такие эффекты, как резкое понижение температур плавления и фазовых переходов, аномально высокие коэффициенты диффузии, снижение теплопроводности, высокая проводимость керамики и электросопротивления металлов, повышение пределов текучести, твердости. Синтез наноструктурных оксидсодержащих композиций переходных металлов позволяет получить материалы с новыми свойствами за счет значительного роста количества дефектов, повышенной площади межкристаллитного взаимодействия и образования дополнительной разупорядоченности поверхностной структуры [1]. В качестве примера можно привести композицию «оксид гафния — циркония», играющую ключевую роль в электронных устройствах нового поколения, например, в сегнетоэлектрических полевых транзисторах для энергонезависимой памяти [2, 3].

Материалы и методы; результаты. Для исследования использовали порошкообразные диоксиды гафния и циркония. Фоновый электролит (дважды перекристаллизованный хлорид калия), содержащий суспензии ZrO_2 или HfO_2 , титровали раствором КОН, предварительно освобожденным от карбонатов. Перед титрованием подкисленный раствор KCl барботировали азотом, пропущенным через сухой КОН. Значения pH измеряли иономером ЭВ-74. Математическую и графическую обработку данных проводили с применением программ MatLab, MathCad.

Для расчета констант кислотно-основных равновесий [4] по полученным данным были построены кривые потенциометрического титрования (рис. 1, 2).

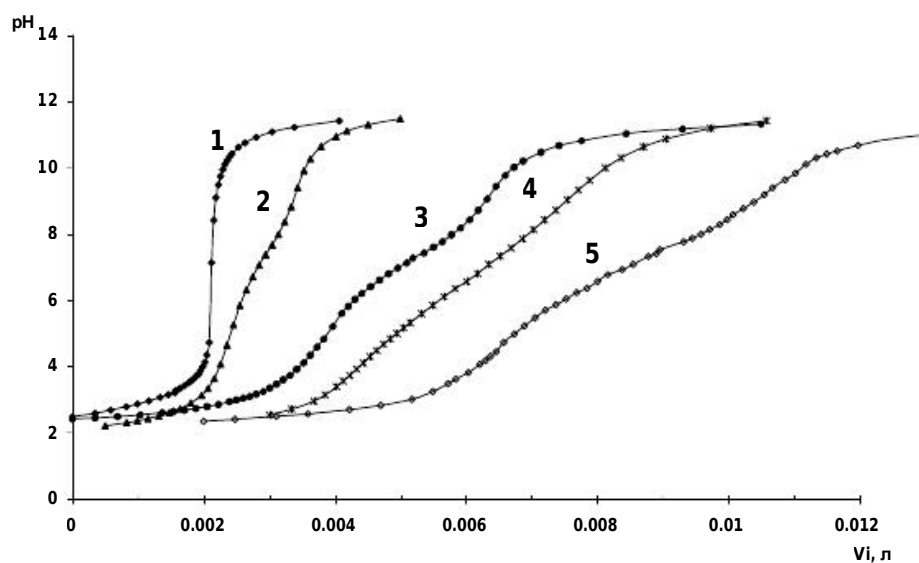


Рис. 1. Зависимости pH от добавляемого объема щелочи V_i при титровании суспензии ZrO_2 при концентрациях KCl, моль/л:
1 — 0,001; 2 — 0,01; 3 — 0,05; 4 — 0,5; 5 — 1

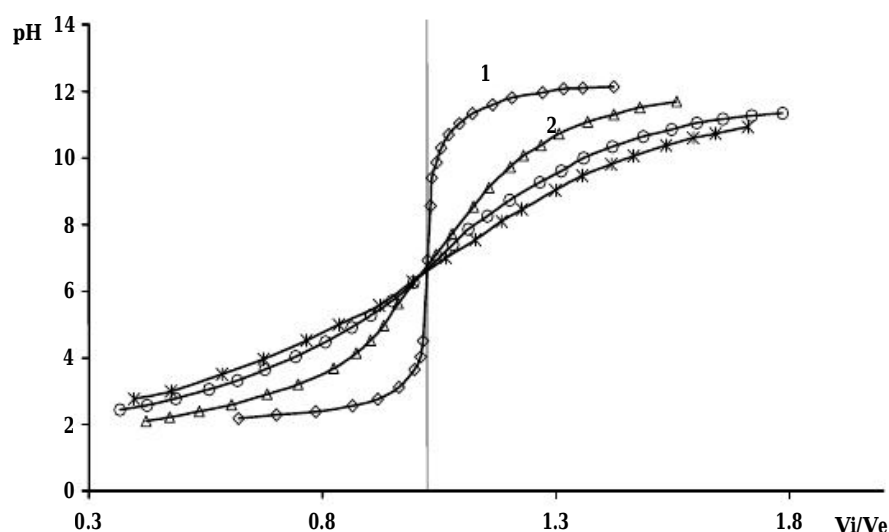


Рис. 2. Кривые титрования суспензии HfO_2 щелочью при концентрации фонового электролита KCl , моль/л: 1 — 0,001; 2 — 0,01; 3 — 0,05; 4 — 0,1

Опытные кривые сравнивались с теоретическими зависимостями, полученными путем моделирования и основанными на сравнения величин pH и объема добавленной щелочи с известной концентрацией KOH (метод итераций).

Заключение. Методом потенциометрического титрования исследованы кинетические характеристики диоксидов циркония и гафния в водных растворах хлорида калия. Обобщением экспериментальных и теоретических данных, полученных с использованием методов компьютерного моделирования, определен многостадийный механизм растворения гидратированных диоксидов [5]. Полученные результаты могут служить вкладом в изучение кинетики растворения оксидных фаз переходных металлов и быть полезными при синтезе наноструктурных композиций.

Список источников

- [1] Андриевский Р.А. Наноматериалы: концепция и современные проблемы. *Российский химич. журн.*, 2002, т. 46, № 5, с. 50–56.
- [2] Xiao Liu, Xiangshun Geng, Houfang Liu et al. Recent Progress and Applications of HfO_2 — Based Ferroelectric Memory. *Tsinghua Science & Technology*, 2023, vol. 28, pp. 221–229.
- [3] Garvie R.G., Goss M.F. Intrinsic size dependence on the phase transformation temperature in zirconia microcrystals. *J. Mater. Sci.*, 1986, vol. 21, pp. 1253–1257.
- [4] Елисеева Е.А., Березина С.Л., Болдырев В.С. Кинетические закономерности растворения оксидов переходных металлов в кислотной среде. *Вестник МГТУ им Н.Э. Баумана. Серия Естественные науки*, 2024, № 2, с. 116–128.
- [5] Елисеева Е.А., Березина С.Л., Горичев И.Г., Болдырев В.С. Влияние кислотно-основных свойств диоксида циркония на кинетику растворения. *Цветные металлы*, 2022, № 9, с. 56–61.