



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 544.478.02

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12447>**Влияние длительности старения коагеля $ZrO_2 \cdot nH_2O$: особенности фазообразования и эволюции адсорбционных свойств**Ш. О. Омаров^{1✉}, Н. А. Пахомов²¹ФГБУН «Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук», Политехническая ул. 26, Санкт-Петербург 194021, Российская Федерация²ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», Московский пр. 26, Санкт-Петербург 190013, Российская Федерация**Аннотация**

К настоящему моменту не решена проблема физико-химического объяснения кристаллизации плохо растворимого рентгеноаморфного $ZrO_2 \cdot nH_2O$ в ходе старения под маточным раствором. Имеющиеся литературные данные могут являться ошибочными вследствие непредсказуемого влияния примесных ионов Si^{4+} , Na^+ и K^+ . Данное исследование посвящено установлению закономерностей и особенностей фазообразования, а также изменения адсорбционных свойств $ZrO_2 \cdot nH_2O$ и функционального состава поверхности ZrO_2 в зависимости от длительности старения коагеля $ZrO_2 \cdot nH_2O$ под маточным раствором в отсутствие примесных ионов. Объектами исследования являлись $ZrO_2 \cdot nH_2O$, полученный прямым осаждением при $pH = 10$ с последующим старением в течение 6–406 ч во фторопластовом реакторе, а также ZrO_2 , полученный термообработкой соответствующего $ZrO_2 \cdot nH_2O$ при 500 °С.

Исследование свойств $ZrO_2 \cdot nH_2O$ и ZrO_2 проведено методами синхронного термического анализа, рентгеновской дифракции, сканирующей электронной микроскопии, низкотемпературной сорбции N_2 , термовакuumной ИК-спектроскопии, а также ИК-спектроскопии и термопрограммируемой десорбции молекул-зондов. Показано наличие экстремума фазового состава и адсорбционных свойств $ZrO_2 \cdot nH_2O$ и ZrO_2 при 24–96 ч старения.

Впервые установлено, что процесс распада плотных агрегатов первичных частиц, субмикронных и микронных агрегатов и агломератов рентгеноаморфного $ZrO_2 \cdot nH_2O$, сопровождающийся появлением краевых ОН-групп, предшествует его кристаллизации под маточным раствором (6–48 ч). В ходе дальнейшего старения (96–406 ч) обнаружена постепенная кристаллизация $ZrO_2 \cdot nH_2O$ в виде смеси тетрагональной и моноклинной фаз ZrO_2 в соотношении 1:1 в результате сращивания первичных частиц $ZrO_2 \cdot nH_2O$ с участием краевых и мостиковых ОН-групп. Экстремальная зависимость от длительности старения сохраняется для кислотно-основных свойств поверхности ZrO_2 . При продолжительном старении (более 213 ч) кислотная функция поверхности ZrO_2 начинает преобладать вследствие участия основных краевых ОН-групп в сращивании первичных частиц $ZrO_2 \cdot nH_2O$. Наблюдаемые изменения обсуждаются с позиции теории ориентированного сращивания нанокристаллов.

Ключевые слова: цирконий, диоксид, гидратированный, фаза, пористость, морфология, сращивание, поверхность, кислотность, основность

Источник финансирования: Исследование выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках государственного задания Института Иоффе Российской академии наук, проект № FFUG-2024-0036.

Благодарности: Авторы благодарят Теневича М. И. за исследование методом сканирующей электронной микроскопии на оборудовании Инжинирингового центра СПбГТИ(ТУ), а также Федорова С. П. и Серажим М. С. за исследование методом низкотемпературной сорбции азота на оборудовании Лаборатории каталитических технологий СПбГТИ(ТУ).

Для цитирования: Омаров Ш. О., Пахомов Н. А. Влияние длительности старения коагеля $ZrO_2 \cdot nH_2O$: особенности фазообразования и эволюции адсорбционных свойств. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2024;26(4): 732–744. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12447>

✉ Омаров Шамиль Омарович, e-mail: somarov@mail.ioffe.ru

© Омаров Ш. О., Пахомов Н. А., 2024



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

For citation: Omarov Sh. O., Pakhomov N. A. The effect of the aging time of the $ZrO_2 \cdot nH_2O$ coagel: features of its phase formation and the evolution of its adsorption properties. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(4): 732–744. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12447>

1. Введение

Диоксид циркония нашёл широкое применение в промышленности как основной компонент керамических, огнеупорных, композиционных и других материалов [1]. Постоянная необходимость в разработке новых катализаторов с улучшенными или уникальными свойствами обуславливает повышенное внимание к диоксиду циркония как перспективному материалу для получения отечественных катализаторов нефтепереработки и нефтехимии, роль которых возросла в условиях импортозамещения [2].

Основным препятствием для более широкого использования ZrO_2 в данной области является сложность регулирования фазового состава, а также слабо развитая пористость и кислотно-основные свойства поверхности. Улучшение указанных характеристик достигается либо изменением способа и условий синтеза [3, 4] для изменения текстуры, либо контролируемым введением промоторов для стабилизации фазового состава и корректировки свойств поверхности. В случае диоксида циркония получил распространение способ старения гидратированного предшественника $ZrO_2 \cdot nH_2O$ под маточным раствором в мягких условиях ($T \leq 100$ °C, атмосферное давление) [5–14]. В качестве параметров синтеза исследованы длительность и температура старения, pH суспензии, тип осадителя, способ осаждения и т. д. Однако общими недостатками указанных исследований являются неучитываемое и неконтролируемое влияние примесей на фазообразование, текстуру и адсорбционные свойства ZrO_2 , а также недостаточная длительность старения и отрывочные сведения о кристаллизации $ZrO_2 \cdot nH_2O$ под маточным раствором. Источником примесей являются щелочные осадители (NaOH, KOH), а также кремний, выщелачиваемый из реактора в щелочной среде. Их влияние усиливается при накоплении в ходе продолжительного старения. Решение данной проблемы возможно при исключении факторов, обуславливающих присутствие примесей, а именно проведение осаждения раствором аммиака с последующим старением $ZrO_2 \cdot nH_2O$ реакторе из химически инертного материала. Изучение фазового состава осложняется тем фактом, что диоксид циркония может существовать в двух метастабильных при н.у. модификациях:

тетрагональной $t-ZrO_2$ (пространственная группа $P4_2/nmc$) или кубической $c-ZrO_2$ (пространственная группа $Fm-3m$) [15, 16]. Их образование обусловлено различными факторами (размерный эффект, кислородные вакансии, анионные и катионные примеси, OH-группы), которые также присущи и термодинамически стабильной при н.у. модификации [14–17].

Влияние условий старения $ZrO_2 \cdot nH_2O$ на изменение пористости и фазового состава $ZrO_2 \cdot nH_2O$ и ZrO_2 объясняют, в частности, перерастворением и повторным осаждением [6, 7, 9, 10]. Данные процессы имеют место при pH = 13.7, при которых в [6] наблюдалась кристаллизация $ZrO_2 \cdot nH_2O$ до $t-ZrO_2$ в течение 24 ч. Однако низкое произведение растворимости $ZrO_2 \cdot nH_2O$ ($IP = 10^{-57} - 10^{-62}$) в широком диапазоне pH [18, 19], размеров наночастиц [20] и температур [21] не позволяет рассматривать перерастворение как главную причину изменения пористости и кристаллизации $ZrO_2 \cdot nH_2O$ при наиболее распространённых условиях старения: pH = 4–10 и $T \leq 100$ °C. Вследствие этого требуется изучение альтернативных подходов к объяснению процессов, протекающих при старении $ZrO_2 \cdot nH_2O$, и фазообразования ZrO_2 . Одним из таких подходов является теория ориентированного сращивания (ТОС) [22–26], идеи которой были применены для объяснения образования анизотропных частиц ZrO_2 со сложной морфологией только в гидротермальных условиях [27–34].

Не ясной остаётся зависимость кислотно-основных свойств поверхности ZrO_2 от длительности старения $ZrO_2 \cdot nH_2O$. Имеющиеся немногочисленные данные [35] не учитывают упомянутое выше влияние примесей, которые способны непредсказуемо влиять на адсорбционные свойства ZrO_2 . Решение этой проблемы возможно с использованием комплекса методов изучения поверхности. В частности, термопрограммируемая десорбция (ТПД) молекул-зондов используется для определения интегральных показателей кислотности и основности. ИК-спектроскопия адсорбированных молекул зондов позволяет качественно и количественно определить тип кислотных центров Бренстеда и Льюиса.

Целью настоящей работы является установление закономерностей и особенностей фазообразования, а также изменения адсорбционных

свойств $ZrO_2 \cdot nH_2O$ и функционального состава поверхности ZrO_2 в зависимости от длительности старения коагеля $ZrO_2 \cdot nH_2O$ под маточным раствором в отсутствие примесных ионов Si^{4+} , Na^+ и K^+ . Для этого старение $ZrO_2 \cdot nH_2O$, осаждённого раствором аммиака, проводится в реакторе из политетрафторэтилена (ПТФЭ) на протяжении 406 ч, что в два раза превышает длительность во всех предыдущих исследованиях в этом направлении. Для изучения адсорбционных свойств выбран комплекс методов – низкотемпературная сорбция N_2 , ТПД и ИК-спектроскопия молекул-зондов, – позволяющие всесторонне изучить различные аспекты формирования поверхности, а также изменение текстуры рентгеноаморфного $ZrO_2 \cdot nH_2O$.

2. Экспериментальная часть

Синтез $ZrO_2 \cdot nH_2O$ проводился прямым осаждением из 0.62 М раствора $ZrOCl_2$ ($\rho = 1.096 \text{ г/см}^3$ при 20°C) 13М раствором аммиака ($\rho = 0.913 \text{ г/см}^3$ при 20°C) в стеклянном стакане объёмом 0.5 л при 20°C и $pH = 10.0 \pm 0.1$. Расход раствора аммиака составлял 0.7 мл/мин, длительность сливания 20 мин. Скорость вращения верхнеприводной мешалки поддерживалась в диапазоне 400–500 об/мин. Дальнейшее непрерывное старение $ZrO_2 \cdot nH_2O$ проводилось в стакане из ПТФЭ объёмом 500 мл при $90 \pm 1^\circ \text{C}$ в течение 6, 24, 48, 96, 213, 334 или 406 ч. Периодическое подливание раствора NH_3 использовалось для поддержания pH суспензии в диапазоне 9.9–10.1 (измерения при $(20 \pm 2)^\circ \text{C}$). Отмывка осадка от Cl^- и NH_4^+ проводилась дистиллированной водой из расчёта 0.2–0.25 л H_2O на 1 г (контроль 0.1 н раствором $AgNO_3$). Полученный после промывки осадок сушился при 70°C в течение 4 ч и 90°C в течение 1 ч. Термообработка $ZrO_2 \cdot nH_2O$ осуществлялась в муфельной печи в ступенчатом режиме: $170^\circ \text{C} - 0.5 \text{ ч}$; $250^\circ \text{C} - 0.5 \text{ ч}$; $350^\circ \text{C} - 0.5 \text{ ч}$; $430^\circ \text{C} - 0.5 \text{ ч}$; $500^\circ \text{C} - 2 \text{ ч}$ (скорость подъёма температуры $4^\circ/\text{мин}$) с последующим охлаждением с печью.

Потери массы, температурные границы основных термических превращений, величины тепловых эффектов определялись на синхронном термоанализаторе DTG-60A (Shimadzu, Япония). Образцы (15–20 мг) нагревали со скоростью $10^\circ \text{C}/\text{мин}$ до 800°C в статическом воздухе.

Определение фазового состава проводилось на дифрактометре XRD-6100 (Shimadzu, Япония) с Cu анодом, Ni фильтром, с использованием щелей $D:S:R = 0.5^\circ:0.5^\circ:0.15 \text{ мм}$, с шагом съёмки

0.02° и экспозицией в точке 1.2 или 3 с. Для расчёта объёмного содержания $t\text{-}ZrO_2$ V_t (% об.) использовалась методика [36]. Формула Селякова–Шеррера ($K = 0.94$; $\lambda(CuK\alpha_1) = 0.15406 \text{ нм}$) использовалась для расчёта областей когерентного рассеяния (ОКР) фаз $t\text{-}ZrO_2$ (d_t , нм) и $m\text{-}ZrO_2$ (d_m , нм).

Количество аморфной фазы в нетермообработанных образцах определялось методом абсолютной калибровки по уровню фона при 2θ . Для построения калибровки были использованы смеси (10 % : 90 %, 50 % : 50 % и 90 % : 10 % мас. ZrO_2) исходного $ZrO_2 \cdot nH_2O$, не подвергнутого старению, $t\text{-}ZrO_2$, полученного термообработкой указанного $ZrO_2 \cdot nH_2O$ при 500°C , и реактивного $m\text{-}ZrO_2$, с ОКР = 20–25 нм.

Изучение морфологии частиц порошков $ZrO_2 \cdot nH_2O$ проводилось на сканирующем электронном микроскопе VEGA 3 SBH (Tescan, Чешская Республика) в режиме обратного-рассеянных электронов.

Текстурные характеристики изучались методом низкотемпературной сорбции N_2 на приборе Autosorb 6iSA (Quantachrome, США) при -196°C . Дегазация образцов (0.04–0.2 г) производилась под вакуумом при 100°C (для $ZrO_2 \cdot nH_2O$) или 250°C (для термообработанных образцов) в течение 1 ч. Величина удельной площади поверхности ($S_{уд}$, $\text{м}^2/\text{г}$) рассчитывалась многоточечным БЭТ-методом, суммарного объёма пор (V_Σ , $\text{см}^3/\text{г}$) – по предельному значению поглощённого N_2 при $p/p_0 = 0.99$, средний размер пор ($d_{пор}$, нм), по отношению $4V_\Sigma/S_{уд}$, распределение пор по размерам – методом функционала плотности с использованием ядра для щелевидных пор (QSDFT, равновесный режим) для $ZrO_2 \cdot nH_2O$ или для цилиндрических пор (NLDFIT, адсорбционная ветвь) для ZrO_2 .

Изучение гидроксильного покрова $ZrO_2 \cdot nH_2O$ проводилось на ИК-Фурье спектрометре IrTracer-100 (Shimadzu, Япония) с термовакуумной приставкой НТС-3-S12 (Harrick, США). Для этого 10–15 мг порошка спрессовывали при давлении 1–2 т в таблетку диаметром 13 мм. Далее таблетку помещали в кювету, нагревали под вакуумом до 350°C со скоростью $10^\circ \text{C}/\text{мин}$, выдерживали в течении 10 мин, и снимали ИК-спектр образца.

Для изучения кислотно-основных свойств поверхности ZrO_2 методом ИК-спектроскопии молекул-зондов 15–25 мг измельчённого образца катализатора спрессовывали при давлении 3–4 т в таблетку диаметром 13 мм. Кювету с таблеткой нагревали под вакуумом до 360°C и выдерживали в течении 20 мин. Адсорбцию пири-

дина или CO_2 проводили в течение 20 мин после охлаждения кюветы до $150\text{ }^\circ C$. Спектры сорбированных пиридина или CO_2 снимали при $150, 250$ и $350\text{ }^\circ C$ после выдержки при каждой из температур в течение 20 мин. Концентрация сорбированного пиридина на БКЦ и ЛКЦ рассчитывалась по [37].

Определение общей кислотности и основности поверхности, а также распределения центров по силе адсорбции проводили методом термопрограммируемой десорбции NH_3 и CO_2 на хемосорбционном анализаторе Хемосорб (ООО «СОЛО», Россия). Анализ продуктов термодесорбции осуществляли с помощью квадрупольного масс-спектрометра МС7-200D (ИАП РАН). Предварительно образец нагревался в потоке He (99.9995 % об.) до $500\text{ }^\circ C$ со скоростью $20\text{ }^\circ C/мин$ с выдержкой в течение 20–30 мин с последующим охлаждением до $110\text{ }^\circ C/мин$. Далее пропускалась смесь 10 % NH_3 в He (20 мл/мин), после чего следовала продувка чистым газом-носителем (20 мл/мин) до стабилизации сигнала масс-спектрометра при $m/z = 16$ или $m/z = 44$. Кривые десорбции регистрировались при нагреве образца в He (20 мл/мин) со скоростью $10\text{ }^\circ C/мин$. Калибровка масс-спектрометра по выбранным массовым числам осуществлялась по газовым смесям с известной концентрацией NH_3 или CO_2 при суммарном расходе на выходе из хемосорбционного анализатора 20 мл/мин.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Характеристики $ZrO_2 \cdot nH_2O$

Морфология свежесождённого $ZrO_2 \cdot nH_2O$ представлена в основном плотными агломератами размером 10–100 мкм произвольной формы, состоящее из пластинчатых агломератов меньшего размера (рис. 1А). Старение при $90\text{ }^\circ C/мин$ в течение 6 ч приводит к частичному разрушению агломератов, появлению трещин размером около 2 мкм, а также снижению насыпной плотности порошка с 1.2 до 0.6 г/мл (рис. 1Б). Пластинки, из которых состоят рыхлые агломераты, становятся более различимыми, а их размер достигает 20–40 мкм с толщиной 2 мкм (рис. 1Б). При дальнейшем увеличении длительности старения до 48 ч наблюдается более глубокий распад рыхлых агломератов до сфероидных агрегатов размером около 100–300 нм (рис. 1В, Г). Последние снова уплотняются по прошествии 334 ч старения (рис. 1Д, Е).

Описанное изменение морфологии также сопровождалось значительной перестройкой пористости $ZrO_2 \cdot nH_2O$. По данным сорбции N_2 для исходного $ZrO_2 \cdot nH_2O$ (0 ч старения) характерен Iб тип изотермы, соответствующий микропористой структуре (рис. 2А) с небольшим количеством малых мезопор 2–4 нм (рис. 2Б). У $ZrO_2 \cdot nH_2O$, подвергнутого старению в течение 6–48 ч, наблюдается рост сорбции N_2 при $p/p_0 > 0.4$ за счёт увеличения вклада изотермы IVA типа. Об этом также свидетельствует увеличение размера ми-

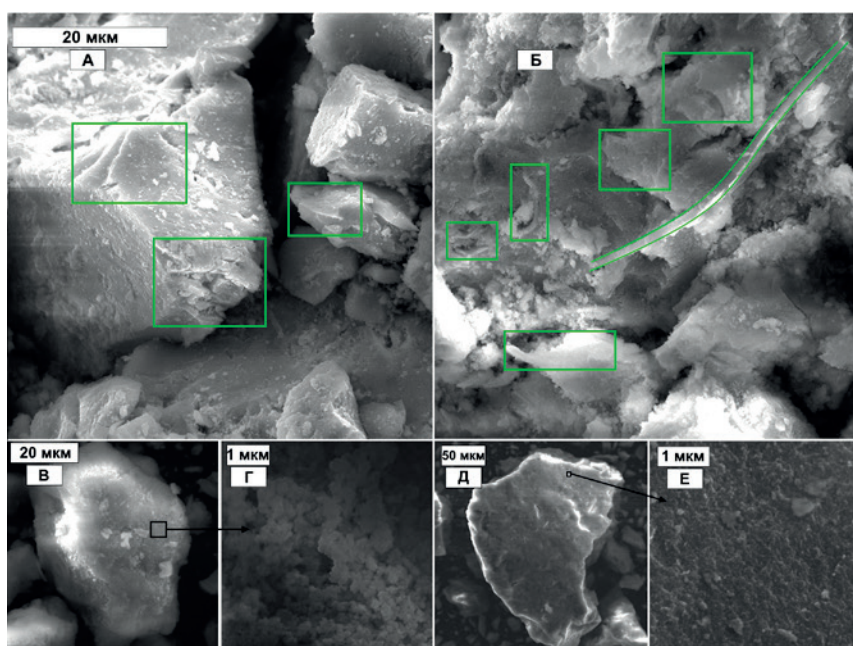


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки исходного и подвергнутого состариванию под маточным раствором в течение 6 ч (А, Б), 48 ч (В, Г) и 334 ч (Д, Е) $ZrO_2 \cdot nH_2O$

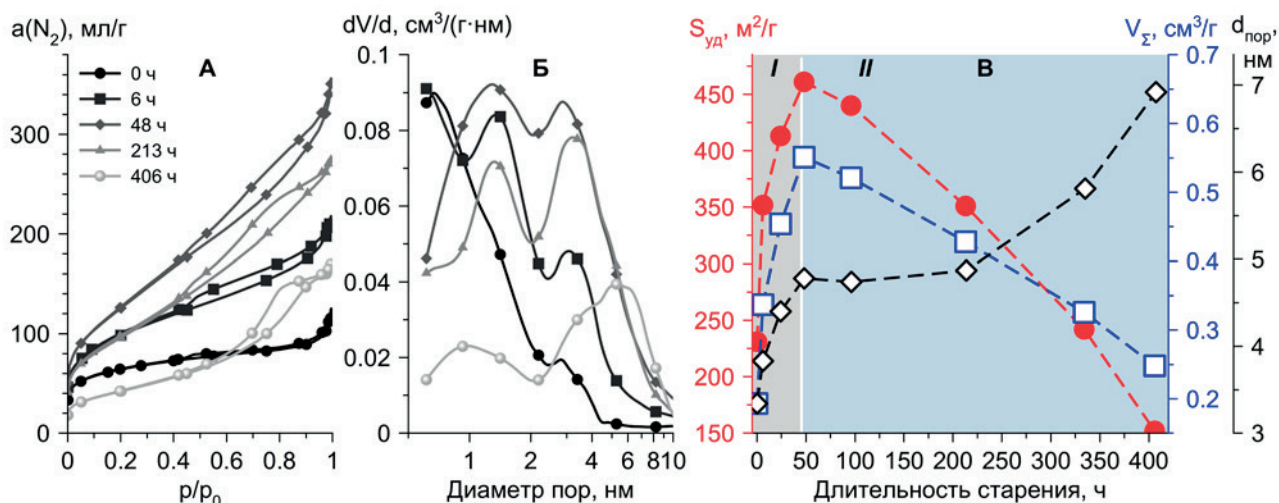


Рис. 2. Изотермы сорбции N_2 (А), распределения по размерам пор (Б), и зависимость текстурных характеристик (В) $ZrO_2 \cdot nH_2O$ от длительности его старения

крупор от близким к ультрамикropорам к супермикropорам 1–2 нм, а также появление мезопор 2–10 нм. Форма петли гистерезиса изменяется с H4 (0 ч) на H3 (6–48 ч). Подобные изменения свидетельствуют о распаде исходного плотных микropористых агрегатов $ZrO_2 \cdot nH_2O$ до нежестких агрегатов пластинчатых частиц микро-мезопористого $ZrO_2 \cdot nH_2O$. Интегральные показатели пористости ($S_{уд}$ и V_{Σ}) увеличиваются, достигая максимума (461 m^2/g и 0.55 cm^3/g) при 48 ч.

Дальнейшее старение в течение 96–406 ч приводит к уменьшению вклада I типа изотрем и соответственно микropор, а также в целом снижению показателей пористости ($S_{уд}$ и V_{Σ}). Петля гистерезиса образца 96 ч соответствует тип H5 (образование открытых и частично закрытых

мезопор), а образцов 213–406 ч – типу H2a (глубие мезопоры с узким устьем), который наиболее ярко выражен у образца 406 ч.

Результаты синхронного термического анализа $ZrO_2 \cdot nH_2O$ приведены на рис. 3. На исходных термограммах наблюдается несколько областей, соответствующие последовательным превращениям $ZrO_2 \cdot nH_2O$: ступенчатая дегидратация 30–125 и 125–300 °C с образованием $\alpha-ZrO_2$, в ходе которой происходит удаление физически адсорбированной воды и гидратного покров поверхности в виде мостиковых и концевых OH-групп (термическое разложение гидроксооксида); кристаллизация $\alpha-ZrO_2$ при 370–520 °C. Увеличение длительности старения до 48 ч приводит к небольшому снижению ги-

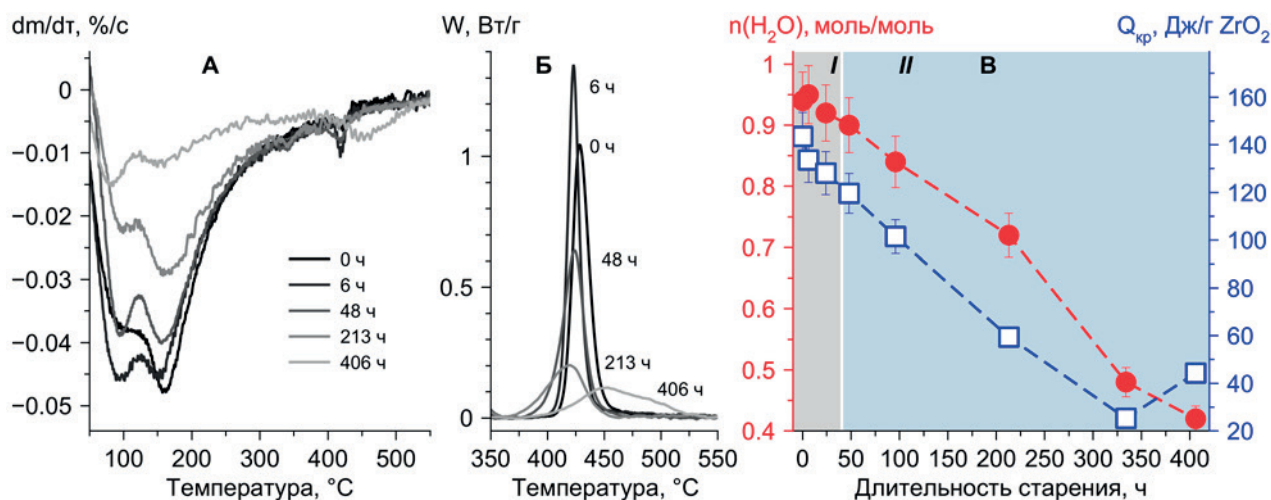


Рис. 3. ДТГ-кривые $ZrO_2 \cdot nH_2O$ (А), область ДТ-кривых кристаллизации $\alpha-ZrO_2$ (Б) и зависимость гидратированности и теплоты кристаллизации $\alpha-ZrO_2$ (В) от длительности старения $ZrO_2 \cdot nH_2O$

дратированности $ZrO_2 \cdot nH_2O$ и $Q_{кр}$, а дальнейшее старение вплоть до 406 ч – к глубокой дегидратации и кристаллизации $ZrO_2 \cdot nH_2O$. Дегидратация $ZrO_2 \cdot nH_2O$ в ходе старения отражается преимущественно снижением потерь массы на второй ступени 125–300 °С.

Дополнительную информацию о кристаллизации $ZrO_2 \cdot nH_2O$ дал рентгенофазовый анализ (рис. 4). Рентгеноаморфность исходного $ZrO_2 \cdot nH_2O$ (гало в диапазоне 20–40° 2θ) сохраняется до 48 ч включительно. На соответствующей дифрактограмме наблюдается лишь незначительное увеличение интенсивности ок. 30° 2θ. При 96 ч наблюдается появление видимых рефлексов $t-ZrO_2$ (111) и $m-ZrO_2$ (–111) (вставка на рис. 4А). Дальнейшее старение приводит к по-

степенной кристаллизации $ZrO_2 \cdot nH_2O$ с образованием смеси t - и m - ZrO_2 и соотношением фаз, близким к 1:1 (рис. 4Б). К 406-ти часам остаточное количество $a-ZrO_2$ составляет 18 % мас. Размер кристаллитов (ОКР) $t-ZrO_2$ меньше, чем $m-ZrO_2$, но для обеих характерен тренд на увеличение размера от 7.7 до 10.3 нм и от 14 до 18.1 нм соответственно (рис. 4В).

3.2. Характеристики ZrO_2

Термообработка при 430 и 500 °С свежееосаждённого $ZrO_2 \cdot nH_2O$ приводит к кристаллизации фазы $t-ZrO_2$ (рис. 5А) с крупными кристаллитами 22–25 нм (рис. 5Б). В результате старения $ZrO_2 \cdot nH_2O$ в течение 6 ч содержания фазы $m-ZrO_2$ значительно возрастает до 43 %, а размер кристал-

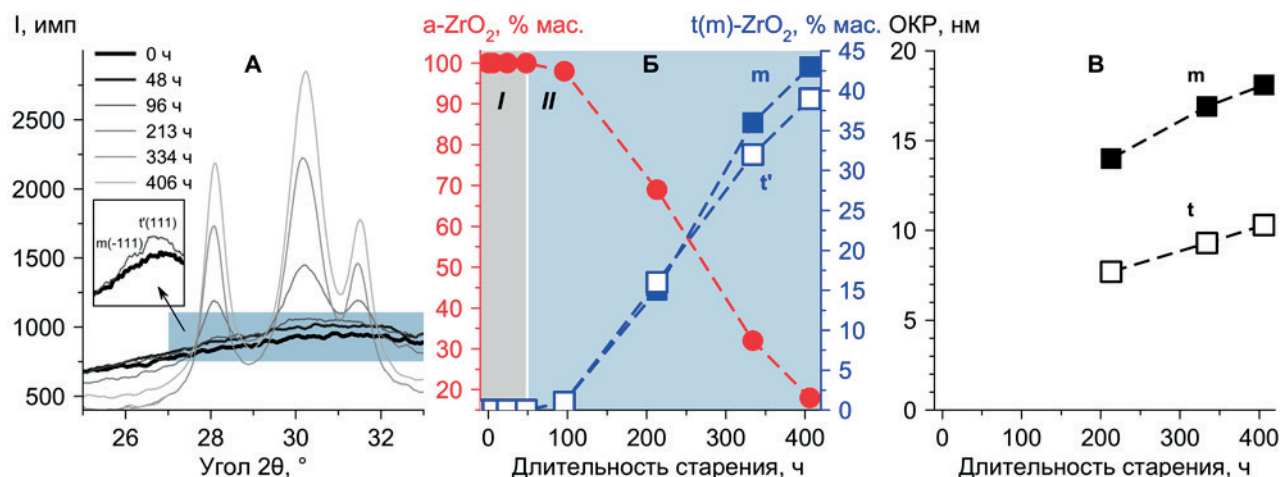


Рис. 4. Дифрактограммы $ZrO_2 \cdot nH_2O$ (А), зависимость фазового состава (Б) и размера ОКР фаз ZrO_2 (В) от длительности старения $ZrO_2 \cdot nH_2O$

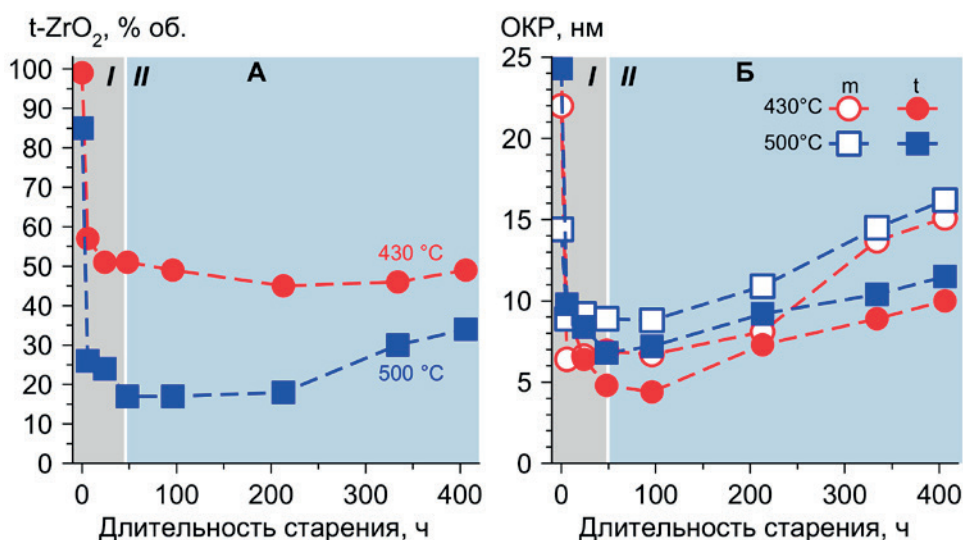


Рис. 5. Зависимость фазового состава (А) и размера ОКР фаз ZrO_2 (430 и 500 °С) от длительности старения $ZrO_2 \cdot nH_2O$ (Б)

литов снижается до 6 (10) нм при 430 °С (500 °С). С увеличением длительности старения соотношение фаз остаётся близким к 1 (430 °С). Минимум размера кристаллитов фаз достигается при 48–96 ч старения. Старение в течение 213–406 ч приводит к некоторому повышению количества $t-ZrO_2$, а также увеличению размера ОКР фаз. Последнее совпадает с тенденцией на рис. 4Б, а размер кристаллитов ZrO_2 (430 °С) не отличается от ОКР фаз в соответствующем $ZrO_2 \cdot nH_2O$.

Изотермы сорбции N_2 всех образцов ZrO_2 после термообработки при 500 °С (рис. 6А) соответствуют типу IVа, что подтверждается соответствующим распределением пор по размеру (рис. 6Б). Тип петель гистерезиса различен: Н3 (нежёсткие агрегаты пластинчатых частиц) у образца ZrO_2 , чей $ZrO_2 \cdot nH_2O$ не подвергался старению; 6 ч – Н5; 24–213 (96) ч – Н2а (глухие мезопоры с узким устьем) с признаками Н3 или Н5 (частично заблокированные упорядоченные мезопоры); 406 ч – Н1 (материалы с глухим порам с близким распределением по ширине устья и полости поры либо узким диапазоном однородных открытых мезопор). О последнем дополнительно свидетельствует узкое распределение (5.5–20.5 нм для 213 ч и 7.3–24.6 нм для 406 ч) по размерам пор (рис. 6Б).

Зависимости показателей пористости $S_{уд}$, V_{Σ} , $d_{пор}$ ZrO_2 от длительности старения соответствующего $ZrO_2 \cdot nH_2O$ аналогичны таковым на рис. 4. Максимальные $S_{уд}$ (91 м²/г) и V_{Σ} (0.32 см³/г) достигается в ходе старения в течение 48 ч и термообработки при 500 °С.

Поскольку $ZrO_2 \cdot nH_2O$ обладает несколькими типами ОН-групп (терминальные, одно- и трёх-

мостиковые, водородная связь между ОН-группами [38–41], то методом ИК-спектроскопии при нагревании $ZrO_2 \cdot nH_2O$ до 350 °С под вакуумом было изучено изменение соотношения между ними в зависимости от длительности старения (рис. 7). Полоса поглощения, соответствующая терминальным (краевым) ОН-группам с максимумом 3760 ± 5 см⁻¹, перекрывается с полосой поглощения двумостиковых ОН-групп с максимумом 3735 ± 5 см⁻¹. С увеличением длительности старения наблюдается экстремальная зависимость отношения площади полосы терминальных к сумме площадей всех мостиковых ОН-групп с максимумом при 48 ч старения.

3.3. Кислотно-основные свойства поверхности ZrO_2

Старение $ZrO_2 \cdot nH_2O$ влияет на кислотно-основные свойства поверхности прокалённого ZrO_2 (500 °С). Согласно данным ТПД- NH_3 и ТПД- CO_2 (рис. 8) увеличение длительности старения до 6–24 ч приводит к росту удельной кислотности и основности поверхности (рис. 8А), особенно основных центров. Подобный результат, по видимому, обусловлен распадом агрегатов. С одной стороны, он приводит к появлению краевых атомов Zr, дегидратируемых при термообработке с образованием ЛКЦ. С другой стороны, распад агрегатов способствует увеличению доли терминальных ОН-групп (рис. 7Б), которые обладают основными свойствами [42–44]. Дальнейшее старение приводит к снижению кислотности и основности поверхности ZrO_2 , причём основность падает сильнее, чем кислотность (рис. 8В). Данный эффект также объясняется уча-

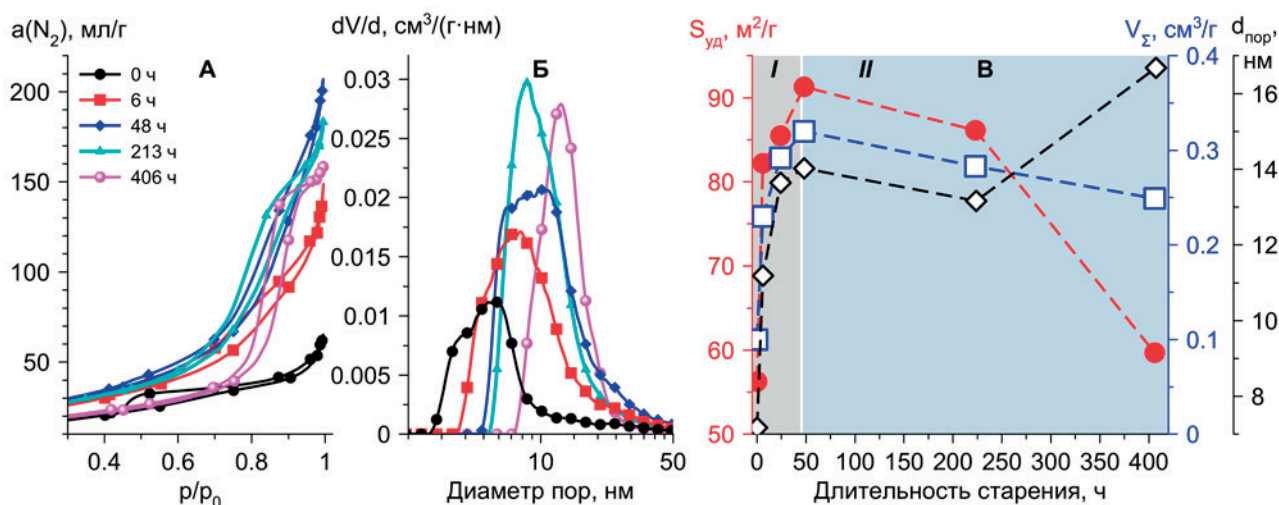


Рис. 6. Изотермы сорбции N_2 (А), распределения по размерам пор, и зависимости текстурных характеристик (В) ZrO_2 (500 °С) от длительности старения $ZrO_2 \cdot nH_2O$

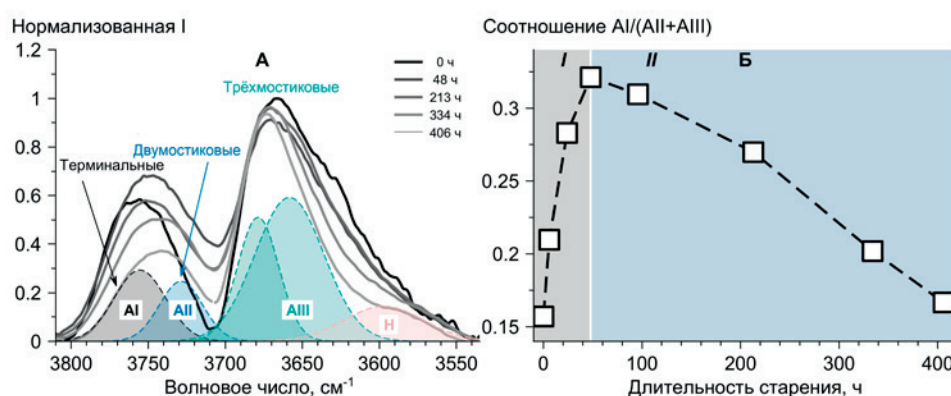


Рис. 7. ИК-спектры ОН-групп $ZrO_2 \cdot nH_2O$ (А) и зависимость соотношения площади полосы поглощения краевых ОН-групп и мостиковых ОН-групп от длительности старения (Б)

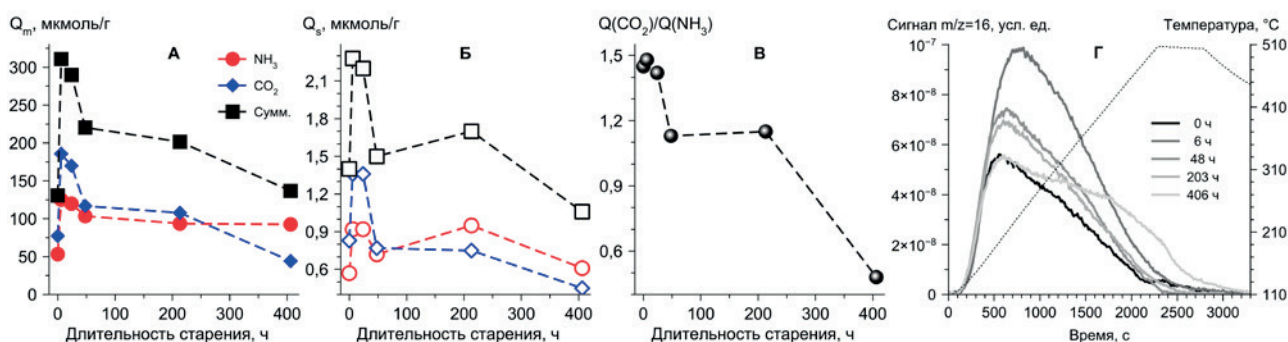


Рис. 8. Зависимости кислотности и основности поверхности ZrO_2 от длительности старения соответствующего $ZrO_2 \cdot nH_2O$

ствием терминальных ОН-групп в сращивании ПЧ $ZrO_2 \cdot nH_2O$ и соответствующим снижением их количества относительно мостиковых ОН-групп.

Сила адсорбции молекул-зондов, прямо пропорциональная температуре (рис. 8Г), также меняется в зависимости от длительности старения. Увеличение последней с 0 до 6 ч приводит к смещению максимума пика десорбции NH_3 со 197 до 237 °С; с 213 до 406 ч – к увеличению относительного количества NH_3 , десорбируемого выше 400 °С, а также снижению количества CO_2 , десорбируемого выше 300 °С.

ИК-Фурье спектроскопия сорбированного пиридина при 150 °С (рис. 9А) и CO_2 при 110 °С (рис. 9Б) на ZrO_2 , полученного из $ZrO_2 \cdot nH_2O$ с различной продолжительностью старения, подтверждает результаты ТПД. Увеличение кислотности поверхности обусловлено увеличением количества ЛКЦ (1444 см^{-1} – 19б, 1489 см^{-1} – 19а, 1574 см^{-1} – 8б, 1604 см^{-1} – 8а). Количество ЛКЦ изменяется экстремально от длительности старения $ZrO_2 \cdot nH_2O$ 20 – 78–41 мкмоль/г. Старение также приводит к образованию небольшого количества БКЦ (1540 см^{-1} – 19б, 1636 см^{-1} – 8а) (0 – 15–10 мкмоль/г соответственно). CO_2 сорбирует-

ся на поверхности в виде моно- (1680 – 1650 см^{-1}) и бидентантных (1605 , 1470 – 1440 , 1223 см^{-1}) гидрокарбонатов, бидентантных карбонатов (1555 , 1331 см^{-1}) и мостиковых (полидентантных) карбонатов (1680 – 1650 и 1470 – 1440 см^{-1}). Образование поверхностных гидрокарбонатов происходит с участием основных (краевых) ОН-групп ZrO_2 , а поверхностных карбонатов – с участием кислотно-основной пары Zr^{4+} – O^{2-} [42, 45, 46].

3.4. Обсуждение результатов

Совокупность приведённых результатов позволяет выделить две временные области, в которых протекают различные превращения $ZrO_2 \cdot nH_2O$ в ходе старения при $pH = 10$, $T = 90$ °С:

I. Область 0–48 ч. В этом промежутке происходит распад агрегатов и агломератов $ZrO_2 \cdot nH_2O$ на всех уровнях: агрегаты нанометровых первичных частиц (ПЧ), которыми сложены стенки микро- и мезопор; вторичные агрегаты размером порядка сотен нм, которыми сложены крупные микрометровые плотные и рыхлые агломераты. Из результатов низкотемпературной сорбции N_2 был определён адсорбционный размер частиц $d_{\text{адс}}$ в предположении их различных

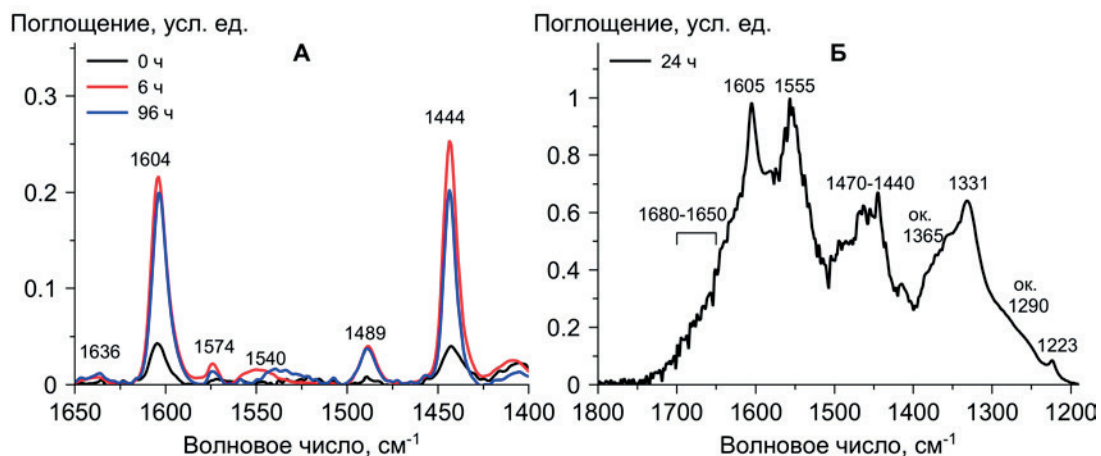


Рис. 9. ИК-спектры пиридина (А) и CO_2 , сорбированных на ZrO_2 , полученного термообработкой при $500\text{ }^\circ C$ $ZrO_2 \cdot nH_2O$ с различной длительность старения

форм, а также толщина стенок цилиндрических пор 2δ [9] по следующим формулам:

$$d_{адс} = \frac{A}{\rho \cdot S_{уд}}, \text{ [нм]} \quad (1)$$

$$2\delta = 2\sqrt{\frac{d_{пор}^2}{4} + \frac{d_{пор}^2}{4 \cdot \rho \cdot V_{\Sigma}} - \frac{d_{пор}}{2}}, \text{ [нм]} \quad (2)$$

где A – коэффициент формы частиц: 6 – сферические, 4 – стержневые, 2 – пластинчатые; $\rho = 4.86\text{ г/см}^3$ – плотность рентгеноаморфного $ZrO_2 \cdot nH_2O$ [47]. Поскольку $ZrO_2 \cdot nH_2O$ существует в виде частиц, а не в виде одного длинного цилиндра, то толщина стенок между порами составляет 2δ [9]. Предполагая пластинчатую форму ПЧ и их агрегатов ($A = 2$), значения $d_{адс}$ близки к величине толщины стенок пор 2δ (рис. 10А). Это согласуется с общими представ-

лениям о форме наночастиц $ZrO_2 \cdot nH_2O$ [48–50], а также литературным оценкам, полученные по данным других работ (рис. 10Б). Таким образом, в ходе старения до 48 ч агрегаты ПЧ в исходном $ZrO_2 \cdot nH_2O$ распадаются до составляющих их ПЧ в 2 раза меньшего размера.

Взаимодействие между ПЧ с образованием агрегатов происходит через мостиковый группы $Zr-O(H)-Zr$, распад которых (разрыв связи $Zr-O$) приводит к высвобождению $Zr-OH$ и увеличению соотношения терминальных к мостиковым OH -группам. С другой стороны, образование агрегатов можно объяснить комбинацией водородных связей и дисперсионным взаимодействием (адгезией) [40], а само образование и распад агрегатов носит не химический, а физический характер. В пользу последнего указывает тот факт, что наибольший прирост $S_{уд}$ наблюдается в пер-

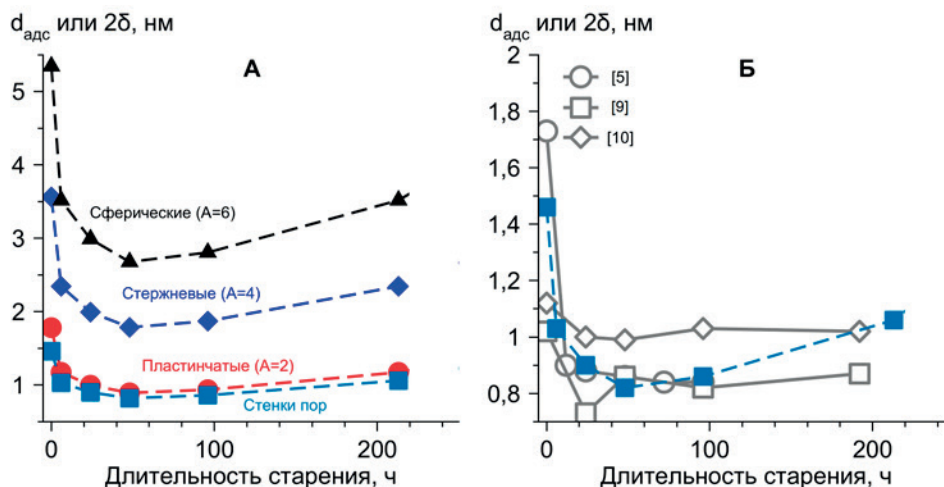


Рис. 10. Изменение адсорбционного размера частиц $ZrO_2 \cdot nH_2O$ и толщины стенок пор в зависимости от длительности старения $ZrO_2 \cdot nH_2O$ (А) и сравнение с литературными данными (Б)

вые 6 ч старения, за которые не происходит существенной дегидратации $ZrO_2 \cdot nH_2O$ и изменения соотношения между терминальными и мостиковыми ОН-группами. Тем не менее, в результате указанных процессов часть локализованных между агрегатами дополнительных молекул воды и/или ОН-групп удаляется. Об этом свидетельствуют снижение гидратированности $ZrO_2 \cdot nH_2O$ на 10–12 % и снижение $Q_{кр}$ ZrO_2 на 16 % через 48 ч старения. Изменение типа изотерм сорбции N_2 и петли гистерезиса показывает изменение упаковки или степени упорядоченности ПЧ и их агрегатов: от плотных микропористых агрегатов через рыхлые агрегаты пластинчатых частиц, сохраняющие микропористость ПЧ с мезопорами между ними, до частично заблокированных мезопор с узким устьем либо $ZrO_2 \cdot nH_2O$ с упорядоченной сеткой мезопор.

Наличие агрегатов ПЧ в $ZrO_2 \cdot nH_2O$ является ключевым условием при образовании $t-ZrO_2$ после термообработки при 430 и 500 °С, а их распад до первичных частиц – $m-ZrO_2$. С точки зрения факторов, объясняющих стабилизацию $t-ZrO_2$ [15, 16], агрегация увеличивает вклад межфазной энергии, достигая необходимого для образования $t-ZrO_2$ значения. В то же время агрегирование ПЧ $ZrO_2 \cdot nH_2O$, по-видимому, способствует образованию зародышей необходимой локальной структуры, пространственной ориентации и упорядоченности [14], а ориентированное срастание объясняет высокую скорость их образования при термической кристаллизации [34]. Распад агрегатов $ZrO_2 \cdot nH_2O$ снижает роль исходной пространственной ориентации, локальной структуры и/или упорядоченности ПЧ $ZrO_2 \cdot nH_2O$ и снижает роль термодинамических и кинетических факторов образования $t-ZrO_2$. Согласно теории ориентированного наращивания Буянова-Криворучко [25] подобное поведение характерно для осадков, состоящих из плотноупакованных (упорядоченных) агрегатов. Согласно этой теории по завершении распада агрегатов до ПЧ из них происходит образование частично окристаллизованных частиц – зародышей, а из них хорошо окристаллизованных частиц – центров кристаллизации, не приводящие к изменению величины $S_{уд}$.

II. Область 96–406 ч. В этой временной области образовавшиеся в результате распада агрегатов первичные частицы рентгеноаморфного $ZrO_2 \cdot nH_2O$ кристаллизуются с образованием смеси t - и $m-ZrO_2$, что сопровождается интенсивной дегидратацией. Соотношение терминаль-

ных к мостиковым ОН-группам снижается, что свидетельствует о реакции терминальных групп друг с другом либо мостиковыми ОН-группами с образованием кислородных мостиков Zr-O-Zr (оксоляция). Это приводит к снижению $S_{уд}$ и $V_{ст}$, а также увеличению диаметра и толщины стенок пор $ZrO_2 \cdot nH_2O$ и ZrO_2 (500 °С) и уплотнению текстуры вторичных агрегатов и агломератов.

Тот факт, что в результате термообработки при 430 °С сохраняется соотношение кристаллических фаз около 0.9–1 без укрупнения кристаллитов, сформированных на стадии старения, свидетельствует о следующем. Центры кристаллизации фаз «ориентируют» ближайшие ПЧ $ZrO_2 \cdot nH_2O$ и зародыши срашиваться и кристаллизоваться во вторичные кристаллы именно с ними. Сформировавшиеся при старении 96–213 ч центры кристаллизации также наращиваются в ходе дальнейшего старения в течение 213–406 ч. По-видимому, разупорядоченность ПЧ, образовавшихся в ходе старения в течение 48 ч, приводит к появлению возможности их ориентирования друг относительно друга в различных пространственных конфигурациях, например, стержень и «сэндвич» [14], с дальнейшим связыванием через терминальные ОН-группы в зародыши и далее центры кристаллизации, причём с равной вероятностью. Для этого, по-видимому, также необходим избыток ОН-групп в маточном растворе и щелочной pH, который способствует деформации наночастиц [40]. Бимодальное распределение пор по размерам $ZrO_2 \cdot nH_2O$ объясняется с точки зрения теории ориентированного наращивания Буянова-Криворучко превышением скорости образования вторичных кристаллов при срашивании центров кристаллизации и зародышей над скоростью образования центров кристаллизации из зародышей.

4. Заключение

В настоящей работе проведено исследование изменения фазового состава, пористости морфологии и кислотно-основных свойств поверхности $ZrO_2 \cdot nH_2O$ и образующихся из него нанокристаллитов ZrO_2 в зависимости от длительности старения $ZrO_2 \cdot nH_2O$ под маточным раствором при 90 °С и pH = 10 в отсутствии влияния примесей (Si^{4+} , Na^+ и K^+). Впервые установлено, что в их отсутствие при старении перечисленные выше свойства $ZrO_2 \cdot nH_2O$ и ZrO_2 экстремально зависят от длительности старения с экстремумом при 24–96 ч. Установлено, что распад плот-

ных агрегатов первичных частиц, субмикронных и микронных агрегатов и агломератов рентгеноаморфного $ZrO_2 \cdot nH_2O$ предшествует его кристаллизации в смесь фаз t - и m - ZrO_2 , что описывается теорией ориентированного наращивания Буянова-Криворучко. Особенностью $ZrO_2 \cdot nH_2O$ при распаде агрегатов ПЧ является образование краевых ОН-групп, которые участвуют в дальнейшем срастании ПЧ и кристаллизации. Сделано предположение, что объяснением другой выявленной особенности – соотношения фаз t - и m - ZrO_2 , близкое к 1 и сохраняющееся после термообработки, – является пространственное ориентирование ПЧ в ходе их срастания. Ориентирование ПЧ в плотных агрегатах исходного $ZrO_2 \cdot nH_2O$ является ключевым фактором образования нанокристаллитов метастабильной фазы t - ZrO_2 при термообработке $ZrO_2 \cdot nH_2O$.

Выявленные особенности расширяют диапазон применения идей теории ориентированного срастания на мягкие условия старения $ZrO_2 \cdot nH_2O$. С практической точки зрения выявлена длительность старения $ZrO_2 \cdot nH_2O$, позволяющая достичь наилучших показателей пористости и кислотно-основных свойств поверхности, важные для получения носителей катализаторов на основе ZrO_2 .

Заявленный вклад авторов

Омаров Ш. О. – концепция исследования, развитие методологии, написание текста, итоговые выводы, проведение исследования, написание обзора и редактирование текста. Пахомов Н. А. – научное руководство, концепция исследования, развитие методологии.

конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Федоров, П. П., Яроцкая Е. Г. Диоксид циркония. Обзор. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(2): 169–187. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3427>
2. Носков А. С. Научно-технический уровень исследований и перспективы импортозамещения в области промышленных катализаторов. *Вестник российской академии наук*. 2022;92(10): 940–9. <https://doi.org/10.31857/S0869587322100085>
3. Gao L., Zhi H., Zhang S., Liu S. Template-free hydrothermal synthesis of octahedron-, diamond-, and plate-

like ZrO_2 mono-dispersions. *Nanomaterials*. 2022;12(19): 3405. <https://doi.org/10.3390/nano12193405>

4. Омаров Ш. О., Пахомов Н. А. Варьирование условий осаждения и старения $ZrO_2 \cdot nH_2O$ как способ регулирования фазового состава и текстуры ZrO_2 . *Каталлиз в промышленности*. 2020;20(5): 335–343. <https://doi.org/10.18412/1816-0387-2020-5-335-343>

5. Deshmane V. G., Adewuyi Y. G. Synthesis of thermally stable, high surface area, nanocrystalline mesoporous tetragonal zirconium dioxide (ZrO_2): effects of different process parameters. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2012;148(1). <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.07.012>

6. Chuah G. K. An investigation into the preparation of high surface area zirconia. *Catalysis Today*. 1999;49(1–3). [https://doi.org/10.1016/s0920-5861\(98\)00417-9](https://doi.org/10.1016/s0920-5861(98)00417-9)

7. Chuah G. K., Jaenicke S. The preparation of high surface area zirconia - Influence of precipitating agent and digestion. *Applied Catalysis A: General*. 1997;163(1–2). [https://doi.org/10.1016/s0926-860x\(97\)00103-8](https://doi.org/10.1016/s0926-860x(97)00103-8)

8. Chan K. S., Chuah G. K., Jaenicke S. Preparation of stable, high surface area zirconia. *Journal of Materials Science Letters*. 1994;13(21). <https://doi.org/10.1007/bf00626515>

9. Chuah G. K., Jaenicke S., Pong B. K. The preparation of high-surface-area zirconia: II. Influence of precipitating agent and digestion on the morphology and microstructure of hydrous zirconia. *Journal of Catalysis*. 1998;175(1). <https://doi.org/10.1006/jcat.1998.1980>

10. Jaenicke S., Chuah G. K., Raju V., Nie Y. T. Structural and morphological control in the preparation of high surface area zirconia. *Catalysis Surveys from Asia*. 2008;12(3). <https://doi.org/10.1007/s10563-008-9048-2>

11. Chuah G. K., Jaenicke S., Cheong S. A., Chan K. S. The influence of preparation conditions on the surface area of zirconia. *Applied Catalysis A: General*. 1996;145(1–2). [https://doi.org/10.1016/0926-860x\(96\)00152-4](https://doi.org/10.1016/0926-860x(96)00152-4)

12. Hong E., Baek S. W., Shin M., Suh Y. W., Shin C. H. Effect of aging temperature during refluxing on the textural and surface acidic properties of zirconia catalysts. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2017;54. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.05.026>

13. Sato S., Takahashi R., Sodesawa T., Tanaka S., Oguma K., Ogura K. High-surface-area SiO_2 - ZrO_2 prepared by depositing silica on zirconia in aqueous ammonia solution. *Journal of Catalysis*. 2000;196(1). <https://doi.org/10.1006/jcat.2000.3027>

14. Кузнецова Т. Г., Садыков В. А. Особенности дефектной структуры метастабильных нанодисперсных диоксидов церия и циркония и материалов на их основе. *Кинетика и катализ*. 2008;49(6): 886–905. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=11617843>

15. Shukla S., Seal S. Mechanisms of room temperature metastable tetragonal phase stabilisation in zirconia. *International Materials Reviews*. 2005;50(1). <https://doi.org/10.1179/174328005x14267>

16. Esposito V., Castelli I. E. Metastability at defective metal oxide interfaces and nanoconfined structures. *Advanced Materials Interfaces*. 2020;7(13). <https://doi.org/10.1002/admi.201902090>

17. Стрекаловский В. Н., Полежаев Ю. М., Пальгуйев С. Ф. *Оксиды с примесной разупорядоченностью: состав, структура, фазовые превращения*. М.: Наука; 1987. 160 с.

18. Brown P. *Chemical thermodynamics of zirconium*. Amsterdam: Elsevier; 2005. 542 p.
19. Sasaki T., Kobayashi T., Takagi I., Moriyama H. Hydrolysis constant and coordination geometry of zirconium(IV). *Journal of Nuclear Science and Technology*. 2008;45(8): 735–739. <https://doi.org/10.1080/18811248.2008.9711474>
20. Kobayashi T., Bach D., Altmaier M., Sasaki T., Moriyama H. Effect of temperature on the solubility and solid phase stability of zirconium hydroxide. *Radiochimica Acta*. 2013;101(10). <https://doi.org/10.1524/ract.2013.2074>
21. Denkwicz R. P., TenHuisen K. S., Adair J. H. Hydrothermal crystallization kinetics of m-ZrO₂ and t-ZrO₂. *Journal of Materials Research*. 1990;5(11). <https://doi.org/10.1557/jmr.1990.2698>
22. Ivanov V. K., Fedorov P. P., Baranchikov A. Y., Osiko V. V. Oriented attachment of particles: 100 years of investigations of non-classical crystal growth. *Russian Chemical Reviews*. 2014;83(12): 1204–1222. <https://doi.org/10.1070/rcr4453>
23. Pathiraja G., Obare S., Rathnayake H. Oriented attachment crystal growth dynamics of anisotropic one-dimensional metal/metal oxide nanostructures: mechanism, evidence, and challenges. In: *Crystal Growth and Chirality - Technologies and Applications*. 2023. <https://doi.org/10.5772/intechopen.107463>
24. He W., Wen K., Niu Y. Introduction to oriented-attachment growth mechanism. In: *Springer Briefs in Energy*. Switzerland: Springer; 2018. 84 p. https://doi.org/10.1007/978-3-319-72432-4_1
25. Буянов Р. А., Криворучко О. П. Разработка теории кристаллизации малорастворимых гидроокисей металлов и научных основ приготвления катализаторов из веществ этого класса. *Кинетика и катализ*. 1976;17(3): 765–75. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=22694458>
26. Zi W., Hu Z., Jiang X., ... Liu F. Morphology regulation of zeolite MWW via classical/nonclassical crystallization pathways. *Molecules*. 2023;29(1): 170. <https://doi.org/10.3390/molecules29010170>
27. Xia Y., Shi J., Sun Q., ... Chen J.-F. Controllable synthesis and evolution mechanism of monodispersed Sub-10 nm ZrO₂ nanocrystals. *Chemical Engineering Journal*. 2020;394: 124843. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124843>
28. Xu X., Wang X. Fine tuning of the sizes and phases of ZrO₂ nanocrystals. *Nano Research*. 2009;2(11). <https://doi.org/10.1007/s12274-009-9092-x>
29. Pokratath R., Lermusiaux L., Checchia S., ... De Roo J. An amorphous phase precedes crystallization: unraveling the colloidal synthesis of zirconium oxide nanocrystals. *ACS Nano*. 2023;17(9): 8796–8806. <https://doi.org/10.1021/acsnano.3c02149>
30. Stolzenburg P., Freytag A., Bigall N. C., Garnweitner G. Fractal growth of ZrO₂ nanoparticles induced by synthesis conditions. *CrystEngComm*. 2016;18(43). <https://doi.org/10.1039/c6ce01916a>
31. Yan H., Di J., Li J., Liu Z., Liu J., Ding X. Synthesis of zirconia micro-nanoflakes with highly exposed (001) facets and their crystal growth. *Crystals*. 2021;11(8). <https://doi.org/10.3390/cryst11080871>
32. Qin W., Zhu L. Anisotropic morphology, formation mechanisms, and fluorescence properties of zirconia nanocrystals. *Scientific Reports*. 2020;10(1). <https://doi.org/10.1038/s41598-020-70570-5>
33. Ribeiro C., Vila C., De Matos J. M. E., Bettini J., Longo E., Leite E. R. Role of the oriented attachment mechanism in the phase transformation of oxide nanocrystals. *Chemistry – A European Journal*. 2007;13(20). <https://doi.org/10.1002/chem.200700034>
34. Альяшева О. В. *Формирование оксидных нанокристаллов и нанокомпозитов в гидротермальных условиях, строение и свойства материалов на их основе*. Диссертация на соискание степени доктора химических наук. СПб.: 2017. 363 с. Режим доступа: <https://www.dissertat.com/content/formirovanie-oksidnykh-nanokristallov-i-nanokompozitov-v-gidrotermalnykh-usloviyakh-stroenie>
35. Chuah G. K., Jaenicke S., Xu T. H. Acidity of high-surface-area zirconia prepared from different precipitants. *Surface and Interface Analysis*. 1999;28(1): 131–134. [https://doi.org/10.1002/\(sici\)1096-9918\(199908\)28:1<131::aid-sia634>3.0.co;2-5](https://doi.org/10.1002/(sici)1096-9918(199908)28:1<131::aid-sia634>3.0.co;2-5)
36. Toraya H., Yoshimura M., Somiya S. Calibration curve for quantitative analysis of the monoclinic-tetragonal ZrO₂ system by X-ray diffraction. *Journal of American Ceramic Society*. 1984;67: C119–121. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1984.tb19715.x>
37. Emeis C. A. Determination of integrated molar extinction coefficients for infrared absorption bands of pyridine adsorbed on solid acid catalysts. *Journal of Catalysis*. 1993;141(2): 347–354. <https://doi.org/10.1006/jcat.1993.1145>
38. King G., Soliz J. R., Gordon W. O. Local structure of Zr(OH)₄ and the effect of calcination temperature from X-ray pair distribution function Analysis. *Inorganic Chemistry*. 2018;57(5). <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b03137>
39. Mogilevsky G., Karwacki C. J., Peterson G. W., Wagner G. W. Surface hydroxyl concentration on Zr(OH)₄ quantified by 1H MAS NMR. *Chemical Physics Letters*. 2011;511(4–6): 384–388. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2011.06.072>
40. Iordanov I. O., Bermudez V. M., Knox C. K. Computational modeling of the structure and properties of Zr(OH)₄. *Journal of Physical Chemistry C*. 2018;122(10). <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b11107>
41. Li J., Chen J., Song W., Liu J., Shen W. Influence of zirconia crystal phase on the catalytic performance of Au/ZrO₂ catalysts for low-temperature water gas shift reaction. *Applied Catalysis A: General*. 2008;334(1–2). <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.10.020>
42. Wan E., Travert A., Quignard F., Tichit D., Tanchoux N., Petitjean H. Modulating properties of pure ZrO₂ for structure–activity relationships in acid-base catalysis: contribution of the alginate preparation route. *ChemCatChem*. 2017;9(12): 2358–2365. <https://doi.org/10.1002/cctc.201700171>
43. Ouyang F., Nakayama A., Tabada K., Suzuki E. Infrared study of a novel acid–base site on ZrO₂ by adsorbed probe molecules. I. pyridine, carbon dioxide, and formic acid adsorption. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2000;104(9): 2012–2018. <https://doi.org/10.1021/jp992970i>
44. Ma Z. Y., Yang C., Wei W., Li W. H., Sun Y. H. Surface properties and CO adsorption on zirconia polymorphs. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2005;227(1–2). <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2004.10.017>

45. Ouyang H., Li C., Li K., Li H., Zhang Y. Effect of pH on crystallization of nanocrystalline zirconia in a microwave-hydrothermal process. *Journal Wuhan University of Technology, Materials Science Edition*. 2016;31(1). <https://doi.org/10.1007/s11595-016-1332-9>
46. Köck E. M., Kogler M., Götsch T., ... Penner S. Surface chemistry of pure tetragonal ZrO_2 and gas-phase dependence of the tetragonal-to-monoclinic ZrO_2 transformation. *Dalton Transactions*. 2017;46(14): 4554–4570. <https://doi.org/10.1039/c6dt04847a>
47. Ceresoli D., Vanderbilt D. Structural and dielectric properties of amorphous ZrO_2 and HfO_2 . *Physical Review B*. 2006;74(12): 125108. <https://doi.org/10.1103/physrevb.74.125108>
48. Livage J., Doi K., Mazieres C. Nature and thermal evolution of amorphous hydrated zirconium oxide. *Journal of the American Ceramic Society*. 1968;51(6): 349–353. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1968.tb15952.x>
49. Азарова Л. А., Копица Г. П., Яшина Е. Г., Гарамус В. М., Григорьев С. В. Модель фрактальной частицы гидратированного диоксида циркония на основе данных малоуглового рассеяния нейтронов. *Поверхность рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2019;(10): 23–29. <https://doi.org/10.1134/S0207352819100044>
50. Иванов В. К., Копица Г. П., Баранчиков А. Е., Григорьев С. В., Гарамус В. М. Закономерности изменения состава и фрактальной структуры ксерогелей гидратированного диоксида циркония при термическом отжиге. *Журнал неорганической химии*. 2010;55(2): 190–196. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=13725937>
51. Tiseanu C., Parvulescu V. I., Sanchez-Dominguez M., Boutonnet M. Spectrally and temporarily resolved luminescence study of short-range order in nanostructured amorphous ZrO_2 . *Journal of Applied Physics*. 2011;110(10). <https://doi.org/10.1063/1.3662117>

Информация об авторах

Омаров Шамиль Омарович, аспирант, н. с., Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук (Санкт-Петербург, Российская Федерация). <https://orcid.org/0000-0002-6862-128X>
somarov@mail.ioffe.ru

Пахомов Николай Александрович, к. х. н., с. н. с., Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет) (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0009-0001-8414-2561>
npakhomov@technolog.edu.ru

Поступила в редакцию 05.08.2024; одобрена после рецензирования 20.08.2024; принята к публикации 16.09.2024; опубликована онлайн 25.12.2024.