

## 特殊形貌磷酸锆钠粉体的制备与表征

陈军军, 王 晶, 惠 香

(大连交通大学 辽宁省无机超细粉体制备及应用重点实验室, 大连 116028)

**摘 要:** 采用水热法、以八水合氧氯化锆和多聚磷酸钠为原料、水为介质, 一步制备出了单相  $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{PO}_4)_2$  粉体。利用 XRD、SEM、TG-DSC 等检测方法, 系统地考察了水热条件和煅烧温度对磷酸锆钠粉体微观结构的影响。结果表明, 原料摩尔配比为  $n(\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}) : n(\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}) = 1:2$ 、无需调变 pH 值的中性条件下, 于  $140^\circ\text{C}$  水热 14 h, 即可制得分散性较好、尺寸较均一、由片组装而成的类线团形貌的  $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{PO}_4)_2$  粉体; 适当延长水热时间和提高水热温度均有利于粉体的形成, 且温度越高, 形成该粉体所需水热时间越短。高温煅烧会使  $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{PO}_4)_2$  粉体发生热分解, 其形貌也被破坏。利用生长基元模型解释了水热法生成该磷酸锆钠粉体的机理。

**关 键 词:**  $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{PO}_4)_2$ ; 特殊形貌; 水热法; 生长基元; 煅烧

中图分类号: TQ126 文献标识码: A

## Preparation and Characterization of Sodium Zirconium Phosphate Powder with Peculiar Morphology

CHEN Jun-Jun, WANG Jing, HUI Xiang

(Liaoning Key Laboratory for Fabrication and Application of Superfine Inorganic Powders, Dalian Jiaotong University, Dalian 116028, China)

**Abstract:** Single-phase  $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{PO}_4)_2$  powders were directly synthesized by hydrothermal method using  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  and sodium polyphosphate as raw materials, water as solvent. The effects of hydrothermal conditions and calcination temperature on the microstructure of sodium zirconium phosphate powders were investigated systemically by SEM, XRD and TG-DSC, etc. It is found that, when the molar ratio of raw materials is 1:2 ( $n(\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}) : n(\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10})$ ) without adjusting pH value, slices being assembled coil-like  $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{PO}_4)_2$  powders with good dispersion and uniform size can be obtained after 14 h hydrothermal treatment at  $140^\circ\text{C}$ . Appropriate extension of time and increase of temperature are beneficial to the powder formation. The higher the temperature, the shorter time the desired powders form. After calcination,  $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{PO}_4)_2$  powders decompose and their morphology are destroyed. The growth mechanism of the sodium zirconium phosphate powders being prepared by hydrothermal method is explained by a basic growth unit model.

**Key words:**  $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{PO}_4)_2$ ; peculiar morphology; hydrothermal method; growth unit; calcination

磷酸锆钠材料由于其良好的快离子导电性、低的热膨胀系数、低的导热系数和作为催化剂载体的耐热冲击性, 被广泛应用于航空航天、汽车工业、催化剂载体、军事领域的高温导弹、小型换热器、

核废料处理等方面<sup>[1-3]</sup>, 另外材料的微观形貌与其性能有着密切的联系<sup>[4-5]</sup>, 所以特殊形貌的磷酸锆钠可能拥有更优良的性能, 从而提高其利用价值。目前, 国内外生产磷酸锆钠粉体主要采用高温固相

法和沉淀法。但通过这两种方法制得的粉体纯度、粒径、形貌都难以控制,且产物的分散性不好。此外沉淀法还会造成大量的磷酸浪费,大大限制了磷酸锆钠材料的生产及应用<sup>[1,6-7]</sup>。为了解决上述问题,本研究以多聚磷酸钠作为磷酸锆钠中磷酸钠的来源,采用水热法制备粉体,目的是制备出粒度均匀、形貌可控的磷酸锆钠粉体<sup>[8-10]</sup>,同时为了确定这种磷酸锆钠的可用温度范围,考察了煅烧温度对其晶形及形貌的影响。此外,透彻理解溶液中的晶体生长机理对制备工艺的改进、理想结构和性能的获得至关重要。本研究采用生长基元模型解释了这种磷酸锆钠粉体的生长过程<sup>[11-14]</sup>。

## 1 实验方法

### 1.1 原料

实验所采用的八水合氧氯化锆( $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ )购于国药集团化学试剂有限公司;多聚磷酸钠(以 $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ 计)购于天津市大茂化学试剂厂;氢氧化钠购于天津市大陆化学试剂厂;盐酸购于新光化工试剂厂;所有试剂均为分析纯。去离子水为实验室自制。

### 1.2 样品制备

将 3.3 g 多聚磷酸钠和不同质量的八水合氧氯化锆加入到 75 mL 水中,搅拌均匀后倒入容积为 100 mL 带聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压釜中,在不同的水热条件下处理,处理后的样品用去离子水清洗数次后,放入 60℃ 烘箱内干燥,制得粉体样品。再将部分粉体样品进行煅烧处理。

### 1.3 样品表征

利用荷兰帕纳科公司生产的 Empyrean X 射线衍射仪对产物的晶相结构进行表征( $\text{Cu K}\alpha$  辐射,  $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$ )。通过扫描电子显微镜(日本 JEOL 公司 JSM-6360LV 型)观察产物的形貌和粒径。采用德国耐驰 STA449F3 同步热分析仪测定样品在升温速率为 10 K/min, 从室温升温到 900℃ 条件下的 TG-DSC 曲线。

## 2 结果与讨论

### 2.1 原料配比及 pH 值的影响

图 1 给出了加入不同摩尔比的  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  在 140℃ 下反应 12 h 获得产物的 XRD 图谱。由图 1 可知,当摩尔比为 1:1.2 和 1:1.4 时,XRD 图谱没有明显的衍射峰,当摩尔比为 1:1.6、1:1.8、1:2.0、1:2.4 时,产物有相似的 XRD 图谱,各峰与  $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{PO}_4)_2$  的标准峰值(JCPDS 24-1178)一致,可知

晶相结构均为  $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{PO}_4)_2$ ,另外当摩尔比为 1:1.8 和 1:2.0 时,产物的峰强较强,峰形也较窄,说明此时产物品相发育相对较好。

图 2 给出了加入不同摩尔比的  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  在 140℃ 下反应 12 h 获得产物的 SEM 照片。由图 2 可以看出,当摩尔比为 1:1.8、1:2.0 和 1:2.4 时,获得的产物均出现了六角片插组装成的类线团结构,但摩尔比为 1:2.0 时得到的产物分散性较好,形貌较一致,粒径较为均一。而当摩尔比为 1:1.6 时形成的产物开始解理为六角片状结构。

表 1 为加入不同摩尔比的  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  水热前后溶液的 pH 值。由表 1 可知,配比的改变,会轻微改变初配液的 pH 值,当摩尔比为 1:2.0 时恰使初配溶液呈中性。而水热反应后溶液的 pH 值均呈弱酸性(水热反应前后溶液 pH 值的变化可由下文的相关反应方程进行解释)。

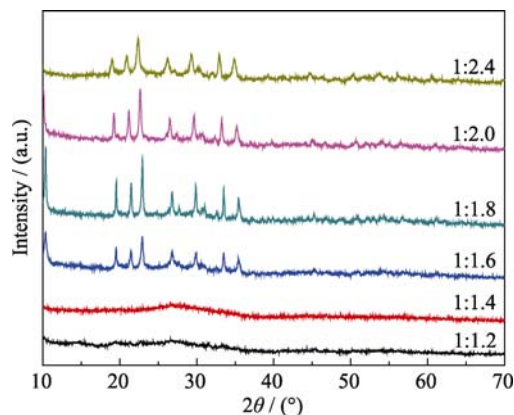


图 1 不同摩尔配比下所得产物的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of products obtained at different molar ratio of raw materials

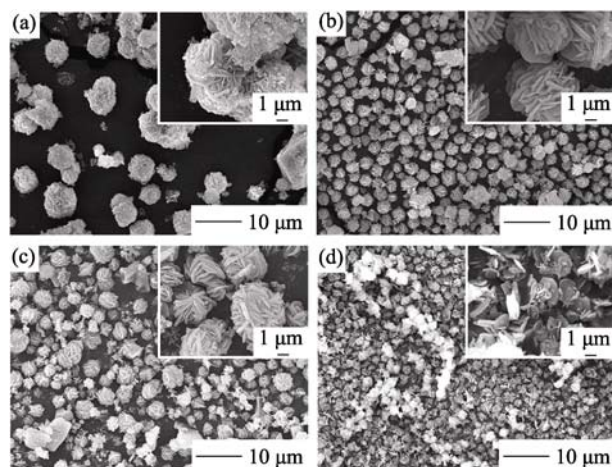


图 2 不同摩尔配比下所得产物的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of products obtained at different molar ratios of raw materials

(a) 1:2.4; (b) 1:2.0; (c) 1:1.8; (d) 1:1.6. Insets are enlarged images of part area in related images

表 1 不同摩尔配比下水热前后溶液的 pH 值

Table 1	pH value of the solution with different molar ratio of raw materials before and after hydrothermal treatment					
Molar ratio	1:2.4	1:2.0	1:1.8	1:1.6	1:1.4	1:1.2
Initial pH value	7.24	7.00	6.72	6.57	6.43	6.06
Final pH value	5.72	5.66	5.58	5.49	5.38	5.32

为考察 pH 对产物的影响, 分别使用 NaOH 溶液和盐酸将加入  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  的摩尔比为 1:2.0 的初配溶液的 pH 值调变为 8.0 和 6.0, 图 3 为他们在 140℃ 下反应 12 h 所得产物的 SEM 照片。由图 3 和图 2(b)对比可以看出, 当 pH 改变时, 均会阻止线团结构的形成而转变为无规则的颗粒, 而在不调变的中性条件下获得产物的形貌最为均一。根据以上实验结果, 以下水热实验所用原料均采用  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  的摩尔比为 1:2.0 的比例进行配置, 并且无需调变其 pH 值。

2.2 水热温度的影响

图 4 给出了不同温度下水热处理 8 h 获得产物的 XRD 图谱。由图可知, 相同水热时间, 当水热温度在 100、120 和 140℃ 时, 反应制得产物的 XRD 图谱没有明显的衍射峰, 说明产物为无定型结

构。当水热温度为 160、180 和 200℃ 时, 反应产物有相似的 XRD 图谱, 经分析晶相结构均为  $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{PO}_4)_2$ 。另外从图 4 中还可以看到, 相比 160℃ 和 200℃ 时的产物衍射峰, 水热温度为 180℃ 时, 获得产物的衍射峰强度最高, 峰形也最窄, 表明此温度下获得的产物晶相发育更为良好。

图 5 给出了不同水热处理温度下水热 8 h 获得产物的 SEM 照片。由图 5 可以看出, 水热温度为 100℃ 时, 产物形貌为不规则的松散块状颗粒(见图 5(a)); 升高水热温度, 原来松散的块状颗粒向致密的不规则块体转变(图 5(b, c)); 继续升高水热温度到 160、180、200℃ 时, 产物变为六角插片组装的类线团状形貌, 分散性好, 大小均匀, 颗粒尺寸在 3 μm 左右(图 5(d)~(f)), 图 5(e)还显示了少量六角形片状颗粒。

2.3 水热时间的影响

图 6 显示 140℃ 水热处理 4、6 和 8 h 时, 获得的产物呈无定形形态。当水热处理时间为 10、12

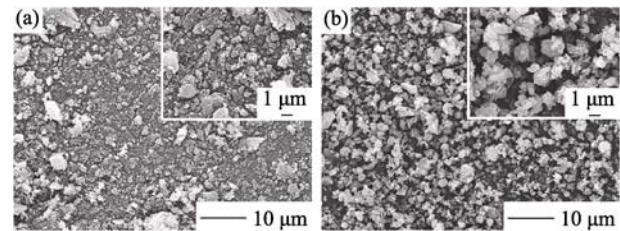


图 3 不同 pH 值下所得产物的 SEM 照片  
Fig. 3 SEM images of products obtained at different pH values  
(a) pH=8.0; (b) pH=6.0. Insets are enlarged images of part area in related images

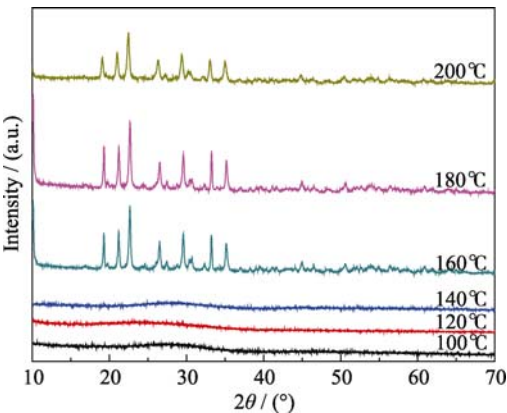


图 4 不同水热温度下所得产物的 XRD 图谱  
Fig. 4 XRD patterns of products obtained at different temperatures

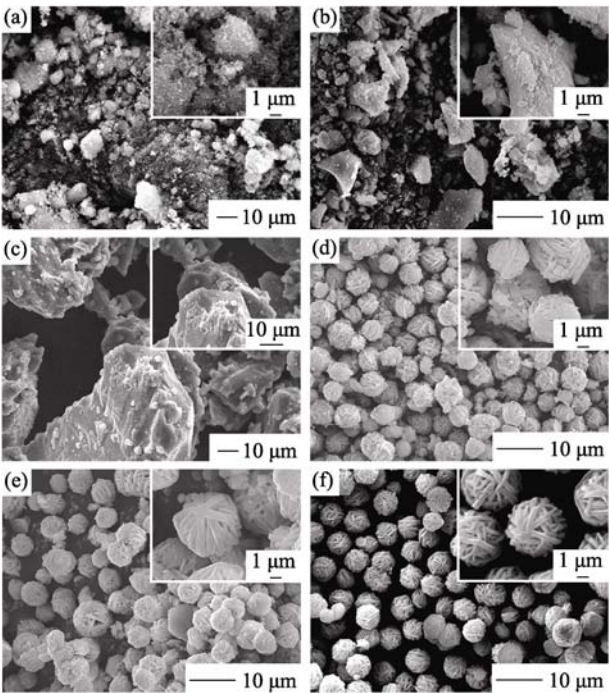


图 5 不同水热处理温度下获得产物的 SEM 照片  
Fig. 5 SEM images of products obtained at different hydrothermal temperatures  
(a)100℃; (b)120℃; (c) 140℃; (d)160℃; (e)180℃; (f)200℃. Insets are enlarged images of part area in related images



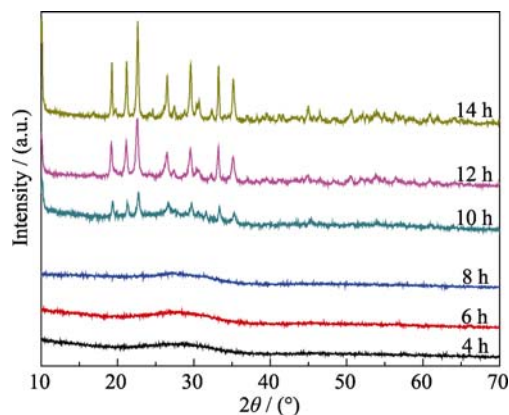


图 6 140 °C 下不同时间获得产物的 XRD 图谱

Fig. 6 XRD patterns of products obtained under different hydrothermal time at 140 °C

和 14 h 时, 产物的 XRD 图谱类似, 与标准图谱对照可知, 产物晶相为  $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{PO}_4)_2$ 。随水热处理时间的延长, 产物的 XRD 图谱出现峰的位置没有发生变化, 说明延长水热处理时间不改变产物的相结构, 但峰强度逐渐增强, 由谢乐公式计算可知, 产物晶粒尺寸也逐渐变大, 这说明晶体逐渐发育完整。

图 7 给出了水热温度 140 °C 不同水热处理时间获得产物的 SEM 照片。从图 7 可以看出, 水热时间为 4 h 时, 产物的微观形貌为散乱的不规则块体(图 7(a)); 随着水热时间的延长, 块状物质逐渐聚集长大并致密化(图 7(b, c)); 延长水热时间至 10 h 时, 块状产物分化为颗粒大小较均匀的直径为 3  $\mu\text{m}$  左右的小球体, 该小球体由表面粗糙且不规则的插片状结构组装而成。同时有部分大块体未分化完全, 与形成的团聚在一起(图 7(d))。继续延长水热时间, 不规则块状产物逐渐消失, 先前形成的小球体转变为插片组装的类线团状产物, 分散性改善, 显露出的组装片呈现为厚度均匀、表面平滑的六角形状(见图 7(e, f))。将图 7 与图 5(c)对照可知, 温度越高, 形成类线团状磷酸锆钠粉体的时间越短。

## 2.4 煅烧温度的影响

图 8 为 140 °C 水热处理 14 h 获得产物的 TG-DSC 曲线。图 8 中的 DSC 曲线存在一个明显吸热峰和一个明显放热峰。第一个吸热峰在 250 °C 以前, 对照 TG 曲线可知, 此阶段为失重阶段, 此时的重量损失达到 8% 左右, 主要是样品中吸附水脱出引起。在 550~850 °C 时 DSC 曲线上出现放热峰, 对应的 TG 曲线没有明显重量损失, 表明该峰的出现应为相转变引起。

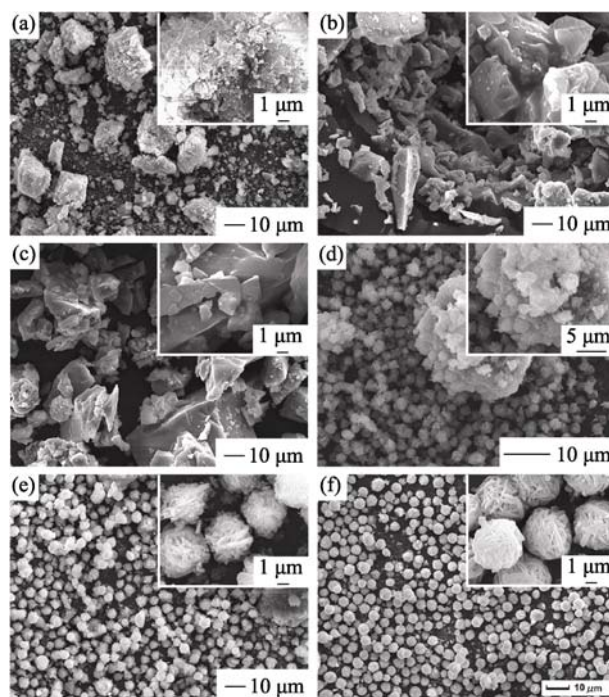


图 7 不同水热处理时间获得产物的 SEM 照片

Fig. 7 SEM images of products obtained under different hydrothermal time

(a) 4 h; (b) 6 h; (c) 8 h; (d) 10 h; (e) 12 h; (f) 14 h. Insets are enlarged images of part area in related images

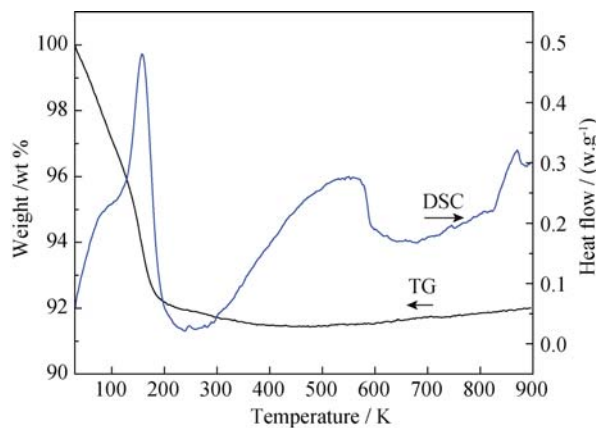


图 8 产物的 TG-DSC 曲线

Fig. 8 TG-DSC curve of the product

根据上述分析结果, 对该水热产物分别在 600 °C 和 900 °C 的温度下煅烧 3 h, 并对煅烧后的粉体进行 XRD 检测和微观形貌观察。

图 9 为水热产物经 600 °C 和 900 °C 煅烧后的 XRD 图谱。由图 9(a) 知, 600 °C 煅烧后所得产物的主要晶相由  $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{PO}_4)_2$  和  $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$  两相组成。由图 9(b) 可知, 900 °C 煅烧后,  $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$  相的峰强较强, 成为煅烧产物的主晶相, 同时又有少量的  $\text{Na}_5\text{Zr}(\text{PO}_4)_3$  相生成。这说明  $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{PO}_4)_2$  相会在高温下分解, 形成  $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$  相和  $\text{Na}_5\text{Zr}(\text{PO}_4)_3$  相。

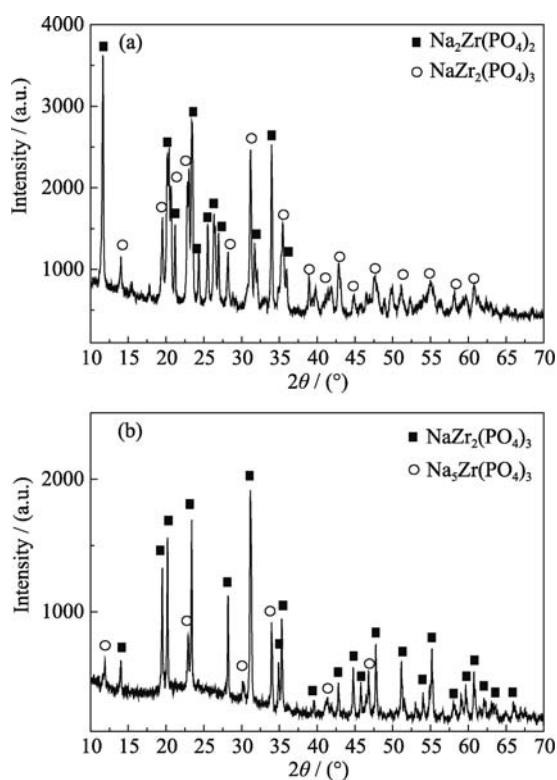


图 9 不同温度煅烧后产物的 XRD 图谱

Fig. 9 XRD patterns of the products calcined at 600°C (a) and 900°C (b)

图 10 是水热产物煅烧后的 SEM 照片。由图 10 可以看到, 经 600°C 煅烧后类线团结构开始被破坏, 每个颗粒虽大致仍为插片组装的类线团结构, 但组装片分布散乱, 表面较粗糙(图 10(a)); 经 900°C 煅烧后, 类线团结构被彻底破坏, 形成的颗粒大小不一, 且有立方块状颗粒出现(图 10(b)), 这种立方颗粒形貌与文献[15-16]报道类似。结合 XRD 分析可知, 这种微观形貌的改变是由于高温下产物相结构发生转变引起的。

## 2.5 机理分析

结合文献报道和本研究得到的实验结果, 水热法生成类线团结构磷酸锆钠颗粒的可能机理如下:

八水合氧氯化锆水解呈酸性, 多聚磷酸钠主要以三聚磷酸钠为主, 其水解呈碱性, 在溶液中他们

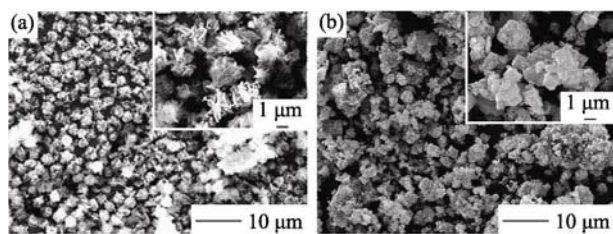
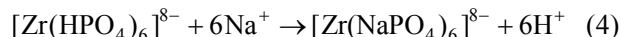
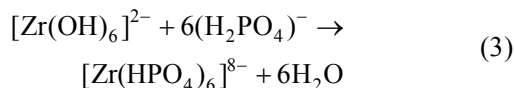
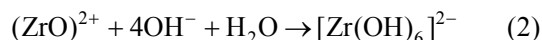
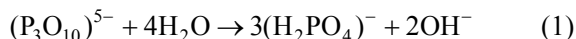


图 10 煅烧后产物的微观形貌

Fig. 10 Morphologies of the products calcined at different 600°C (a) and 900°C (b)

Insets are enlarged images of part area in related images

的水解反应将相互促进, 当他们的摩尔比为 1:2 时, 由于水解产物的水解电离达到平衡而使初配溶液呈中性(见表 1), 相关反应方程式如下<sup>[1,17]</sup>:



水热反应过程中由于  $\text{Na}^+$  的置换效应(反应(3), (4))不断置换出  $\text{H}^+$ , 而使反应后的溶液呈酸性(表 1)。

水热反应初期, 由于水解反应快速进行(反应(1)和(2)), 生成的大量  $[\text{Zr}(\text{OH})_6]^{2-}$  将聚集为凝胶, 使此时得到的样品呈现为不规则块状(图 5(a), 7(a)); 而反应(3)和反应(4)进行的速度相对缓慢, 生成的  $[\text{Zr}(\text{NaPO}_4)_6]^{8-}$  配位体(简称 ZOP, 这种配位体结构为中心的  $\text{Zr}-\text{O}_6$  八面体与  $\text{P}-\text{O}_4$  四面体通过 O 原子相互连接,  $\text{P}-\text{O}_4$  四面体再与  $\text{Na}-\text{O}_6$  八面体相互连接而成)<sup>[1,6]</sup>作为生长基元将相互取向连接<sup>[14,18]</sup>形成微小晶粒。温度的适当升高, ZOP 和微小晶粒形成的速度将会变快, 这些微小晶粒包裹在  $[\text{Zr}(\text{OH})_6]^{2-}$  凝胶中使得到的产物不断致密化, 形成致密的无规则块体(图 5(a)~(c)和图 7(a)~(c)); 当微小晶粒生长到一定规模时, 许多这样的晶粒因相互靠近会再次取向连接形成更大的晶体, 但此时胶体状物质未分化完全, 会与晶体表面发生粘连, 使产物的形貌由致密的无规则块体变为表面粗糙的插片组装而成的球状颗粒(图 7(c)、(d)); 在晶体生长过程中, 由于原料的消耗, 溶液中 ZOP 浓度将不断降低而使其取向连接的各向异性增大, 从而使晶体在某些方向相对其他方向生长较快, 最终形成的颗粒为类线团状, 暴露的组装片由开始的不规整状生长为一定厚度的平滑六角片状<sup>[11,14]</sup> (图 7(d)~(f)), 晶粒尺寸增大, 晶体发育得更加完整(图 6), 另外, 少量后期才形成的微小晶粒由于各向异性生长, 长大后表现为少量六角片状颗粒的出现(图 5(e))。

## 3 结论

本研究采用水热法, 首次制备出六角形插片组装而成的类线团形貌的  $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{PO}_4)_2$  粉体。研究发现, 当原料摩尔比为  $n(\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}) : n(\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}) = 1:2$  时, 初配溶液的 pH 值恰为中性, 将此溶液在 140°C 下水热 14 h 得到的产物为分散性较好, 尺寸较均一的类线团状  $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{PO}_4)_2$  粉体, 而改变此溶液的 pH 值会破坏类线团结构的形成; 采用以上原料配比,

无需调变 pH 值, 在合适的温度及时间下均能生成类线团状  $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{PO}_4)_2$  粉体, 且  $180^\circ\text{C}$  时晶形发育最好; 随水热时间的延长, 制得的产物形貌由不规则块体向类线团形貌转变, 晶相结构由无定型结构向  $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{PO}_4)_2$  晶相结构转变, 且温度越高, 形成这种形貌所需水热时间越短。这种类线团结构的形成是由于 ZOP 生长基元取向连接的各向异性造成的。在  $600^\circ\text{C}$  以上高温煅烧过程中这种结构会被破坏, 单相的  $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{PO}_4)_2$  将会分解, 形成  $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$  主晶相和少量的  $\text{Na}_5\text{Zr}(\text{PO}_4)_3$  相。

## 参考文献:

- [1] PET'KOV V I. Complex phosphates formed by metal cations in oxidation states I and IV. *Russian Chemical Reviews*, 2012, **81(1)**: 606–637.
- [2] ZHANG BIAO, GUO JING-KUN, HUANG XIAO-XIAN, *et al.* Properties of [NZP] structure-functional materials. *Journal of Inorganic Materials*, 1996, **11(1)**: 14–19.
- [3] SCHEETZ B E, AGRAWAL D K, BREVAL E, *et al.* Sodium zirconium phosphate(NZP) as a host structure for nuclear waste immobilization: a review. *Waste Management*, 1994, **14(6)**: 489–505.
- [4] BURDA C, CHEN X, NARAYANAN R, *et al.* Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes. *Chemical Reviews*, 2005, **105(4)**: 1025–1102.
- [5] ZHANG Q, LIU S J, YU S H. Recent advances in oriented attachment growth and synthesis of functional materials: concept, evidence mechanism, and future. *Journal of Material Chemistry*, 2009, **19(1)**: 191–207.
- [6] PET'KOV V I, ASABINA E A. Complex phosphates, containing elements with oxidation degree +1 and +4. *Physics Procedia*, 2013, **44**: 166–176.
- [7] ZHU LIN-HUA, LIAO XUE-PIN, LANG XIAO-CHUAN, *et al.* Synthesis of  $\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Zr}_4(\text{PO}_4)_6$  phosphate ceramic and its thermal shock resistance performance of near-zero thermal expansion composition. *Journal of Inorganic Materials*, 2001, **16(3)**: 452–458.
- [8] YIN Z, SAKAMOTO Y, YU J, *et al.* Microemulsion based synthesis of titanium phosphate nanotubes via amine extraction system. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, **126(29)**: 8882–8883.
- [9] LI Y H, LING Y H, BAI X D. Preparation and characterization of anisotropic ammonium titanium phosphate crystals via hydrothermal route. *Key Engineering Materials*, 2005, **280–283**: 597–600.
- [10] PAVLOVA S N, SADYKOV V A, ZABOLOTNAYA G V, *et al.* The influence of solid precursors nature on structural, textural and surface properties of framework zirconium phosphates synthesized via mechanochemical activation. *Solid State Ionics*, 2001, **141–142**: 683–688.
- [11] ZHANG XUE-HUA, LUO HAO-SU, ZHONG WEI-ZHUO. Anionic coordination polyhedron growth units mode and its application in crystal growth. *Science in China Series E*, 2004, **34(3)**: 241–253.
- [12] PENN R L, BANFIELD J F. Morphology development and crystal growth in nanocrystalline aggregates under hydrothermal conditions: insights from titania. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1999, **63(10)**: 1549–1557.
- [13] ECHEVERRÍA J, ALVAREZ S. Application of symmetry operation measures in structure inorganic chemistry. *Inorganic Chemistry*, 2008, **47(23)**: 10965–10970.
- [14] NAI J, WU J, GUO L, *et al.* Coordination polyhedra: a probable basic growth unit in solution for the crystal growth of inorganic nonmetallic nanomaterials? *Crystal Growth Design*, 2012, **12(5)**: 2653–2661.
- [15] AMBARISH D, AMIT D G, DEBRATA B, *et al.* A comparative study of conventionally sintered, microwave sintered and hot isostatic press sintered NZP and CZP structures interacted with fluoride. *Ceramics International*, 2013, **39(8)**: 9351–9359.
- [16] ORDÓÑEZ-REGIL E, CONTRERAS-RAMÍREZ A, FERNÁNDEZ-VALVERDE S M, *et al.* Crystal growth and thermoluminescence response of  $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$  at high gamma radiation doses. *Journal of Nuclear Materials*, 2013, **443(1/2/3)**: 417–423.
- [17] GEORGE A, SEENA P T. Thermal studies on zirconium hydroxide gel formed by aqueous gelation. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2012, **110(3)**: 1037–1041.
- [18] BANFIELD J F, WELCH S A, ZHANG H, *et al.* Aggregation-based crystal growth and microstructure development in natural iron oxyhydroxide biomineralization products. *Science*, 2000, **289(5480)**: 751–754.