
СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КСЕРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ СОВМЕСТНОГО ОСАЖДЕНИЯ ГИДРОКСИДОВ В ОБЪЕМЕ И МИКРОРЕАКТОРЕ СО ВСТРЕЧНЫМИ ЗАКРУЧЕННЫМИ ПОТОКАМИ

© 2022 г. Н. Ю. Федоренко^{1, *}, Ю. С. Кудряшова¹, С. В. Мякин^{2, 3}, О. А. Шилова^{1, 2, 4}, М. В. Калинина¹, А. В. Здравков¹, Р. Ш. Абиев^{1, 2}

¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

²Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Московский пр., 26, Санкт-Петербург, 190013 Россия

³Институт аналитического приборостроения РАН,
ул. Ивана Черных, 31–33, лит. А, Санкт-Петербург, 198095 Россия

⁴Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет “ЛЭТИ”,
ул. Профессора Попова, 5, Санкт-Петербург, 197376 Россия

*e-mail: kovalko.n.yu@gmail.com

Поступила в редакцию 30.07.21 г.

После доработки 04.08.21 г.

Принята к публикации 06.08.21 г.

Методами совместного осаждения гидроксидов в объеме и в микрореакторе со встречными закрученными потоками получены мезопористые нанодисперсные ксерогели на основе диоксида циркония. Изучены особенности морфологии и состояния поверхности полученных ксерогелей. Показано, что исследованный способ получения наноразмерных ксерогелей на основе диоксида циркония во встречных закрученных потоках позволяет уменьшить степень агломерации частиц.

Ключевые слова: совместное осаждение, микрореактор, встречные закрученные потоки, диоксид циркония, ксерогели, нанопорошки

DOI: 10.31857/S013266512106010X

ВВЕДЕНИЕ

Керамические материалы из тетрагональной модификации диоксида циркония ($t\text{-ZrO}_2$) представляют большой интерес в качестве материала медицинского назначения [1–3]. Формирование наноструктуры в керамике зависит от свойств исходных ксерогелей и порошков [4, 5]. Поэтому выбор метода синтеза, позволяющего контролировать размер и морфологию частиц, является актуальной проблемой материаловедения [6].

Наиболее распространенным жидкофазным методом синтеза является совместное осаждение гидроксидов из растворов солей [3, 7]. Однако одним из его недостатков является высокая степень агломерации частиц. Кроме того, внедрение в крупнотоннажное производство данного метода связано со сложностью масштабирования. Особый интерес в данной связи представляет использование микрореакторов со встречными закрученными потоками [8–11].

Такие микрореакторы позволяют осуществлять непрерывный процесс синтеза с высокой производительностью (до 8500 л суспензии в сутки для одного микроаппара-

та) с гарантированными параметрами получаемого продукта. Для интенсификации микросмешения в них используется кинетическая энергия поступательного и вращательного движения двух потоков растворов, что приводит к удвоению скорости диссипации кинетической энергии в аппарате, а значит – способствует увеличению качества микросмешения. Однако влияние условий синтеза в таких реакторах на свойства получаемых ксерогелей и порошков мало изучено.

Таким образом, цель работы заключалась в исследовании морфологии и состояния поверхности ксерогелей на основе системы $ZrO_2-Y_2O_3$, полученных традиционным методом совместного осаждения гидроксидов и в микровихревом струйном аппарате со встречными закрученными потоками (микро ВСА-ВЗП).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Синтез ксерогелей и порошков состава 97 мол. % ZrO_2 –3 мол. % Y_2O_3 проводили, используя традиционный способ обратного совместного осаждения гидроксидов из водных растворов солей [12], и впервые – в микрореакторе со встречными закрученными потоками (микро-ВСА-ВЗП – микровихревой струйный аппарат со встречными закрученными потоками) [11]. В обоих случаях прекурсорами являлись разбавленные (~0.1 М) водные растворы оксинитрата циркония ($ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$) марки “ч. д. а.” и нитрата иттрия ($Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) марки “ч. д. а.”. В виду различных значений pH осаждения гидроксидов циркония $ZrO(OH)_2$ (pH 4.2) и иттрия $Y(OH)_3$ (pH 7.5) для получения однородного продукта сложного состава был выбран обратный способ проведения процесса осаждения. Осадителем выступал водный раствор (~1 М) аммиака NH_4OH марки “ч. д. а.”. Полученные осадки после отделения от маточного раствора подвергали низкотемпературной обработке при $-25^\circ C$ в течение 24 ч. Сушку замороженных осадков осуществляли в муфельной печи ПМФ-8/РТ-900 на воздухе в корундовых чашках при температуре $110^\circ C$ (2 ч).

Кислотно-основные характеристики поверхности частиц полученных ксерогелей исследовали методом pH-метрии, основанном на определении скорости изменения pH суспензий [13–15]. Их получали введением 30 мг исследуемых материалов в дистиллированную воду (30 мл) при постоянном перемешивании. Определение pH суспензий проводили с использованием pH-метра “Мультитест” ИПЛ-301 через 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60 с и далее через каждые 30 с до достижения 10 мин после погружения навески.

Гидродинамический диаметр (d, нм) полученных ксерогелей определяли методами динамического и электрофоретического рассеяния света на лазерном анализаторе NanoBrook 90 Plus Zeta. Для этого были приготовлены их водные суспензии концентрацией 0.1 г/л, которые подвергались ультразвуковой обработке в УЗ-ванне (240 Вт, 40 кГц, 20 минут) и выдерживались в течение ~1 ч. Значение pH суспензий составила 4.8.

Электронно-микроскопическое исследование ксерогелей проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа PHENOM XL (Thermo Fisher Scientific, США).

ИК-спектры пропускания порошков получали с помощью ИК-Фурье-спектрометра Bruker Vertex 70.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Методом pH-метрии были исследованы кислотно-основные характеристики поверхности частиц ксерогелей (рис. 1). Установлено, что для образца, полученного традиционным методом, характерно резкое снижение pH водной суспензии в течение первых 10 с после погружения навески, что указывает на преобладание на их поверх-

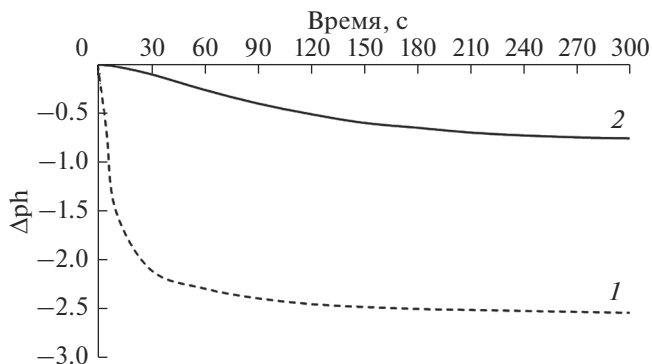


Рис. 1. Кинетика изменения pH водных суспензий образцов ксерогелей, полученных методом совместного осаждения (1) и с помощью микро-ВСА-ВЗП (2).

ности кислотных центров Льюиса (ЛКЦ), способных к быстрому взаимодействию с водой с отщеплением от нее ОН-групп. Они содержат положительно заряженные ионы или атомы со свободной орбиталью, способные к диссоциативной адсорбции молекул воды с захватом гидроксила и образованию гидрокомплексов, приводящих к возникновению прочных агломератов [16].

Для образца, полученного в вихревом микрореакторе, наблюдается плавное снижение pH суспензии, что свидетельствует о преобладании на поверхности частиц ксерогеля кислотных центров Бренстеда (БКЦ). Это может быть связано с разупорядочением элемент-кислородной мостиковой структуры и гидроксильным покрытием поверхности. Частицы с БКЦ содержат поверхностные ОН-группы с более высокой энергией связи кислород–водород по сравнению со связью элемент–кислород и тенденцией к отщеплению гидроксила [13, 17].

Полученные данные хорошо согласуются с результатами ИК-спектроскопии (рис. 2).

На ИК-спектрах образцов ксерогелей, полученных обоими способами, в области валентных колебаний ОН-групп наблюдаются широкие полосы в диапазоне $2500\text{--}3700\text{ см}^{-1}$. При этом большая интенсивность данной полосы присуща образцу ксерогеля, полученного в вихревом микрореакторе. Для ксерогеля, полученного традиционным методом соосаждения гидроксидов, данная полоса значительно шире. Пики в области 1630 см^{-1} схожей интенсивности для обоих образцов можно отнести к деформационным колебаниям адсорбированной воды [18, 19]. Область $1300\text{--}1400\text{ см}^{-1}$ относится к колебаниям гидроксильных групп прочно связанных между собой водородной связью и структурированной гидроксильными молекулами воды — $\gamma(\text{OH})$. Полосы поглощения в области 1380 см^{-1} предполагает наличие на поверхности ксерогеля “мостиковых” молекул воды, координированной двумя атомами Zr^{4+} : $\text{Zr}^{4+}\text{--H}_2\text{O--Zr}^{4+}$ [18]. Большая интенсивность этой полосы наблюдается для соосажденного ксерогеля [20–22]. Широкое размытое поглощение в области $400\text{--}800\text{ см}^{-1}$ свидетельствует о наличии кислородных “мостиков” Zr--O, O--Zr--O [20, 21]. Как видно из сравнения кривых в случае получения ксерогеля методом соосаждения, количество воды в нем превышает в 1.5 раза содержание воды в ксерогеле, полученном в микрореакторе [22, 23].

При длительном нахождении осадка в маточном растворе начинают протекать процессы коалесценции и флокуляции, под действием которых образуются агрегаты из

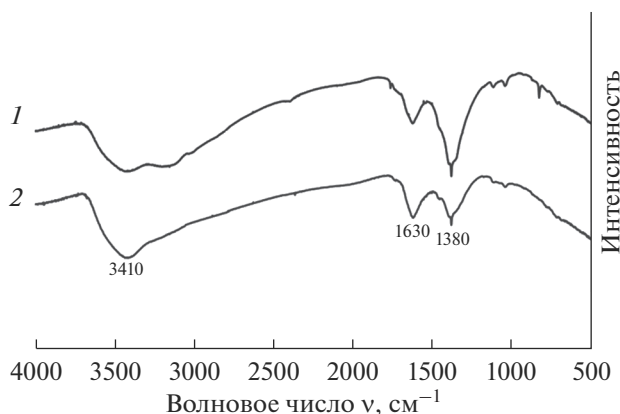
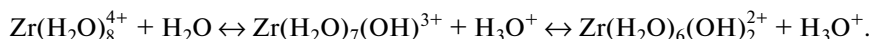
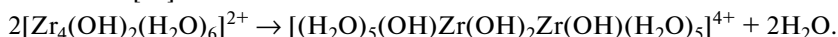


Рис. 2. ИК-спектры ксерогелей на основе системы ZrO_2 – Y_2O_3 , полученных методом совместного осаждения (1), и с помощью микро-ВСА-ВЗП (2).

высокодисперсных частиц. При адсорбции воды на поверхности частиц, покрытых гидроксильными группами или катионами, возможно возникновение относительно непрочных молекулярных комплексов [24, 25]:



Дальнейшая агрегация за счет протекания реакции конденсации приводит к образованию жестких агломератов, в которых частицы связаны между собой уже силами химической связи [16]:



Таким образом, частицы ксерогеля, полученного в вихревом микрореакторе типа микро-ВСА-ВЗП, в меньшей степени подвержены агрегации и агломерации.

По результатам сканирующей электронной микроскопии ксерогель, полученный традиционным методом соосаждения, состоит преимущественно из агломератов неправильной формы с размерами от 0.1 до 120 мкм (рис. 3а). Среднее значение гидродинамического диаметра составляет 603.3 нм. Ксерогель, полученный в вихревом микрореакторе, состоит из более мелких агломератов с четкими границами, размером от 0.1 до 75 мкм (рис. 3б). Среднее значение гидродинамического диаметра для ксерогеля, полученного данным способом, существенно ниже и составляет 377.1 нм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью традиционным методом совместного осаждения гидроксидов и впервые – в микрореакторе со встречными закрученными потоками, – получены мезопористые нанодисперсные ксерогели состава 97 мол. % ZrO_2 –3 мол. % Y_2O_3 (по синтезу).

Показано, что ксерогели обладают схожей морфологией и текстурой. При этом, частицы ксерогеля, полученного в микрореакторе со встречными закрученными потоками (микро-ВСА-ВЗП), состоит из более мелких агломератов (0.1–75 мкм) с четкими границами.

Таким образом, показано, что высокопроизводительный метод синтеза в вихревом микрореакторе типа микро-ВСА-ВЗП позволяет получать большие количества ксерогелей, по морфологии и свойствам поверхности идентичных полученным традиционным способом совместного осаждения гидроксидов из водных растворов солей. Про-

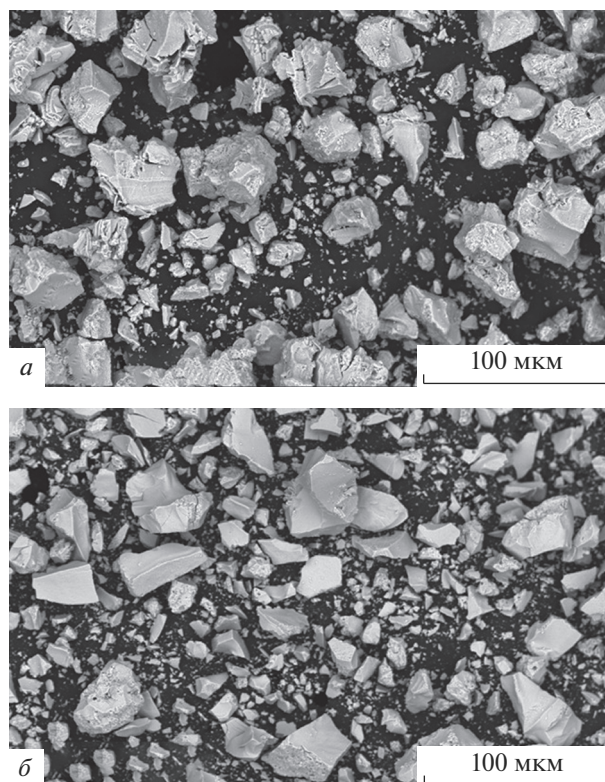


Рис. 3. Микрофотографии ксерогелей, полученных методом совместного осаждения гидроксидов (а) и с помощью микро-ВСА-ВЗП (б). Увеличение $\times 1600$.

ведение процесса осаждения в вихревом микрореакторе способствует уменьшению склонности наночастиц к агрегации за счет уменьшения времени контакта осадка с маточным раствором и предотвращения процессов оляции и оксоляции, характерных для гидроксида циркония и приводящих в дальнейшем к образованию прочных агломератов.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН при поддержке Минобрнауки России (тема № АААА-А19-119022290091-8).

Авторы выражают благодарность А.С. Коваленко за помощь в исследовании коллоидных свойств материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Barry Carter C., Grant Norton M.* Ceramic Materials. Springer. New York. 2013. 715 p.
2. *Kharissova O.V., Torres-Martinez L.M., Kharisov B.I.* Handbook of Nanomaterials and Nanocomposites for Energy and Environmental Applications. Springer. 2021. 3786 p.
3. *Жигачев А.О., Головин Ю.И., Умрихин А.В., Коренков В.В., Тюрин А.И., Родаев В.В., Дьячек Т.А.* Мир материалов и технологий. Керамические материалы на основе диоксида циркония / Под общ. ред. Ю.И. Головина. М.: Техносфера, 2018. 358 с.
4. *Карбань О.В., Хазанов Е.Н., Таранов А.В., Саламатов Е.И., Хасанов О.Л.* Особенности формирования структуры и фазового состава керамики иттрийстабилизированного диоксида циркония // Химическая физика и мезоскопия. 2017. Т. 19. № 1. С. 81–88.

5. Huang Zh., Han W., Feng Zh., Qi J., Wu D., Wei N., Tang Zh., Zhang Y., Duan J., Lu T. The Effects of Precipitants on Co-Precipitation Synthesis of Yttria-Stabilized Zirconia Nanocrystalline Powders // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2019. V. 90. Iss. 2. P. 359–368.
6. Farhikhteh S., Maghsoudipour A., Raissi B., Mozaffari B. Synthesis of high specific surface area YSZ ($ZrO_2-8Y_2O_3$) nanocrystalline powder by modified polymerized complex method // *J Sol-Gel Sci Technol.* 2008. V. 49. Iss. 1. P. 60–65.
7. Бакунов В.С., Лукин Е.С. Особенности технологии высокоплотной технической керамики. Химические методы получения исходных порошков // *Стекло и керамика.* 2008. № 2. С. 3–7.
8. Проскурина О.В., Соколова А.Н., Сироткин А.А., Абиев Р.Ш., Гусаров В.В. Роль условий осаждения гидроксидов в формировании нанокристаллического $BiFeO_3$ // *Журн. неорганической химии.* 2021. Т. 66. № 2. С. 160–167.
9. Абиев Р.Ш., Здравков А.В., Кудряшова Ю.С., Александров А.А., Кузнецов С.В., Федоров П.П. Синтез наноразмерных частиц фторида кальция в микрореакторе с интенсивно закрученными потоками // *Журн. неорганической химии.* 2021. Т. 66. № 7. С. 1–6.
10. Абиев Р.Ш. Микрореактор-смеситель со встречными закрученными потоками. Патент РФ № 2741735, Б.И. 4, 2021.
11. Абиев Р.Ш. Микрореактор-смеситель со встречными закрученными потоками. Патент РФ № 2744173, Б.И. 7, 2021.
12. Ковалько Н.Ю., Калинина М.В., Сулов Д.Н., Галибин О.В., Юкина Г.Ю., Арсентьев М.Ю., Шилова О.А. Исследование влияния биокерамических образцов на основе $t-ZrO_2$ на состояние мышечной и соединительной тканей экспериментальных животных при внутримышечном введении // *Перспективные материалы.* 2019. № 5. С. 41–49.
13. Нечипоренко А.П. Донорно-акцепторные свойства поверхности твердофазных систем. Индикаторный метод. СПб.: Лань, 2017. 284 с.
14. Сычев М.М., Минакова Т.С., Слижов Ю.Г., Шилова О.А. Кислотно-основные характеристики поверхности твердых тел и управление свойствами материалов и композитов. СПб.: Химиздат, 2016. 271 с.
15. Suchov M.M., Zakharova N.V., Mjakin S.V. Surface functional transformations in $BaTiO_3-CaSnO_3$ ceramics in the course of milling // *Ceramics International.* 2013. V. 39. № 6. P. 6821–6826.
16. Петрова Е.В. Автореферат диссертации “Физико-химические основы получения и структурно-чувствительные свойства наноразмерных оксидов р, d – металлов как прекурсоров композиционных материалов”. Казань, 2018. 40 с.
17. Федоренко Н.Ю. Автореферат диссертации “Синтез и физико-химическое исследование нанопорошков и биокерамики с различной пористой структурой в системах $ZrO_2-Y_2O_3$, $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$, $ZrO_2-Y_2O_3-Al_2O_3$ ”. Санкт-Петербург, 2020. 22 с.
18. Шишмаков А.Б., Микушина Ю.В., Корякова О.В., Валова М.С., Агеев М.А., Петров Л.А. Карбонизация порошковой целлюлозы, модифицированной диоксидами кремния и циркония // *Химия растительного сырья.* 2009. № 1. С. 49–52.
19. Юхневич Г.В. Инфракрасная спектроскопия воды. М.: Наука, 1973. 207 с.
20. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений: Пер с англ. М.: Мир., 1991. 536 с.
21. Волькенштейн М.В., Грибов Л.А., Ельшешевич М.А., Степанов Б.И. Колебания молекул. Изд. 2-е, перераб. М.: “Наука”, 1972. 700 с.
22. Горбань О.А., Синякина С.А., Горбань С.В., Даниленко И.А., Константинова Т.Е. Эволюция гидратной оболочки гидроксида системы $ZrO_2-3\% Y_2O_3-xOH_n$ в условиях высокого гидростатического давления // *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии.* 2009. Т. 7. № 4. С. 1195–1199.
23. Бахшиев Н.Г. Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий. Л.: Наука, 1972. 265 с.
24. Анциферов В.Н., Макарова Е.Н. Влияние ультразвуковой обработки и выдержки в среде этилового спирта на распределение по размерам и степень агломерации нанопорошков системы $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2-Al_2O_3$ // *Перспективные материалы.* 2015. № 1. С. 41–48.
25. Фенелонов В.Б. Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов. Новосибирск: Изд. СО РАН, 2002. 414 с.