
УДК 542.06+542.86+546.06+54.057+666.3-16+666.3-127

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ РАЗЛИЧНЫМИ МЕТОДАМИ СИНТЕЗА ИЗ ПОРОШКОВ И КСЕРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

© 2024 г. Федоренко Н. Ю.^{1,*}, Белоусова О. Л.¹, Мякин С. В.², Ершов Д. С.¹, Ефимова Л. Н.¹

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

²Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), 190013, Россия, Санкт-Петербург, Московский пр., 26
*e-mail: fedorenkonu@ya.ru

Поступила в редакцию 11.04.24

После доработки 17.05.24

Принята к публикации 9.07.24

Методами совместной кристаллизации и совместного осаждения гидроксидов синтезированы ксерогели и порошки на основе диоксида циркония, получена керамика на их основе. Проведена оценка влияния условий синтеза на физико-химические свойства полученных материалов.

Ключевые слова: диоксид циркония, совместное осаждение, совместная кристаллизация, СВЧ-обработка, керамика.

DOI: 10.31857/S0132665124040042, **EDN:** QBVIEU

ВВЕДЕНИЕ

Керамика из диоксида циркония (ZrO_2) привлекает внимание специалистов в области материаловедения уже более 50 лет. Наноуровень организации структуры существует в любом материале, но не в каждом из них он может играть определяющую роль в формировании функциональных свойств [1]. Важной задачей материаловедения является сохранение наименьшего размера зерна в материале.

Тип химической связи и особенности строения кристаллической решетки обуславливают уникальные электрические, механические, оптические и другие свойства нанокерамики из диоксида циркония, что позволяет применять ее в самых различных областях медицины, энергетики, машиностроения [2–4].

Стабилизация кубической модификации диоксида циркония оксидами иттрия, церия и другими позволяет получать керамику для газовых сенсоров [5, 6]. При высоких температурах с- ZrO_2 демонстрирует кислород-ионную проводимость, появляющуюся в результате накопления кислородных вакансий, компенсирующих при образовании твердого раствора недостаток положительного заряда катионов [7–9].

Нанокерамика из диоксида циркония обладает целым комплексом уникальных свойств, что определило широкий спектр возможных областей применения.

Снижение размера зерен керамики до 100 нм приводит к качественному изменению ее свойств.

Для получения наноструктурной керамики необходимо обеспечить получение порошков-прекурсоров с узким распределением частиц по размер. Одним из основных направлений развития керамической технологии является комплексное изучение влияния метода синтеза исходных порошков и их состава на свойства нанокерамики. Принципиально новые возможности для неорганического синтеза может открыть использование мономодового СВЧ-нагрева, основанного на распространении электромагнитного пучка от магнетрона вдоль волновода, в котором устанавливается стоячая волна. Это позволяет сфокусировать микроволновую энергию в малом объеме, в котором располагается реакционная смесь, и очень быстро инициировать химические и структурные превращения, невозможные при обычном термическом или многомодовом СВЧ-нагреве [10].

Целью данной работы являлся жидкофазный синтез порошков, получение керамики на основе диоксида циркония и изучение свойств полученных материалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза ксерогелей состава 95.5 мол. % ZrO_2 –4.5 мол. % Y_2O_3 в работе использовали методы совместной кристаллизации и совместного осаждения гидроксидов.

Для получения кристаллогидрата на основе диоксида циркония методом совместной кристаллизации (образцы СК) водные растворы азотнокислых солей циркония $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ марки «чда» и иттрия $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ марки «чда» смешивали согласно выбранному стехиометрическому соотношению и выпаривали на водяной бане [11].

Синтез ксерогелей методом совместного осаждения (образец СС) гидроксидов осуществляли из разбавленных водных растворов азотнокислых солей циркония и иттрия водным раствором аммиака NH_4OH ($pH = 9-10$) марки «чда». Полученный осадок отделяли от маточного раствора фильтрованием и затем подвергали низкотемпературной обработке при $-25^\circ C$ (24 ч) для снижения степени агломерации частиц за счет вымораживания кристаллизационной и адсорбированной воды [12]. Замороженный осадок и кристаллогидрат сушили при $110^\circ C$ (2 ч). Ксерогели СС и СК-М обжигали при $600^\circ C$ (1 ч) в муфельной печи на воздухе. Образец порошка СК-СВЧ был получен с помощью установки сверхвысоко-частотного нагрева (СВЧ) с одномодовой камерой волноводного типа, которая включает магнетрон 2.45 ГГц, циркулятор для защиты магнетрона от отраженной электромагнитной волны, рабочую камеру ($45 \times 90 \times 170$ мм), модуль согласования, датчики резонанса. СВЧ обработку ксерогеля проводили при $600^\circ C$ в течение 10 мин [13, 14].

Полученные порошки формовали сухим одноосным прессованием на гидравлическом прессе ПГР-400 в стальной пресс-форме при давлении ~ 260 МПа и спекали на корундовых подложках в печи SNOL 6.7/1300 при $1300^\circ C$ в воздушной среде с изотермической выдержкой в течение 2 ч.

Термический анализ образцов ксерогелей проводили на дериватографе Q-1000 фирмы MOM. Измерения осуществляли в платиновых тиглях в воздушной атмосфере в интервале температур $20-1000^\circ C$ со скоростью нагрева $5^\circ/\text{мин}$.

Кислотно-основные характеристики поверхности частиц полученных ксерогелей исследовали методом измерения кинетики рН суспензий [15–17], получаемых при введении их навесок массой 25–30 мг в 30 мл дистиллированной воды при перемешивании магнитной мешалкой. Измерения рН суспензии проводили с использованием рН-метра «Мультитест» ИПЛ-301 через 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60 сек и далее через каждые 30 сек в интервале времени от 1 до 5 мин и через каждые 60 сек в течение последующих 5 мин после погружения навески.

Средний размер гидродинамического диаметра (D , нм) частиц ксерогелей, полученных в работе, определяли методами динамического и электрофоретического рассеяния света с помощью анализатора NanoBrook 90 PlusZeta фирмы Brookhaven Instruments. Для проведения данного исследования были приготовлены водные суспензии концентрацией 0.1 г/л, которые затем были подвергнуты ультразвуковой обработке в УЗ-ванне (240 Вт, 40 кГц) в течение 20 мин. Относительная погрешность определения составляла 8 %.

Электронно-микроскопическое исследование (СЭМ) поверхности частиц порошков проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа Thermo Scientific Quattro и Tescan MIRA-3.

Рентгенофазовый анализ (РФА) порошков осуществляли на дифрактометре D8-Advance «Bruker» (CuK_α -излучение, $2\theta = (15–60)^\circ$, на воздухе). Расшифровку дифрактограмм проводили с использованием международной базы данных ICDD–2006, результаты анализа обрабатывали с помощью программы «WINFIT 1.2.1.» на основе Фурье-преобразования профиля рефлекса [18, 19].

Расчет открытой пористости $P_{\text{откр}}$ (%) и кажущейся плотности $\rho_{\text{каж.}}$ (г/см³) осуществляли по ГОСТ [20]:

Кажущуюся плотность $\rho_{\text{каж.}}$ в г/см³ вычисляли по формуле:

$$\rho_{\text{каж.}} = \frac{m_1}{m_3 - m_2} \cdot \rho_{\text{воды}}$$

Открытую пористость $P_{\text{откр}}$ в процентах вычисляли по формуле:

$$P_{\text{откр}} = \frac{m_3 - m_1}{m_3 - m_2} \cdot 100\%$$

В уравнениях использованы следующие обозначения: m_1 – масса сухого образца, г; m_2 – масса насыщенного образца, погруженного в жидкость, г; m_3 – масса насыщенного жидкостью образца на воздухе, г; $\rho_{\text{воды}}$ – плотность воды при температуре эксперимента в г/см³ ($\rho_{\text{воды}} = 0,9978$ г/см³).

Линейную усадку ($Y_{\text{лин.}}$, %) спеченной керамики определяли по формуле:

$$Y_{\text{лин.}} = \frac{L_0 - L_1}{L_0} \cdot 100\%,$$

где L_0 – начальное расстояние между нанесенными на отформованном образце метками, мм; L_1 – расстояние между нанесенными метками на спеченном образце, мм.

Измерение температурной зависимости электропроводности выполняли двухконтактным методом при кратковременном наложении постоянного тока и переменного с частотой 1 кГц напряжением 0.125 В [21, 22]. Для изучения

электрофизических свойств на торцевые поверхности таблетки наносили серебряные контакты, используя серебросодержащую пасту ПСН-1 (ООО "ЭЛ-МА-ПАСТЫ"), которую вжигали при температуре 600 °С. Значение сопротивления фиксировали автоматическим RLC-метром FLUKE PM6306 в интервале температур от 150 до 700 °С. Нагрев образца производили ступенчато с шагом в 50 °С с термостатированием на каждой температуре не менее 10 мин в трубчатой печи.

Удельную электропроводность (σ , См/см) определяли по формуле:

$$\sigma = \frac{1}{R \cdot \frac{S}{L}},$$

где R – сопротивление, Ом; L – толщина таблетки, см; S – площадь торцевой грани, см².

При температуре 535 °С производили испытания образца на чувствительность к присутствию в атмосфере оксидов азота. Для этого в трубчатую печь, после термостатирования образца в течение 10 мин помещали тигель с 1 г $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. При этом каждые 30 с в циклическом режиме снимали годограф импеданса в диапазоне частот от 2 МГц до 3 Гц, используя Impedancemeter Elins Z-2000 и программное обеспечение прибора и фиксируя изменение температуры вблизи образца с помощью контрольной термопары ячейки (Pt/PtRh10). После окончания реакции разложения тигель вынимали. Для выделения и исключения вклада колебаний температуры в изменение сопротивления образца перед окончанием опыта отключали питание печи и фиксировали импеданс образца в режиме охлаждения с печью. После окончания испытаний изменение сопротивления образца во времени определяли по пересечению годографа импеданса с осью Z' . Чувствительность к присутствию NO_x в атмосфере рассчитывалась исходя из максимального значения сопротивления при разложении используемой соли и сопротивления образца при той-же температуре определенного по значениям, зафиксированным в режиме охлаждения, для отделения влияния колебаний температуры.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты исследования термоллиза полученных ксерогелей и кристаллогидрата приведены на рис. 1 а, б.

Эндотермические эффекты в диапазоне температур от 113 до 125 °С свидетельствуют о протекании процесса дегидратации. Потеря массы в обоих случаях составляет 45%.

Небольшой эндотермический эффект 270 °С на кривой ДТА ксерогеля, полученного методом совместной кристаллизации (рис. 1 а), свидетельствуют о протекании процесса удаления оксидов азота.

Экзотермические эффекты при температурах 442 и 474 °С соответствуют процессу кристаллизации твердого раствора на основе ZrO_2 .

Использование методов совместной кристаллизации и соосаждения позволяет получать частицы гидратированных оксидов, поверхность которых содержит большое количество гидроксильных групп, способных участвовать в реакциях катионного или анионного обмена.

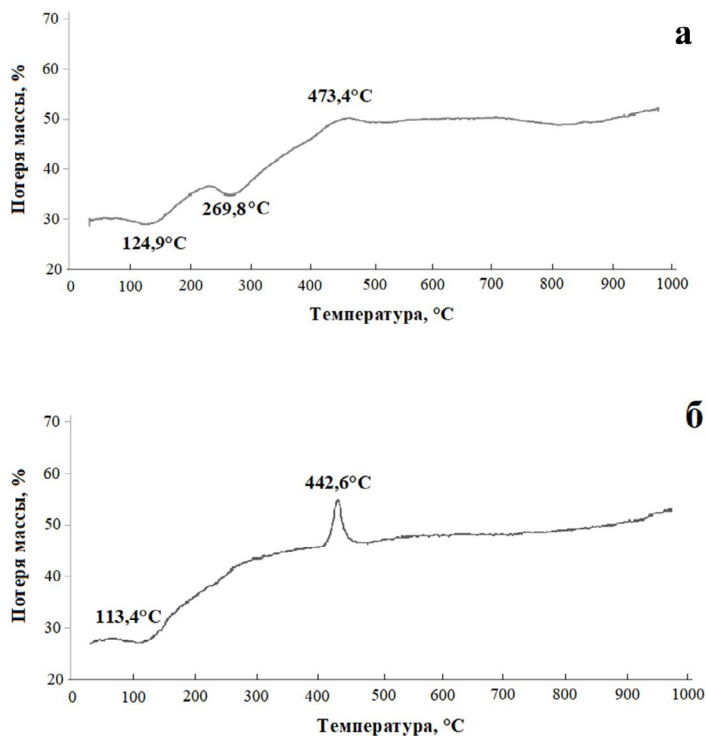


Рис. 1. Кривые ДТА ксерогелей в системах $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$, полученных методом совместной кристаллизации (а) и совместного осаждения гидроксидов (б).

Поверхность образовавшейся частицы обладает избыточной энергией, что способствует насыщению связей за счет адсорбции молекул из окружающей среды.

Результаты измерения кинетики рН водных суспензий ксерогелей показали, что для исследуемых образцов характерно заметное снижение рН в первые 10–30 сек после погружения в воду. Это указывает на присутствие на поверхности их частиц кислотных центров Льюиса (ЛКЦ), способных к быстрому взаимодействию с водой с последующим отщеплением от нее ОН-групп. В дальнейшем наблюдается плавное снижение рН, что указывает на наличие кислотных центров Бренстеда, образованных группами $\text{Zr}\text{--OH}$.

При адсорбции воды на поверхности частиц, покрытых гидроксильными группами или катионами, возможно возникновение относительно непрочных молекулярных комплексов $\text{Zr}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{OH})_y^{n+}$. Дальнейшая агрегация за счет протекания реакции конденсации приводит к образованию агломератов $[(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})\text{Zr}(\text{OH})_2\text{Zr}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{4+}$, в которых частицы связаны между собой уже силами химической связи [11, 12]. Таким образом, преобладание на поверхности ОН-групп может свидетельствовать об агрегированности частиц ксерогелей.

Электронно-микроскопическое исследование порошков, полученных обжигом и СВЧ-обработкой при 600 °C, свидетельствует о наличии во всех образцах агрегатов размером ~100 мкм и меньше.

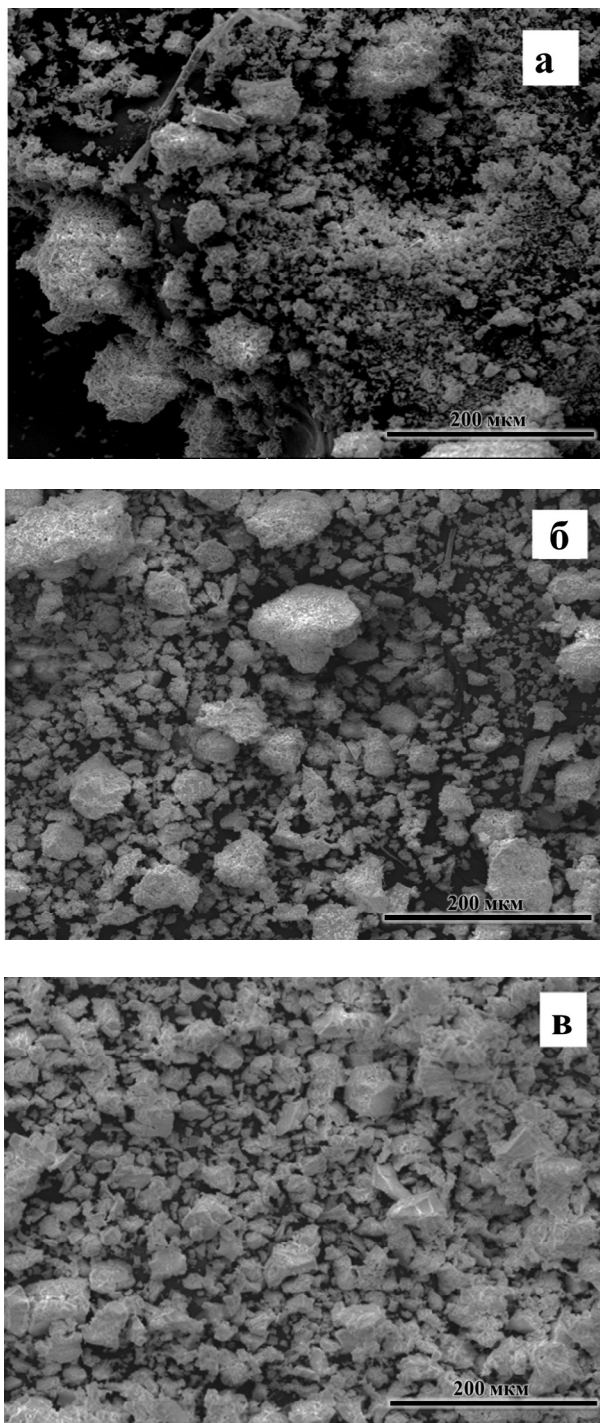


Рис. 2. Микрофотографии (СЭМ) порошков в системе $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$, полученных методом совместной кристаллизации, после обжига при 600 °С (а), после СВЧ-обработки (б) и полученного обжигом соосажденного ксерогеля при 600 °С (в).

Таблица 1. Характеристики полученных образцов спеченной керамики

Состав	Фазовый состав	$\rho_{\text{каж.}} (\pm 3\%), \text{ г/см}^3$	$P_{\text{откр}} (\pm 3\%), \%$	$Y_{\text{лин}} (\pm 3\%), \%$
СС	$c\text{-ZrO}_2$	5.25	13	20
СК-М	$c\text{-ZrO}_2, m\text{-ZrO}_2$	4.12	26	11
СК-СВЧ	$c\text{-ZrO}_2, m\text{-ZrO}_2$	2.97	36	1

Порошки, полученные обжигом кристаллогидратов (рис. 2 а), характеризуются широким распределением частиц по размерам с угловатой осколочной формой. Отдельные частицы достигают размеров ~ 200 нм и, вероятно, являются агрегатами, плохо поддающимися разрушению. При кристаллизации из растворов наряду с зарождением и последующим ростом кристаллов протекает их агрегация и агломерация [11]. Образование таких агломератов за счет формирования мостиков Zr-O-Zr в порошках после обжига затрудняет диффузию частиц в процессе спекания в поровое пространство, что способствует увеличению пористости спеченной керамики.

Частицы порошка, полученные СВЧ-обработкой имеют более правильную форму без острых углов и сколов (рис. 2 б). Средний размер частиц и агломератов составляет 150 мкм. Применение СВЧ-обработки позволяет значительно сократить время проведения обжига до 10 мин при том, что продолжительность традиционного обжига в муфельной печи составляет 1 ч.

Порошок, полученный обжигом соосажденного ксерогеля (рис. 2 в), характеризуется низким распределением частиц правильной формы по размерам. Средний размер частиц не превышает 100 мкм, что является результатом предварительной заморозки, способствующей уменьшению размера агломератов [12].

Значения линейной усадки, кажущейся плотности и открытой пористости полученной керамики, а также ее фазовый состав, представлены в табл. 1.

Наименьшей открытой пористостью обладает образец керамики, полученной из соосажденных порошков. Керамика на основе системы $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, полученная при помощи СВЧ-обжига кристаллогидрата и последующего спекания порошка, имеет низкую кажущуюся плотность (2.97 г/см^3) и, соответственно, высокую открытую пористость (36 %).

Методом рентгенофазового анализа установлено, что образец керамики, полученный спеканием соосажденных порошков, представляет собой кубический твердый раствор диоксида циркония. Керамика же, полученная из кристаллогидратов, содержит помимо кубической моноклинную фазу. Таким образом, для изучения температурной зависимости электропроводности был выбран образец керамики серии СС.

На рис. 3 приведены результаты исследования чувствительности образца на основе системы $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, полученного из порошка, синтезированного методом совместного осаждения, к присутствию в атмосфере оксидов азота, выделяющихся при термическом разложении навески $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Образец обладает высоким значением электропроводности – $\sigma_{545} = 3.8 \cdot 10^{-4} \text{ См/см}$. При выделении оксидов азота в процессе нагрева наблюдается резкое изменение электропроводности исследуемого образца, что свидетельствует о перспективности его применения в газочувствительных сенсорах.

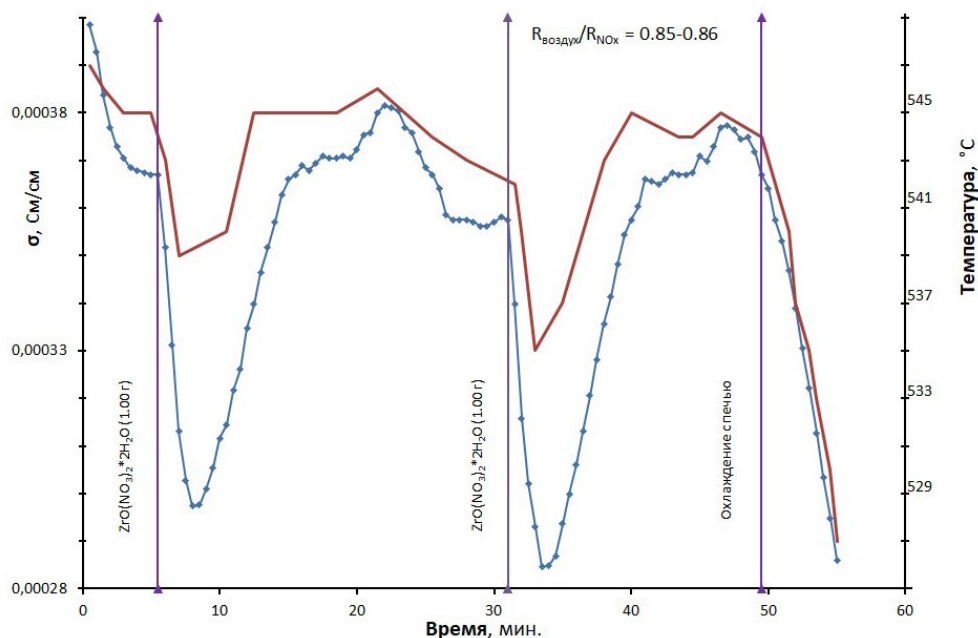


Рис. 3. Изменение удельной электропроводности керамики на основе $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$, полученного из соосаженных порошков, в присутствии оксидов азота, выделяющихся при термическом разложении $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Жидкофазные методы синтеза позволяют получать частицы гидратированных оксидов, поверхность которых содержит большое количество гидроксильных групп и обладает избыточной энергией. СВЧ-излучение способствует интенсификации удаления влаги, тем самым разрыхляя структуру кристаллогидрата, полученного методом совместной кристаллизации и способствуя уменьшению размеров частиц и частичному разрушению крупных агрегатов. Керамика на основе системы $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$, полученная при помощи СВЧ-обжига кристаллогидрата и последующего спекания порошка, характеризуется высокой открытой пористостью (36 %).

Полученные материалы перспективны для применения в газочувствительных сенсорах, в частности в системах контроля содержания оксидов азота в выхлопных газах автомобильного транспорта и газовых смесей, образующихся в различных высокотемпературных промышленных процессах.

Работа выполнена в рамках темы НИР НИЦ КИ 1023033000122-7-1.4.3 «Физико-химические основы неорганического синтеза микро- и наноструктурированных неорганических, органо-неорганических и керамических материалов и покрытий для био-, энерго- и ресурсосберегающих технологий».

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Поздняков В.А. Об обобщенных структурно-масштабных состояниях материалов с ультрадисперсной структурой // Кристаллография. 2003. Т. 48. № 4. С. 753–757.
2. Лукин Е.С., Макаров Н.А., Козлов А.И., Попова Н.А., Кутейникова А.Л., Ануфриева Е.В., Вартанян М.А., Козлов И.А., Сафина М.Н., Нагаюк И.И., Горелик Е.И., Сабурова И.Н., Муравьев Э.Н. Современная оксидная керамика и области ее применения // Конструкции из композиционных материалов. 2007. № 1. С. 3–13.
3. Андриевский Р.А. Наноматериалы: концепция и современные проблемы // Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева). 2002. Т. XLVI. № 5. С. 50–56.
4. Бакунов В.С., Лукин Е.С. Особенности технологии высокоплотной технической керамики. Химические методы получения исходных порошков // Стекло и керамика. 2008. № 2. С. 3–7.
5. Miura N., Sato T., Anggraini S.A., Ikeda H., Zhuikyov S. A review of mixed-potential type zirconia-based gas sensors // Ionics. 2014. Vol. 20. Iss. 7. P. 901–925.
6. Толкачева А.С., Павлова И.А. Технология керамики для материалов электронной промышленности. Ч. 1. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2019. 124 с.
7. 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.
8. Заводинский В.Г. О механизме ионной проводимости в стабилизированном кубическом диоксиде циркония // Физика твердого тела. 2004. Т. 46. Вып. 3. С. 441–445.
9. Fray D., Varga Á., Mounsey S. Fuel Cells [Электронный ресурс] // University of Cambridge — Режим доступа: <https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/fuel-cells/printall.php>.
10. Третьяков Ю.Д. Развитие неорганической химии как фундаментальной основы создания новых поколений функциональных материалов // Успехи химии. 2004. 73. 9. 899–916.
11. Линников О.Д. Механизм формирования кристаллического осадка при спонтанной кристаллизации солей из пересыщенных водных растворов [Электронный ресурс] // Институт химии твердого тела УрО РАН — Режим доступа: <http://www.ihim.uran.ru/files/info/2015/2014-62.pdf>.
12. Fedorenko N.Yu., Mjakin S.V., Khamova T.V., Kalinina M.V., Shilova O.A. Relationship Among the Composition, Synthesis Conditions, and Surface Acid-Basic Properties of Xerogel Particles Based on Zirconium Dioxide // Ceramics International. 2022. Vol. 48. Iss. 5. Pp. 6245–6249.
13. Кескинова М.В., Верзунов П.П., Туркин И.А., Сычев М.М. Активация $Zr_{0.95-x}Y_{0.05}O_2:Eu^{3+}_x$ термообработкой в электромагнитном поле микроволнового диапазона // Физика и химия стекла. 2019. Т. 45. № 6 С. 528–535.
14. Кескинова М.В., Константинова Д.А., Мякин С.В., Федоренко Н.Ю., Сычев М.М. Сравнительное исследование люминофоров в системе $ZrO_2-Y_2O_3-Eu_2O_3$, полученных методами мокрого смешения и совместного осаждения с последующей СВЧ-обработкой // Физика и химия стекла. 2020. Т. 47. № 1. С. 93–99.
15. Иконникова К.В., Иконникова Л.Ф., Минакова Т.С., Саркисов Ю.С. Теория и практика рН-метрического определения кислотно-основных свойств поверхности твердых тел. Томск: Изд-во Томского политехнического университета. 2011. 85 с.
16. Нечипоренко А.П. Донорно-акцепторные свойства поверхности твердофазных систем. Индикаторный метод. СПб: Лань. 2017. 284 с.
17. Сычев М.М., Минакова Т.С., Слизов Ю.Г., Шилова О.А. Кислотно-основные характеристики поверхности твердых тел и управление свойствами материалов и композитов. СПб: Химиздат. 2016. 271 с.

18. *Krumm S.* An interactive Windows program for profile fitting and size/strain analysis // Materials Science Forum. 1996. Vol. 228–231. P. 183 – 188.
19. *Уманский Я.С., Скаков Ю.А., Иванов А.Н., Расторгуев Л.Н.* Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. М.: Металлургия, 1982. 632 с.
20. ГОСТ 2409–2014. Огнеупоры. Метод определения кажущейся плотности, открытой и общей пористости, водопоглощения. М.: Стандартиформ, 2014. 10 с.
21. *Ершов Д.С., Беспрозванных Н.В., Синельщикова О.Ю.* Синтез, фотокаталитические и электрофизические свойства керамических материалов в системе $\text{PbO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$ // Журнал неорганической химии. 2022. Т. 67. № 1. С. 118–126.
22. *Besprozvannykh N.V., Sinel'shchikova O. Yu., Morozov N.A., Kuchaeva S.K., Galankina O.L.* Combustion synthesis and electrophysical properties of hollandites of the system $\text{K}_2\text{O}-\text{MeO}-\text{TiO}_2$ (Me = Mg, Ni, Cu) // Ceramics International. 2022. Vol. 48. Iss. 17. P. 24283–24289.