

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСИГИДРОКСИДА ИТТРИЯ, ПОЛУЧЕННОГО ПРИ pH, БЛИЗКОМ К ТОЧКЕ НУЛЕВОГО ЗАРЯДА

В.В. Авдин[✉], М.В. Мироненко, Д.А. Жеребцов, Д.А. Учаев, Г.П. Вяткин
Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия
[✉] avdinvv@susu.ru

Аннотация. Золь-гель синтез оксигидроксидов металлов привлекает простотой и возможностью вести процесс в мягких условиях, однако воспроизводимость результатов и масштабируемость методик часто ограничены из-за высокой чувствительности к параметрам получения. Среди них основным является конечное значение pH, определяющее заряд поверхности формирующихся частиц и механизмы структурообразования. Для оксигидроксида иттрия $Y(OH)_x(H_2O)_k$, служащего прекурсором оксида иттрия (Y_2O_3), который находит применение в катализе, керамике, люминесцентных и сенсорных материалах, интерес представляет синтез вблизи $pH_{\text{тнз}}$. В этом состоянии поверхность частиц формально не заряжена, что повышает их реакционную способность и делает систему наиболее чувствительной к внешним воздействиям. Кроме того, оксид иттрия, формируемый при термоллизе исходного оксигидроксида, в значительной степени наследует морфологию и дисперсность своего прекурсора (с учётом неизбежных изменений, связанных с потерей воды), что важно учитывать при направленном регулировании свойств конечного продукта ещё на стадии синтеза оксигидроксида.

В работе золь-гель методом из разбавленного раствора нитрата иттрия (0,01 М) получены образцы оксигидроксида иттрия при варьировании pH синтеза вблизи $pH_{\text{тнз}}$, значение которой составило 9,08. Комплексом методов (РФА, СЭМ, ПЭМ, синхронный термический анализ с масс-спектрометрией) установлено, что образцы, синтезированные при $pH_{\text{тнз}}$, характеризуются минимальными размерами областей когерентного рассеяния после прокаливания ($\approx 175 \text{ \AA}$), соотношением сферических и пластинчатых частиц, близким к 1:1, а также максимальной долей связанной воды и минимальным содержанием примесей. Таким образом, проведение синтеза при pH, равном $pH_{\text{тнз}}$ обеспечивает формирование оксигидроксида иттрия с особыми структурно-морфологическими характеристиками, повышенной чувствительностью к другим параметрам процесса и может служить удобной модельной системой для углублённого изучения механизмов структурообразования данного материала, в том числе при внешних воздействиях, а также для получения оксида иттрия с воспроизводимыми свойствами.

Ключевые слова: оксигидроксид иттрия, точка нулевого заряда, золь-гель синтез, физико-химические свойства, рентгенофазовый анализ, электронная микроскопия, термический анализ, структурообразование

Благодарности. Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 24-13-20018), <https://rscf.ru/project/24-13-20018/>.

Для цитирования: Физико-химические свойства оксигидроксида иттрия, полученного при pH, близком к точке нулевого заряда / В.В. Авдин, М.В. Мироненко, Д.А. Жеребцов и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2026. Т. 18, № 3. С. 159–169. DOI: 10.14529/chem260306

PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF YTTRIUM OXYHYDROXIDE OBTAINED AT pH CLOSE TO THE POINT OF ZERO CHARGE

V.V. Avdin[✉], M.V. Mironenko, D.A. Zhrebtsov, D.A. Uchaev, G.P. Vyatkin

South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

[✉] avdinvv@susu.ru

Abstract. Sol-gel synthesis of metal oxyhydroxides is attractive for its simplicity and the ability to be carried out under mild conditions. However, the reproducibility of results and the scalability of the methods are often limited by their high sensitivity to synthesis parameters. Among them, the final pH value is the main factor, determining the surface charge of the forming particles and the mechanisms of structure formation. For yttrium oxyhydroxide $\text{YO}_x(\text{OH})_y(\text{H}_2\text{O})_k$, which serves as a precursor to yttrium oxide (Y_2O_3) used in catalysis, ceramics, luminescent and sensor materials, synthesis near the point of zero charge (pH_{pzc}) is of particular interest. In this state, the particle surface is formally uncharged, which increases its reactivity and makes the system most sensitive to external influences. Moreover, yttrium oxide formed during original oxyhydroxide thermolysis largely inherits the morphology and dispersity of the original precursor (taking into account inevitable changes associated with water loss), which is important to consider for targeted regulation of the final product properties already at the stage of oxyhydroxide synthesis.

In this work, yttrium oxyhydroxide samples were obtained by the sol-gel method from a dilute yttrium nitrate solution (0.01 M) with varying synthesis pH near the pH_{pzc} , which was found to be 9.08. Using a set of methods (XRD, SEM, TEM, simultaneous thermal analysis with mass spectrometry), it was established that samples synthesized at pH_{pzc} are characterized by minimum coherent scattering region (CSR) sizes after calcination (≈ 175 Å), a ratio of spherical to plate-like particles close to 1:1, as well as the maximum amount of structurally bound water and minimal impurity content. Thus, carrying out the synthesis at a pH equal to the pH_{pzc} ensures the formation of yttrium oxyhydroxide with specific structural and morphological characteristics and enhanced sensitivity to other process parameters, and can serve as a convenient model system for in-depth study of the structure formation mechanisms of this material, including under external influences, as well as for obtaining yttrium oxide with reproducible properties.

Keywords: yttrium oxyhydroxide, point of zero charge, sol-gel synthesis, physicochemical properties, X-ray diffraction, electron microscopy, thermal analysis, structure formation

Acknowledgments: This work was financially supported by the Russian Science Foundation (grant no. 24-13-20018), <https://rscf.ru/en/project/24-13-20018/>.

For citation: Avdin V.V., Mironenko M.V., Zhrebtsov D.A., Uchaev D.A., Vyatkin G.P. Physicochemical properties of yttrium oxyhydroxide obtained at pH close to the point of zero charge. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2026;18(3):159–169. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem260306

Введение

Оксигидроксид иттрия $\text{YO}_x(\text{OH})_y(\text{H}_2\text{O})_k$ служит прекурсором для получения оксида иттрия (Y_2O_3), причём свойства прекурсора в значительной степени наследуются конечным продуктом [1, 2]. Оксид иттрия находит применение в различных областях. Наиболее значимым с практической точки зрения является использование Y_2O_3 в качестве стабилизатора кубической фазы диоксида циркония (YSZ) – материала, используемого для твердооксидных топливных элементов [3, 4], газовых сенсоров [5] и термобарьерных покрытий [6]. Кроме того, развиваются направления, связанные с люминесцентными свойствами иттриевой матрицы, легированной ионами РЗЭ [7–9], а также с применением Y_2O_3 в гетерогенном катализе – в качестве носителя активных металлов, промотора или компонента фотокаталитических систем [10–12]. В сенсорике оксид иттрия используется главным образом в составе композитных материалов для электрохимического детектирования биомаркеров и газов [13–16]. Управление функциональными характеристиками перечисленных материалов напрямую связано с условиями синтеза оксигидроксидного прекурсора, что определяет необходимость детального изучения механизмов структурообразования оксигидроксида иттрия.

Одним из наиболее распространённых способов синтеза данных соединений является золь-гель метод, реализующийся путём основного гидролиза водного раствора соли металла. Форма, размер и дефектность образующихся частиц определяются множеством факторов, таких как концентрации прекурсоров, температура, скорость введения гидролитического агента и его природа, а также наличие внешних воздействий, например, ультразвуковое или электромагнитное излучение [17]. Поскольку золь-гель процесс протекает по механизму гетерогенного гидролиза, существенно значение имеет рН синтеза. Если значение данного показателя ниже рН точки нулевого заряда ($pH_{\text{тнз}}$), поверхность возникающих зародышей заряжена положительно, а потенциалопределяющими ионами являются ионы металла – основы оксигидроксидной матрицы. При рН выше $pH_{\text{тнз}}$ поверхность частиц перезаряжается и потенциалопределяющими становятся ионы OH^- . Заряд поверхности влияет на способность частиц к росту и агрегации, а также к захвату примесных противоионов [18, 19]. При равенстве рН синтеза $pH_{\text{тнз}}$ поверхность формально не заряжена, что способствует процессам роста зародышей и агрегации, а при низких концентрациях исходных растворов – процессам пептизации, особенно мелких частиц и дефектных участков более крупных образований, что приводит к перераспределению материала и в целом к повышению кристалличности образцов [18–20].

Оксигидроксиды РЗЭ и иттрия отличаются от других металлоксидных материалов тем, что $pH_{\text{тнз}}$ образцов различен не только у свежеполученных, состаренных и высушенных образцов, но и у образцов, синтезированных в разных условиях. При этом диапазон разброса значений $pH_{\text{тнз}}$ может составлять более 1 ед. рН [21]. В настоящей работе интервал рН синтеза образцов выбран на основании данных работ [22, 23], согласно которым $pH_{\text{тнз}}$ оксигидроксида иттрия имеет значение 9,0...9,5 ед. рН. Образцы оксигидроксида иттрия получены путём введения водного аммиака в растворы нитрата иттрия с использованием низких значений концентраций реагентов.

Методами синхронного термического анализа (ТГ–ДСК) проанализировано термическое поведение синтезированных образцов, методом рентгенофазового анализа (РФА) определены размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) воздушно-сухих оксигидроксидов и прокалённых до 1000°C оксидов иттрия. При помощи сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (СЭМ ВР и ПЭМ ВР) выявлены морфологические особенности кристаллитов оксидов иттрия, сформированных в разных условиях.

Экспериментальная часть

Реагенты

В качестве исходной соли для приготовления раствора $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ использовали гексагидрат нитрата иттрия(III) $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ квалификации «ХЧ» (АО «Химреактивснаб»). Точную концентрацию приготовленного раствора (0,2458 М) определили комплексометрическим титрованием трилоном Б с индикатором ксиленоловым оранжевым по пяти параллелям. Для синтеза приготавливали 50 мл 0,01 М раствора $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$, отбирая концентрированный раствор пипеткой с точностью 0,01 мл в мерную колбу на 50 мл.

Серию образцов получали при постепенном росте рН синтеза. Объём раствора аммиака оставался фиксированным и равным 110 мл, а концентрация для каждого следующего рН синтеза увеличивалась в диапазоне 0,015–0,022 М с шагом около 0,77 мМ. Раствор аммиака готовили из концентрированного раствора (25 %, ХЧ, ООО «НеваРеактив») с учётом его плотности. Корректировку и установление точной концентрации рабочего раствора гидролитического агента проводили по данным объёмного титрования стандартным 0,1 н раствором HCl с индикатором метиловым оранжевым.

Использовали дистиллированную воду и реактивы без предварительной очистки.

Аналитические инструменты и методы

Навески брали на весах Sartorius серии CPA, 5 знак точности (0,01 мг).

рН определяли с помощью рН-метра рН-150МИ (ИТ), оснащенного комбинированным стеклянным электродом ЭСК-10603 и термодатчиком ТДЛ-1000-06. Перед каждым синтезом рН-метр калибровали буферными растворами с рН 4,01 и 9,18, приготовленными из стандарт-титров 2-го разряда производства ООО «Экротех» (Россия) по ТУ 2642-072-56278322-2009, соответствующих ГОСТ 8.135-2004.

Равномерную подачу гидролитического агента обеспечивали при помощи перистальтического насоса «Cole Parmer MasterFlex Console Drive 7520 40 Peristaltic Pump» со шлангом «Masterflex 06404 13 Norprene Mfg by Saint Gobain».

Центрифугирование осуществляли с помощью центрифуги K241 Centurion Scientific.

Реактором для синтеза служил кварцевый стакан (200 мл, ГОСТ 19908-90: $D = 56 \pm 3,0$, $H = 110 \pm 3,0$, толщина стенки $s = 1 \pm 0,4$ мм), помещаемый на магнитную мешалку BIOSAN MSH-300 внутрь светоизолированного короба, оснащенного двумя вентиляторами (на выдув и на вдув), термометром для контроля температуры и отверстиями для шланга и проводов. Стакан герметично закрывали крышкой со вставленным в неё шлангом для подачи гидролитического агента и отверстием для выхода воздуха диаметром около 1 мм.

Гидролитический агент помещали в мерный цилиндр (250 мл) для контроля скорости подачи раствора. Цилиндр герметично закрывали резиновой пробкой с двумя отверстиями для шланга и поступления воздуха (около 1 мм).

Высушивание образцов осуществляли в вакуумном сушильном шкафу STEGLER VAC-24.

Электронно-микроскопические исследования выполнили на сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения (СЭМ ВР) Jeol JSM 7001F с ускоряющим напряжением 20 кВ и на просвечивающем электронном микроскопе высокого разрешения (ПЭМ ВР) Jeol JEM-2100 с ускоряющим напряжением 160 кВ. Электронную дифракцию осуществляли при длине дифракционной камеры (CL, camera length) 200...400 мм. Образцы перед исследованием прокалывали при температуре 1000 °С, затем диспергировали в этаноле при помощи ультразвука в течение 1,5 ч при линейном нагревании в течение всего времени до 80 °С.

Термическое поведение исследовали методами термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) при скорости нагрева 10 К/мин в диапазоне комн. – 1000 °С в атмосфере аргона (50 мл/мин), при предварительном трёхкратном вакуумировании (до 1 мбара) в печи термоанализатора с последующим заполнением пространства печи сухим аргоном. Использовали синхронный термический анализатор Netzsch STA 449 F3 «Jupiter». Для ряда образцов синхронно с кривыми ТГ и ДСК записали масс-спектры в режиме мониторинга масс: 18, 30 и 44 Да, соответствующих воде, NO (продукту разложения примесных нитрат-ионов) и CO₂ (продукту разложения примесных гидрокарбонат-/карбонат-ионов) на квадрупольном масс-спектрометре QMS 403C Aëolos. Предварительно в режиме сканирования определили, что кроме указанных веществ других газообразных продуктов не обнаруживается. Образцы помещали в корундовые микроиглы (85 мкл), закрываемые крышечкой с газообменным отверстием. Кривую дифференциальной термогравиметрии (ДТГ) получили численным дифференцированием кривой ТГ в программе Netzsch Proteus V. 8.0.3. Для достоверного определения различий в термическом поведении образцов, полученных при различных рН для каждого из них термоаналитические кривые записали по 3 раза, затем усреднили.

Рентгенофазовый анализ (РФА) выполнили для порошков термически не обработанных и для прокалённых до температуры 1000 °С. Исследования проводили на дифрактометре Rigaku Ultima IV с излучением CuK α (1,5405952 Å) в диапазоне 5–90° по 2 θ со скоростью сканирования 5 °/мин (шаг – 0,02°) при ускоряющем напряжении 40 кВ и анодном токе 30 мА. По данным РФА при помощи уравнения Шеррера вычислили размеры областей когерентного рассеяния рентгеновских лучей (ОКР). На основе базы данных ICDD-COD-Inorg Rev218120 2019.09.10 идентифицировали фазу кубического оксида иттрия для прокалённых образцов. Для анализа дифрактограмм оксигидроксидных образцов использовали программу PDXL 2 (версия 2.8.4.0, Rigaku Corp.), с помощью которой проводили базовые линии и строили аппроксимации главного рефлекса (ок. 28,5°) функцией псевдо-Фойгта.

Исследования методами ТГ–ДСК, РФА, СЭМ ВР и ПЭМ ВР провели на оборудовании научно-образовательного центра «Нанотехнологии» Южно-Уральского государственного университета. Синхронный термический и масс-спектрометрический анализ ТГ–ДСК–МС выполнили на оборудовании кафедры строительных материалов и изделий Южно-Уральского государственного университета.

Синтез образцов оксигидроксида иттрия

50 мл раствора нитрата иттрия помещали в реактор, находящийся на магнитной мешалке, и вводили в течение часа 110 мл раствора аммиака. Скорость перемешивания во всех синтезах со-

ставляла 550 мин^{-1} . Гидролитический агент подавали в реактор при помощи насоса. Всю установку размещали в термостате, поддерживающем температуру $25 \pm 2 \text{ }^{\circ}\text{C}$. После введения всего объема гидролитического агента маточный раствор помещали в герметичную пластиковую ёмкость и выдерживали в темноте 24 ч (с точностью до минуты). Затем образец отделяли от маточного раствора на центрифуге и пять раз отмывали от противоионов дистиллированной водой при помощи встряхивания и центрифугирования (7500 мин^{-1}), отделяя фугат декантацией. Первые три промывки длились по 20 минут, последние две – по 10 минут. После промывки осадок высушивали при комнатной температуре до воздушно-сухого состояния в течение 7 сут, а затем выдерживали не менее 4 сут в вакуумном сушильном шкафу при $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ и разрежении около 10^{-2} Па .

Результаты и обсуждение

Определение $\text{pH}_{\text{тнз}}$

Как известно из литературных источников [18, 20, 21], на поверхности оксигидроксидных материалов находятся группы OH^- и $\text{O}^=$, которые при $\text{pH} < \text{pH}_{\text{тнз}}$ могут приобретать положительный заряд, образуя связь с ионами водорода (схема 1а), а при $\text{pH} > \text{pH}_{\text{тнз}}$ – отрицательный заряд, взаимодействуя с ионами OH^- (схема 1б):

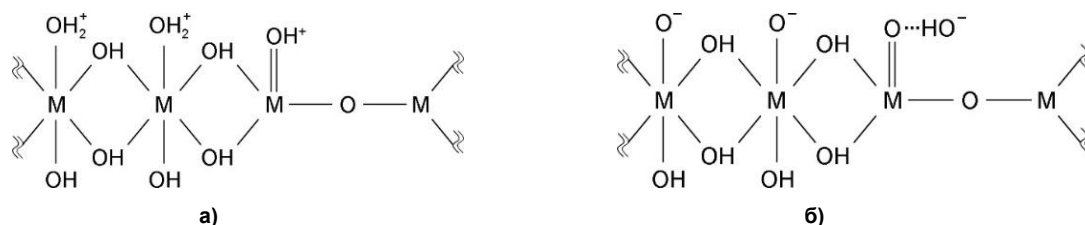


Схема 1. Взаимодействие поверхностных групп $\text{O}^=$ и OH^- с ионами: а) H^+ ; б) OH^-

На схеме 1 символ «М» – матрицеобразующий металл, имеющий валентность (III), его связи с мостиковыми OH -группами имеют кратность около 0,5 и равноценны по длине и энергии [17], поэтому обозначены сплошной линией.

Показатель $\text{pH}_{\text{тнз}}$ связан с гидроксильностью поверхности и способностью поверхностных групп приобретать отрицательный заряд. Последнее в основном определяется природой матрицеобразующего металла, то есть тем, насколько сильно металл удерживает ион водорода с ростом pH. Второй по значимости фактор – влияние примесей, особенно окклюзированных ионов, которые электростатически взаимодействуют с матрицеобразующими металлами. Анионные примеси снижают возможность приобретения отрицательного заряда поверхностными группами, то есть увеличивают $\text{pH}_{\text{тнз}}$. Катионные примеси действуют противоположным образом. Металлооксиды на основе РЗЭ и иттрия имеют слоистую структуру, где между слоями располагаются примесные анионы – противоионы исходной соли, ионы OH^- и CO_3^{2-} [24–26], которые увеличивают $\text{pH}_{\text{тнз}}$. По окклюзированным катионам в литературе данных найти не удалось. По нашим собственным оценкам (методом рентгенофлуоресцентного анализа) их не более 0,1 % масс. Гидроксильность поверхности зависит от структуры оксигидроксида, наличия дефектных участков, морфологии частиц. Данные характеристики определяют состав поверхностных групп (OH^- и $\text{O}^=$), их количество и расположение. Последнее влияет на $\text{pH}_{\text{тнз}}$ из-за того, что между близко расположенными OH -группами могут возникать водородные связи, что тоже влияет на способность их взаимодействовать с ионами H^+ и OH^- . После длительного созревания и высушивания (особенно при повышенных температурах) протекают процессы оксоляции, приводящие к изменению всех вышеуказанных факторов, что изменяет $\text{pH}_{\text{тнз}}$ иногда на несколько ед. pH [17, 20].

Из большого разнообразия металлоксидных материалов, применяемых в различных целях, оксигидроксиды иттрия и РЗЭ особенно чувствительны к условиям получения. Их структурные характеристики, морфология частиц, количество примесей и другие физико-химические свойства варьируются в значительных интервалах при изменении параметров синтеза, поэтому значения $\text{pH}_{\text{тнз}}$ также могут изменяться в большом интервале.

Таким образом, при исследовании влияния каких-либо воздействий на процессы структурообразования оксигидроксида иттрия и РЗЭ необходимо определить какой $\text{pH}_{\text{тнз}}$ соответствует конкретным условиям синтеза. При переходе системы через $\text{pH}_{\text{тнз}}$ происходит изменение не толь-

ко типа потенциалоопределяющих ионов, но и других физико-химических характеристик, так как полимеризация неорганической матрицы протекает с участием мономеров с другим зарядом и иной гидратной оболочкой. В упрощённом виде мономеры при $pH < pH_{TH3}$ можно представить как $[M(OH)_2(H_2O)_k]^+$, при $pH > pH_{TH3}$ как $[M(OH)_4(H_2O)_k]^-$, где M – трёхвалентный металл [18, 21]. Следовательно, количество гидролитического агента, добавленного в реакционную смесь, будет нелинейно влиять на pH и по изменению профиля кривой $pH = f(C)$, где C – концентрация гидролитического агента можно определить pH_{TH3} .

На рис. 1 представлена зависимость $pH = f(C)$ для оксигидроксида иттрия, условия синтеза которого приведены в экспериментальной части. Для обеспечения достоверности в каждом значении концентрации гидролитического агента проводилось три параллельных синтеза с измерением конечного значения pH. Расхождение значений отдельных измерений от среднего для каждого значения pH синтеза не превышало 0,01 ед. pH, что соответствует инструментальной погрешности используемого pH-метра.

Полученная экспериментальная кривая имеет сложную форму с тремя участками: 1) восходящим (4 экспериментальные точки), 2) областью плато (6 экспериментальных точек) и 3) восходящим (6 экспериментальных точек). Подобная форма может быть интерпретирована по аналогии с кривой кислотно-основного титрования полифункционального соединения.

Для количественного определения pH_{TH3} применён метод, основанный на раздельной линейной аппроксимации трёх участков кривой. Каждая точка графика является усреднением трёх экспериментальных значений параллельных синтезов. Уравнения линейной регрессии для трёх участков имеют следующий вид: 1) $pH = 92,976C + 7,4269$, $R^2 = 0,9813$; 2) $pH = 21,756C + 8,6781$, $R^2 = 0,9550$; 3) $pH = 49,679C + 8,1800$, $R^2 = 0,9939$. Положение $pH_{TH3} = 9,08$ определили графически как ординату середины отрезка, ограниченного точками пересечения линий трендов участков первого со вторым и второго с третьим.

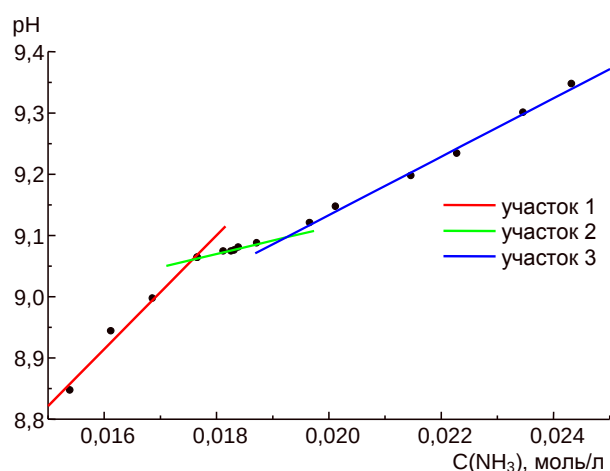


Рис. 1. Изменение pH реакционной смеси с ростом концентрации аммиака

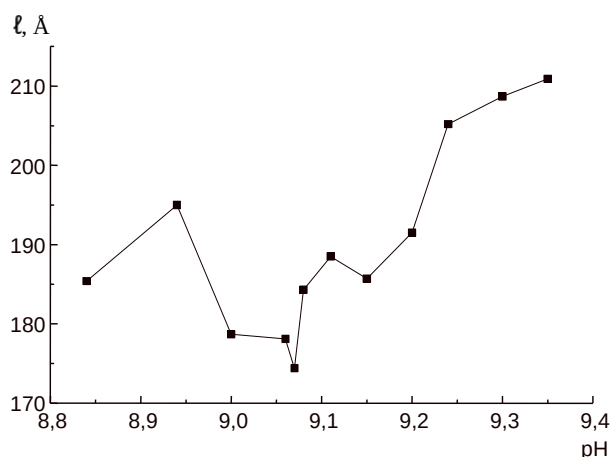


Рис. 2. Изменение размеров ОКР образцов, прокалённых при 1000 °С, с ростом pH синтеза

Размеры ОКР для термически необработанных образцов не показали какой-либо закономерной зависимости от pH синтеза, но для образцов, прокалённых до 1000 °С, при pH_{TH3} наблюдается минимум (рис. 2). Размеры ОКР вычисляли по уравнению Шеррера для главного рефлекса, который меняется в диапазоне $28,881...29,022^\circ$ по 2Θ для непрокалённых и в диапазоне $28,859...28,970^\circ$ по 2Θ для прокалённых образцов. После прокаливании разброс положений главного рефлекса уменьшается с $0,141$ до $0,111^\circ$. На рис. 3 представлены дифрактограммы образцов, синтезированных при минимальном значении pH из исследованного диапазона (8,84 ед. pH), при pH, равном pH_{TH3} (9,08 ед. pH), и при максимальном значении pH из исследованных (9,35 ед. pH). Площадь под главным рефлексом на дифрактограммах имеет максимум при pH_{TH3} у непрокалённых образцов и минимум – у прокалённых (рис. 4).

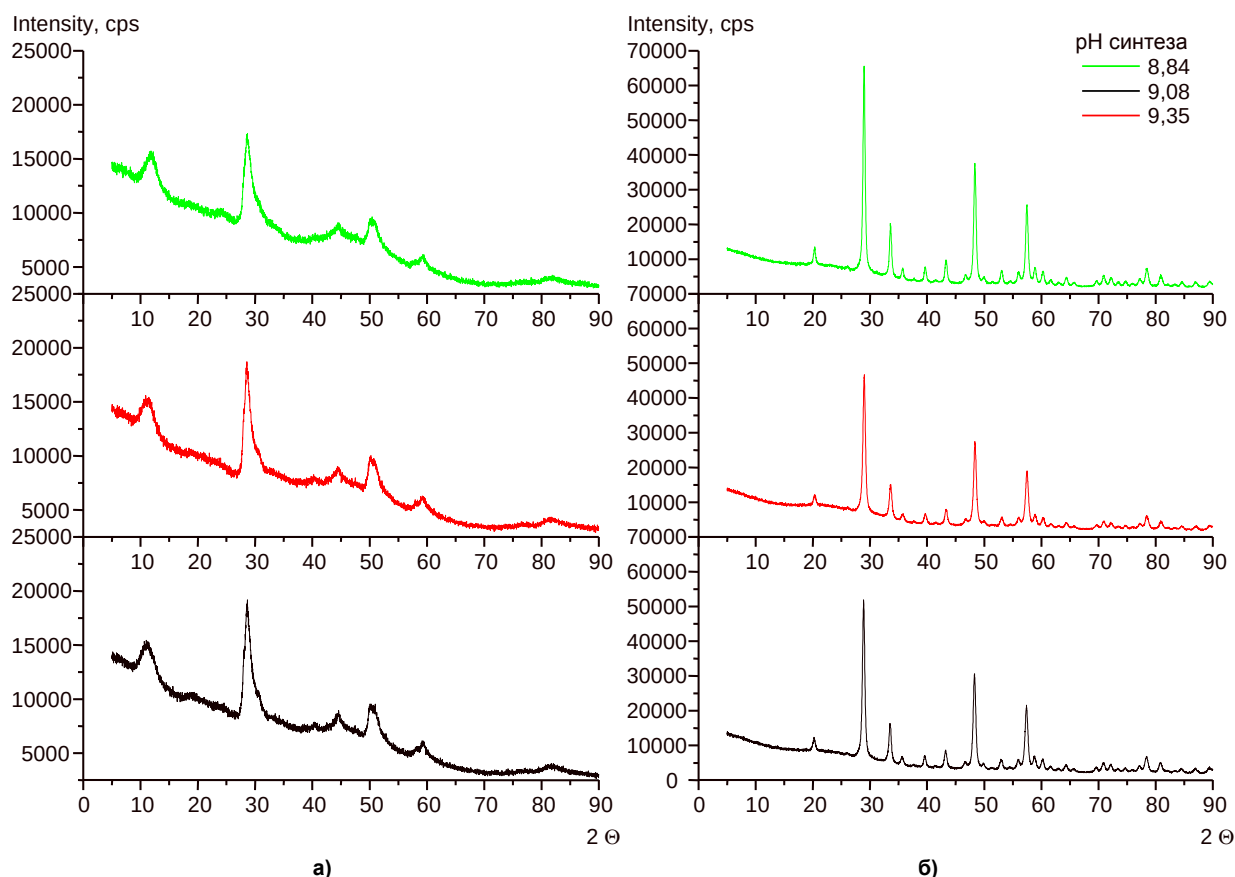


Рис. 3. Дифрактограммы образцов, полученных при разных рН: а) термически необработанных; б) прокалённых при 1000 °С

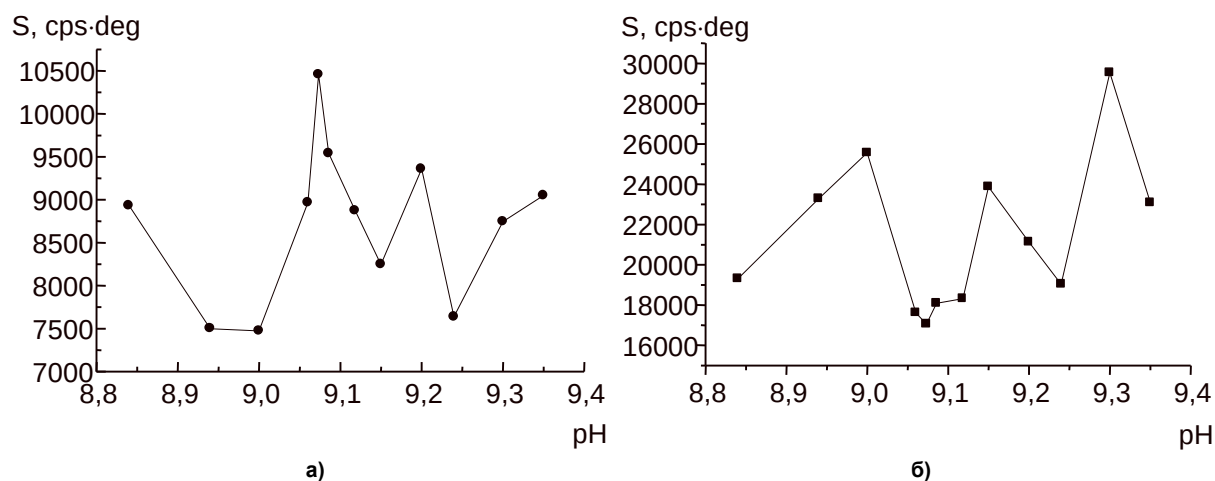


Рис. 4. Зависимость площади под главным рефлексом от рН синтеза: а) непрокалённые образцы; б) прокалённые образцы

СЭМ-исследования показали, что образцы состоят из сферических и пластинчатых частиц. При переходе через точку нулевого заряда морфология меняется с плотной на рыхлую и количество сферических частиц становится преобладающим. На рис. 5 показаны характерные изображения термически необработанных образцов, полученных при разных рН. После прокаливания при 1000 °С тенденция изменения морфологических особенностей не изменилась. На ПЭМ изображениях прокалённых образцов (рис. 6) видно, что частицы состоят из хорошо огранённых кристаллитов, мало отличающихся по размерам и по структуре (что видно из электронной дифракции, приведённой на врезке).

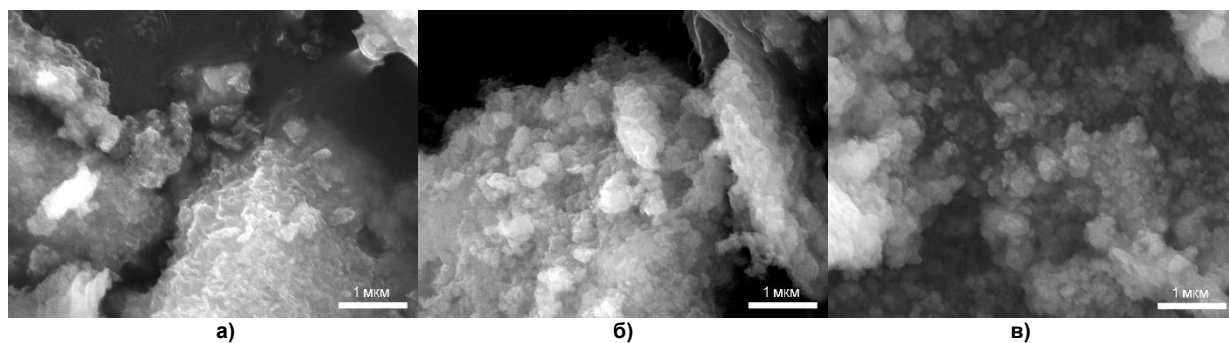


Рис. 5. СЭМ ВР изображения образцов, синтезированных при разных рН: а) $< \text{pH}_{\text{ТНЗ}}$; б) $= \text{pH}_{\text{ТНЗ}}$; в) $> \text{pH}_{\text{ТНЗ}}$

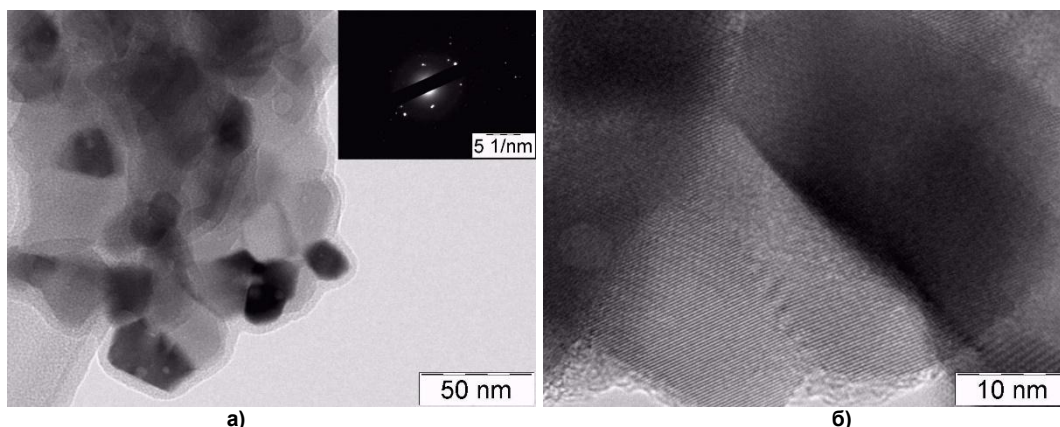


Рис. 6. ПЭМ ВР прокалённого образца, полученного при рН, равном $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$

Исследование термического поведения показало, что профили кривых ДСК и ДТА также претерпевают значительные изменения при переходе рН синтеза через $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$. Характерный вид кривых ТГ/ДТГ–ДСК–МС показан на рис. 7. Термическая деструкция протекает в 5 этапов, максимумы потери массы для которых наблюдаются в диапазонах 128...135; 281...287; 355...373; 425...465; 613...674 °С. Опираясь на данные масс-спектрометрии можно констатировать, что на первом и втором этапах термолитиза удаляется вода, соответственно гидратная и химически связанная [18, 20–22].

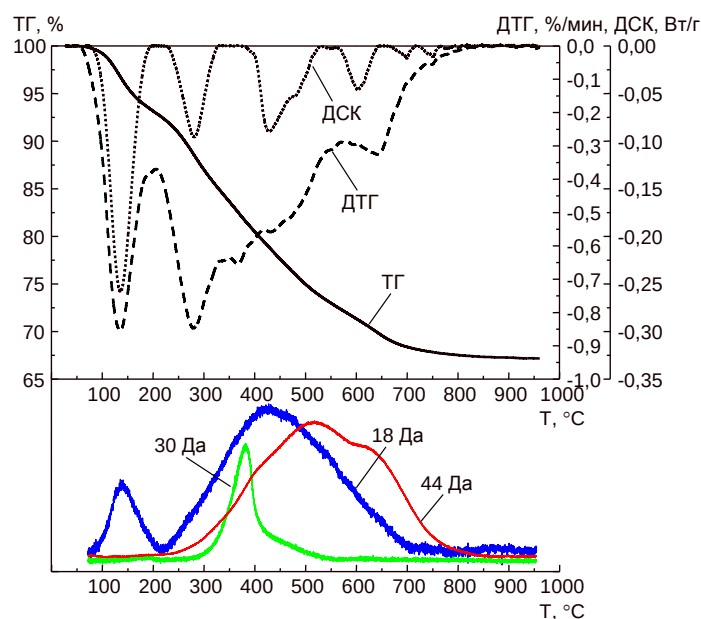


Рис. 7. Характерный вид термоаналитических кривых ТГ/ДТГ–ДСК и масс-спектров H_2O (18 Да), NO (30 Да) и CO_2 (44 Да), записанных в режиме мониторинга

На третьем и четвертом этапах термического разрушения вместе с водой, по-видимому являющейся внутримицеллярной [18, 19, 27], удаляются газообразные продукты термического разложения примесных солей (нитратов и гидрокарбонатов/карбонатов (соответственно NO и CO_2), а на последнем этапе – преимущественно CO_2 . Следует отметить, что в образцах оксигидроксидов иттрия, полученных ранее при более высоких концентрациях (0,1 М и выше) термическая гидратация заканчивалась максимум при 550 °С [28]. Следовательно, при гидролизе разбавленных растворов (0,01 М), осуществленном в настоящем исследовании, образуются частицы, включающие значительные количества внутримицеллярной воды, которая покидает образец при температуре до 700 °С (см. рис. 7).

Температурные диапазоны, при которых наблюдается выделение различных термолизных газов, перекрываются, поэтому проанализировать изменение количеств выделяемых газов на разных этапах термолиза с ростом рН синтеза, используя исходные термоаналитические данные, не представляется возможным. Для выполнения такого анализа провели аппроксимацию кривых ДТГ кривыми Гаусса, как это показано в работах [29–36]. Пример аппроксимации показан на рис. 8. На основании результатов ТГ/ДТГ–МС анализа и с учётом литературных данных [18, 20–22, 27, 28] можно предположить, что площадь под первым и вторым гауссианом (обозначены Г1 и Г2) соответствует количеству гидратной и химически связанной воды, а площади под третьим–пятым гауссианами (Г3, Г4 и Г5) – количеству внутримицеллярной воды и захваченным противоионам, то есть примесям. На рис. 9 показано как изменяется количество воды (вычисленное по сумме площадей под Г1 и Г2) и количество примесей (вычисленное по сумме площадей под Г3, Г4 и Г5) при увеличении рН синтеза. Как видно из приведённых данных, в образцах, синтезированных при $\text{pH}_{\text{тнз}}$ наблюдается увеличение количества связанной воды и снижение количества примесей.

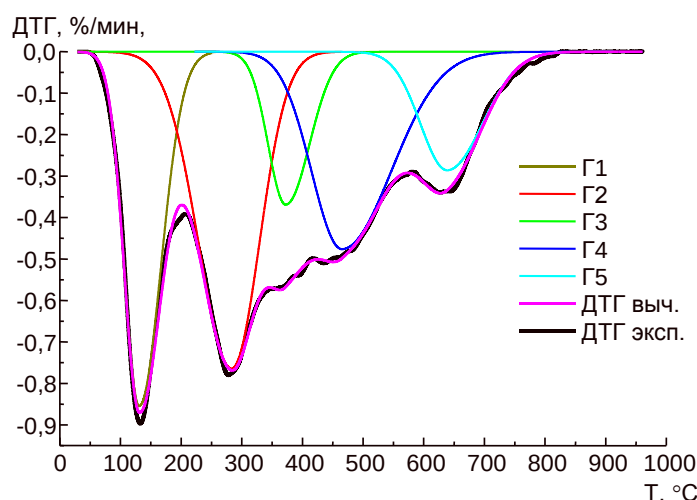


Рис. 8. Пример аппроксимации кривой ДТГ:
Г1...Г5 – кривые Гаусса; ДТГ эксп. – экспериментальная кривая;
ДТГ выч. – результат аппроксимации, сумма кривых Гаусса Г1...Г5

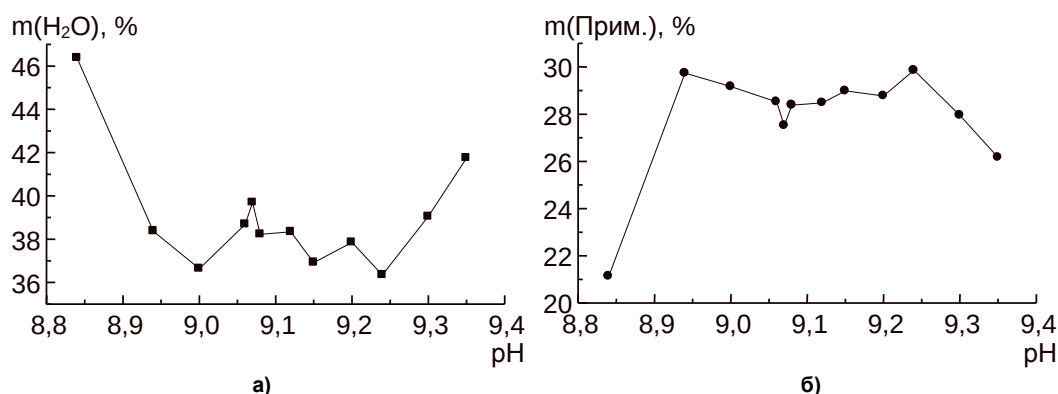


Рис. 9. Зависимости количества удалённых веществ при термолизе от рН синтеза: а) воды, отщепляемой на первом и втором этапах термолиза; б) веществ, удаляемых на третьем – пятом этапах термодеструкции

Таким образом, образцы, синтезированные при рН, равном $pH_{\text{тнз}}$ отличаются от образцов, полученных при других рН как структурными и морфологическими характеристиками, так и термическим поведением, в том числе количеством примесей.

Заключение

В результате проведенного исследования установлено, что при золь-гель синтезе оксигидроксида иттрия из разбавленного раствора нитрата иттрия (0,01 М) значение рН точки нулевого заряда составляет 9,08. Показано, что физико-химические характеристики образцов, полученных вблизи $pH_{\text{тнз}}$, существенно изменяются даже при варьировании рН синтеза на несколько десятых долей ед. рН.

Морфология частиц исходного оксигидроксида представлена смесью сферических и пластинчатых частиц; при переходе рН синтеза через $pH_{\text{тнз}}$ соотношение этих форм изменяется, достигая приблизительно 1:1 в точке нулевого заряда. Дисперсия кристаллитов по форме и размерам невысока. Образцы, синтезированные при $pH_{\text{тнз}}$, после прокаливании до 1000 °С характеризуются минимальным размером кристаллитов ($\approx 175 \text{ \AA}$).

Важной особенностью образцов, полученных из разбавленных растворов, является наличие значительного количества внутримицеллярной воды, удаляющейся при термолизе вплоть до 700 °С. При синтезе в точке нулевого заряда наблюдается резкое возрастание доли связанной воды и одновременное снижение содержания примесей (нитратов, гидрокарбонатов/карбонатов).

Таким образом, синтез оксигидроксида иттрия при рН, равном $pH_{\text{тнз}}$, позволяет получать материал с особыми структурно-морфологическими характеристиками и пониженным содержанием примесей. Выявленное условие может служить удобной модельной системой для дальнейшего изучения механизмов структурообразования, в том числе при внешних воздействиях, а также для направленного получения оксида иттрия с воспроизводимыми свойствами.

Список источников

1. Huang G., Zhanglian H., Shizhu Z. *et al.* // Journal of Rare Earths. 2006. V. 24. P. 47. DOI: 10.1016/S1002-0721(07)60319-6
2. Wang S.J., Zhong S.L., Ou-Yang X.J. *et al.* // Materials Science and Engineering: B. 2009. V. 162, Iss. 3. P. 200. DOI: 10.1016/j.mseb.2009.04.013
3. Rozhkov A.V., Ignatov S.K., Suleimanov E.V. // Solid State Ionics. 2021. V. 371. Art. 115758. DOI: 10.1016/j.ssi.2021.115758
4. Irshad M., Siraj K., Raza R. *et al.* // Applied Sciences. 2016. V. 6, Iss. 3. Article 75. DOI: 10.3390/app6030075
5. Zhang J., Sun H., Shu L. *et al.* // Ceramics International. 2024. V. 50, Iss. 7, Part A. P. 10698. DOI: 10.1016/j.ceramint.2023.12.385
6. Viazzi C., Bonino J.P., Ansart F. // Surface and Coatings Technology. 2006. V. 201, Iss. 7. P. 3889. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2006.07.241
7. Dutta M., Kalita J.M., Wary G. // Ceramics International. 2025. V. 51, Iss. 17. P. 23354. DOI: 10.1016/j.ceramint.2025.03.024
8. Liu J., Zou X., Xu B. *et al.* // CrystEngComm. 2012. V. 14. P. 3149. DOI: 10.1039/c1ce06413h
9. Lojpur V., Mancic L., Vulic P. *et al.* // Ceramics International. 2014. V. 40. P. 3089. DOI: 10.1016/j.ceramint.2013.09.105
10. Feng J., Wan N., Ju X., Liu L. // Chem. Pap. 2026. DOI: 10.1007/s11696-026-05014-x.
11. Zhang R.-B., Tu Z.-A., Meng S. *et al.* // Rare Metals. 2023. V. 42, No. 1. P. 176. DOI: 10.1007/s12598-022-02136-5
12. Magdalane C.M., Kaviyarasu K., Vijaya J.J. *et al.* // J. Photochemistry & Photobiology, B: Biology. 2017. V. 173. P. 23. DOI: 10.1016/j.jphotobiol.2017.05.031
13. Kokulnathan T., Wang T.-J., Kumar E.A. *et al.* // Sensors and Actuators: B. Chemical. 2021. V. 349. Art. 130787. DOI: 10.1016/j.snb.2021.130787
14. Kumar Y.R., Thangamani J.G., Karthik T.V.K. *et al.* // RSC Advances. 2024. V. 14. P. 5022. DOI: 10.1039/d3ra04257.
15. Nehru R., Dong C.-D., Chen C.-W. *et al.* // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2022. V. 635. Art. 128089. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2021.128089
16. Srivastava S., Pandey N.K., Verma V. *et al.* // Engineering Proceedings. 2023. V. 56. Art. 120. DOI: 10.3390/ASEC2023-16265

17. Baranchikov A.E., Ivanov V.K., Dmitriev A.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2006. V. 51, No. 11. P. 1689. DOI: 10.1134/S0036023606110015
18. Печенюк С.И., Семушина Ю.П. Сорбция ионов на поверхности оксигидроксидов металлов: монография. Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2021. 244 с.
19. Мелихов И. В. Физико-химическая эволюция твердого вещества. М.: Лаборатория знаний, 2021. 5-е изд. 312 с.
20. Сухарев Ю.И., Авдин В.В. // Журн. неорг. хим., 1999. Т. 44. № 7. С. 1071.
21. Печенюк С.И. Сорбционно-гидролитическое осаждение платиновых металлов на поверхности неорганических сорбентов: монография. Ленинград: ЛО «Наука», 1991. 240 с.
22. Печенюк С.И. Сорбционные свойства гидрогелей оксигидроксидов переходных и р-металлов // Изв. РАН. Сер. хим. 1999. Т. 6. С. 1029–1035.
23. Plaza R.C., González-Caballero F., Delgado A.V. // Colloid Polim. Sci. 2001. V. 279. P. 1206.
24. Xi Y., Davis R.J. // Inorganic Chemistry. 2010. V. 49. P. 3888. DOI: 10.1021/ic1000478
25. Liu Y., Sheng X., Ding H. et al. // Journal of Magnetic Resonance Open. 2024. V.20. No 100155. <https://doi.org/10.1016/j.jmro.2024.100155>
26. Kim M., Kim H., Byeon S.-H. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2017. V. 9. P. 40461. DOI: 10.1021/acsami.7b13437
27. Шабанова Н.А., Попов В.В., Саркисов П.Д. Химия и технология нанодисперсных оксидов. М.: Академкнига, 2007. 309 с.
28. Буланова А.В. Особенности структурообразования оксигидроксида иттрия, полученного золь-гель и гидротермальным методами: дис. ... канд. хим. наук. Челябинск, 2021. С. 118.
29. Van Reeuwijk L.P. The thermal dehydration of natural zeolites. Wageningen: H. Weinman & B.V. Zonen, 1974. 88 p.
30. Leitão M.L.P., Canotilho J., Cruz M.S.C., et. al. // J. Therm. Analys. Calorim. V. 68. 2002. P. 397. DOI: 10.1023/A:1016023315613
31. Kodama M., Kawaswki Y., Aoki H. et al. // Biochim. Biophys. Acta. V. 1667. 2004. P. 56. DOI: 10.1016/j.bbame.2004.08.015
32. Guclu G., Yalcinyuva T., Ozgumus S. et al. // Thermochimica Acta. V. 404. 2003. P. 193. DOI: 10.1016/S0040-6031(03)00160-6
33. Acharya P., Segall M.L., Zaiou M. et al. // Biochim. Biophys. Acta. V. 1584. 2002. P. 9. DOI: 10.1016/S1388-1981(02)00263-9
34. De la Fuente J.L., Ruiz-Bermejo M., Menor-Salvan C. et al. // Polym. Degrad. Stab. V. 96. 2011. P. 943. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2011.01.033
35. Polyakova I.G., Hubert T. // Surf. Coat. Tech. V. 141. 2001. P. 55. DOI: 10.1016/S0257-8972(01)01042-8
36. Авдин В.В., Лымарь А.А., Батист А.В. // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Математика, физика, химия, 2006. Т. 7. С. 211.

Авдин Вячеслав Викторович – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой экологии и химической технологии, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: avdinvv@susu.ru

Мироненко Михаил Владимирович – студент кафедры теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: mixmironenko7@gmail.com

Жеребцов Дмитрий Анатольевич – доктор химических наук, старший научный сотрудник кафедры материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: zherebtcovda@susu.ru

Учаев Даниил Анатольевич – научный сотрудник Научно-образовательного центра «Нанотехнологии», Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: uchaevda@susu.ru

Вяткин Герман Платонович – доктор химических наук, профессор, чл.-корр. РАН, советник при ректорате, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: grv@susu.ru

*Статья поступила в редакцию 6 апреля 2026 г.
The article was submitted 6 April 2026.*