ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

**МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
«Перспективные материалы с иерархической структурой
для новых технологий и надежных конструкций»**

**X МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
«Химия нефти и газа»**

Томск

Издательский Дом ТГУ

2018

DOI: 10.17223/9785946217408/223

РАЗРАБОТКА НОВЫХ НАНОВОЛОКНИСТНЫХ КЕРАМИК НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ ДЛЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРИЛОЖЕНИЙ

Тюрин А.И., Родаев В.В., Пирожкова Т.С., Васюков В.В.

НИИ «Нанотехнологии и наноматериалы» ТГУ имени Г.Р. Державина, Тамбов, Россия

В силу проявления размерных эффектов нановолокна характеризуются высокими значениями прочностных характеристик, большим соотношением площади поверхности к объему, способностью к поверхностной функционализации. Это делает их перспективными для использования в фильтрах, катализаторах, сорбентах, сенсорах, материалах медицинского назначения и т.д. [1]. Нановолокна могут быть получены различными способами [2]: волочение, темплатный синтез, фазовое разделение, молекулярная самосборка, электроспиннинг и др. Относительные дешевизна и аппаратная простота, универсальность, вариативность и масштабируемость процесса, возможность контролируемого получения нановолокон длиной от нескольких сантиметров до нескольких метров и толщиной от нескольких единиц нанометров до нескольких единиц микрометров и другие факторы выгодно отличают электроспиннинг от других методов [3]. Среди всего многообразия нановолокон, получаемых методом электроформования, особое место занимают нановолокна из ZrO_2 благодаря его высокой термической и коррозионной стойкости, химической инертности и полиморфизму ZrO_2 [4], а также уникальным физико-механическим свойствам (высокие значения твердости и модуля Юнга и низкие – вязкость разрушения, коэффициенты трения и износа) [5-7]. В [8] показано, что варьируя концентрацию стабилизатора возможно селективно воздействовать на микроструктуру и фазовый состав нановолокон из ZrO_2 . Это актуально, например, в случае использования нановолокнистого ZrO_2 в качестве катализатора/носителя катализатора процессов, чувствительных к фазовому составу ZrO_2 [9]. Метод электропрядения является не только способом наноструктуризации материала, но и его формования. Электроформованные массивы, состоящие из хаотично расположенных нановолокон, обладают регулярной макропористой структурой, которая обеспечивает эффективный газотранспорт. Это имеет принципиально важное значение, в частности, для разрабатываемых на их основе фильтров, сорбентов и гетерогенных катализаторов. Однако эти приложения зачастую требуют, чтобы получаемый нетканый массив был затем скомпактирован в объемный образец, например, в форме тора. Компакты такой формы широко используются в ректификационных, каталитических и сорбционных колоннах. В этой связи весьма актуальным является исследование устойчивости сформированного из нановолокон ZrO_2 тороидального массива к механическим воздействиям, приводящим к ухудшению эксплуатационных характеристик материала из-за его частичного или полного разрушения.

Цель работы заключалась в разработке и получении тороидальных керамических массивов нановолокнистого диоксида циркония устойчивых к механическим воздействиям.

Тороидальные гранулы, состоящие из нановолокон ZrO_2 получали путем осаждения и последующего формования наноструктурированных волокон формируемых из суспензии методом электроспиннинга на вращающийся барабан. Формовочная суспензия готовилась из полимера тетрафторэтилена и фтористого винилидена, нанопорошка диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия (3 мол % Y_2O_3) и растворителя диметилформамида.

Полученные образцы имели внешний диаметр менее 10 мм и обладали правильной тороидальной формой (рис. 1). Внутренняя структура образцов представляет собой расположенные случайным образом филаменты, которые образуют сетчатую макропористую структуру, которая способна обеспечить эффективный газотранспорт в случае каталитических или сорбционных приложений. Связь между нановолокнами обеспечивается адгезионными силами и локальным спеканием в местах их контактов.

Механические свойства определялись изучением прочности на сжатие с помощью стандартных методик одноосного сжатия. Испытания проводили в режиме мягкой машины при помощи установки MTS 870 Landmark (MTS, США). Из полученных данных

Секция 4. Научные основы разработки материалов с многоуровневой иерархической структурой, в том числе для экстремальных условий эксплуатации

перестраивали характерные зависимости $\sigma - \varepsilon$. Типичная зависимость для одного из образцов показана на рис. 2. Прочность на сжатие определяли по началу процесса разрушения хорошо фиксируемого на характерных зависимостях $\sigma - \varepsilon$ (см. рис. 2). Анализ полученных данных показывает, что в полученных образцах прочность на сжатие составляет значения $\sigma_{\text{в}} = 12 \pm 1$ МПа (см. рис. 2), что сопоставимо и даже в несколько раз выше прочности, например, гранулированных абсорбентов на основе активного оксида алюминия Selexsorb фирмы Basf.

Рис. 1. Фотография объемного образца электроформованной нановолокнистой керамики из диоксида циркония.

Рис. 2. Зависимость $\sigma - \varepsilon$ для массива композиционных керамических нановолокон диоксид циркония

Таким образом, в работе показана принципиальная возможность разработки и получения тороидальных керамических массивов нановолокнистого диоксида циркония для каталитических приложений устойчивых к механическим воздействиям.

Разработка выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 16-19-10405).

Литература

1. Xue J., Xie J., Liu W., Xia Y. Electrospun nanofibers: new concepts, materials, and applications // Accounts of chemical research. 2017. Vol.50. № 8. Pp. 1976–1987.
2. Ramakrishna S., Fujihara K., Teo W.-E., Lim T.-C., Ma Z. An Introduction to Electrospinning and Nanofibers. Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. 2005, 396 p.
3. Afshari M. Electrospun nanofibers. Cambridge: Woodhead Publishing. 2016, 648 p.
4. Gautam C., Joyner J., Gautam A., Rao J., Vajtai R. Zirconia based dental ceramics: structure, mechanical properties, biocompatibility and applications // Dalton Trans. 2016. Vol.45. №48. 19194–19215.
5. Головин Ю.И., Тюрин А.И., Асланян Э.Г., Пирожкова Т.С., Васюков В.М. Физико-механические свойства и микромеханизмы локального деформирования материалов с различной зависимостью твердости от глубины отпечатка // Физика твердого тела. 2017. Т. 59. № 9. С. 1778-1786.
6. Головин Ю.И., Тюрин А.И., Асланян Э.Г., Пирожкова Т.С., Воробьев М.О. Локальные физико-механические свойства материалов для проведения калибровки наноиндентометров //Измерительная техника. 2016. № 9. С. 7-10.
7. Tyurin A.I., Zhigachev A.O., Umrikhin A.V., Rodaev V.V., Korenkov V.V., Pirozhkova T.S. New nanostructured ceramics from baddeleyite with improved mechanical properties for biomedical applications //AIP Conference Proceedings. AIP Publishing, 2017. V. 1909. №. 1. P. 020224.
8. Rodaev V.V., Zhigachev A.O., Golovin Y.I. Microstructure and phase composition of CaO doped zirconia nanofibers // Ceramics International. 2017. Vol.43. № 1. Part B. P.1200-1204.
9. Ruiz-Rosas R., Bedia J., Rosas J.M., Lallave M., Loscertales I.G., Rodríguez-Mirasol J., Cordero T. Methanol decomposition on electrospun zirconia nanofibers // Catalysis Today. 2012. Vol.187. №1. Pp.77-87.