

НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

УДК 544.77.03

**ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ГИДРОЗОЛЕЙ  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  НА ИХ  
РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

**Илья Вячеславович Иванов, Наталья Николаевна Гаврилова, Виктор  
Васильевич Назаров**

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, кафедра  
коллоидной химии, Москва, Россия

**Автор, ответственный за переписку:** Илья Вячеславович Иванов,  
ivanov.i.vi@muctr.ru

**Аннотация.** Синтезированы гидрозоли  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  с разным составом частиц ( $x = 0,8$ ;  $x = 0,5$ ;  $x = 0,2$ ), для которых измерены кривые течения в широком диапазоне концентраций дисперсной фазы и значений pH дисперсионной среды. Установлено, что в исследованных условиях гидрозоли  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  ведут себя как ньютоновские жидкости. При этом уравнение Эйнштейна соблюдается в достаточно узком диапазоне концентраций дисперсной фазы. На основе данных о плотности частиц и их эффективной объемной концентрации проведена оценка влияния поверхностных слоев на увеличение вязкости гидрозолей. Установлено влияние как первичного, так и вторичного электровязкостных эффектов, вклад которых в измеряемую вязкость гидрозолей зависит от концентрации дисперсной фазы, значений pH дисперсионной среды и состава частиц.

**Ключевые слова:** золь-гель метод, диоксид циркония, диоксид церия, твердые растворы, реология, электровязкостный эффект, ньютоновское течение, поверхностные слои

DOI: 10.55959/MSU0579-9384-2-2026-67-2-111-120

**Благодарности.** Авторы выражают благодарность центру коллективного пользования Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева за помощь в проведении исследований.

**Финансирование.** Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования и науки РФ (FSSM-2023-0004).

**Для цитирования:** Иванов И.В., Гаврилова Н.Н., Назаров В.В. Влияние состава гидрозолей  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  на их реологические свойства // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2026. Т. 67. № 2. С. 111–120.

ORIGINAL ARTICLE

**INFLUENCE OF THE COMPOSITION OF  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  HYDROSOLS  
ON THEIR RHEOLOGICAL PROPERTIES**

**Ilya V. Ivanov, Natalya N. Gavrilova, Victor V. Nazarov**

D. Mendeleev university of chemical technology of Russia

**Corresponding author:** Ilya V. Ivanov, ivanov.i.vi@muctr.ru

**Annotation.**  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  hydrosols with different particle compositions ( $x = 0.8$ ,  $x = 0.5$ ,  $x = 0.2$ ) were synthesized, for which flow curves were measured in a wide

range of concentrations and pH values of the dispersion medium. It was found that under the conditions studied,  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  hydrosols behave like Newtonian liquids. In this case, the Einstein equation is observed in a fairly narrow range of concentrations of the dispersed phase. Based on data on the density of particles and their effective volume concentration, the influence of surface layers on the increase in the viscosity of hydrosols was assessed. The influence of both primary and secondary electroviscous effects was established, whose contribution to the measured viscosity of hydrosols depends on the concentration of the dispersed phase, the pH of the dispersion medium, and the composition of the particles.

**Keywords:** sol-gel method, cerium dioxide, zirconium dioxide, solid solutions, rheology, electroviscous effect, Newtonian flow, surface layers

**Financial Support.** The work was carried out as part of a state assignment from the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (FSSM-2023-0004).

**For citation:** Ivanov I.V., Gavrilova N.N., Nazarov V.V. Influence of the composition of  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  hydrosols on their rheological properties // Vestn. Mosk. un-ta. Ser. 2. Khimiya. 2026. T. 67. № 2. S. 111–120.

Большой интерес к дисперсиям оксидов металлов вызван широким спектром их применения. Особое место занимают дисперсные системы на основе диоксидов церия и циркония, что обусловлено способностью этих оксидов образовывать твердые растворы в широком диапазоне их мольных соотношений. При этом некоторые характеристики твердых растворов  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  превышают характеристики индивидуальных оксидов: добавление диоксида циркония улучшает способность церия накапливать кислород, окислительно-восстановительные свойства, термостабильность и каталитические свойства [1]. Эти особенности находят широкое применение в нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности, в радиоэлектронике, приборостроении, машиностроении, а именно: получение керамических материалов [2], газовых сенсоров и твердооксидных топливных элементов [3], различных каталитических систем [1, 4].

В настоящее время наиболее детально описаны следующие методы получения твердых растворов  $Ce_xZr_{1-x}O_2$ : высокоэнергетическое измельчение [5], совместное осаждение [6], пламенный пиролиз [7] и золь-гель метод [8, 9]. Для малотоннажной химии наибольший интерес вызывает золь-гель метод, поскольку он позволяет получать продукты с высокой однородностью и обеспечивает хорошо контролируемые свойства конечного продукта. Кроме того, описанный в работе [9] синтез, основанный на золь-гель методе, позволяет уже при комнатной температуре получать гидрозоли, частицы которых состоят из твердых растворов  $Ce_xZr_{1-x}O_2$ .

Еще одной особенностью системы является высокая агрегативная устойчивость гидрозолей  $Ce_xZr_{1-x}O_2$ , обусловленная наличием на частицах ионизированных гель-слоев [10–13]. Одной из причин этого является присутствие диоксида циркония в составе твердых растворов.

Помимо агрегативной устойчивости, к числу важных коллоидно-химических свойств гидрозолей следует отнести их реологические свойства. Знание особенностей реологических свойств необходимо не только для реализации золь-гель процессов получения различных материалов, но и для понимания причин высокой агрегативной устойчивости рассматриваемых гидрозолей [14, 15].

Как известно, вязкость даже сильно разбавленной дисперсной системы превышает вязкость дисперсионной среды. В условиях, когда взаимодействием между частицами можно пренебречь, зависимость вязкости дисперсной системы от объемной концентрации (объемной доли) дисперсной фазы  $\varphi$  описывается уравнением Эйнштейна [16]:

$$\eta = \eta_0 \cdot (1 + \alpha \cdot \varphi) \quad \text{или} \quad (1)$$

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_{уд.} = \alpha \cdot \varphi, \quad (2)$$

где  $\eta$  – вязкость золя,  $\eta_0$  – вязкость дисперсионной среды,  $\alpha$  – гидродинамический коэффициент, учитывающий форму частиц (для сферических частиц  $\alpha = 2,5$ ),  $\eta_{уд.}$  – удельная вязкость.

Как уже отмечалось, присутствие диоксида циркония в составе частиц дисперсной фазы

способствует образованию ионизированных гелевых слоев. Наличие поверхностного заряда приводит к образованию двойных электрических слоев (ДЭС) на поверхности частиц дисперсной фазы. Эти два фактора вызывают еще большее повышение вязкости за счет увеличения эффективного размера частиц, а значит и эффективной объемной концентрации дисперсной фазы [17–19]. Из вышеизложенного следует, что реологические свойства гидрозолей не могут не зависеть от состояния поверхностных слоев частиц, особенно у концентрированных гидрозолей. В полной мере это касается гидрозолей смешанных диоксидов  $Ce_xZr_{1-x}O_2$ , у которых состояние поверхностных слоев частиц зависит не только от значения pH дисперсионной среды, как показано в работе [20], но также и от состава частиц. Цель настоящей работы состояла в том, чтобы установить характер влияния состава частиц на реологические свойства гидрозолей  $Ce_xZr_{1-x}O_2$ , в особенности, на эффекты, вызванные наличием двойных электрических слоев.

### Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования использовали гидрозоли  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  разного состава. Синтез гидрозолей проводили по ранее разработанному способу, описанному в работе [20], который заключается в совместном гидролизе оксинитрата циркония ( $ZrO(NO_3)_2 \cdot nH_2O$ ) и нитрата церия ( $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ) в присутствии водного раствора аммиака, после чего осадок промывают дистиллированной водой до постоянного значения pH и электропроводности промывных вод. Далее проводят пептизацию полученного осадка азотной кислотой.

В настоящей работе для исследований использовали гидрозоли в широком диапазоне концентраций дисперсной фазы (0,1–15,0 мас.%) и значений pH дисперсионной среды (0,1–2,5) в зоне их агрегативной устойчивости.

Массовую концентрацию дисперсной фазы в пересчете на  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  определяли гравиметрически. На первой стадии гидрозоли состава  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  высушивали при комнатной температуре. Далее полученные ксерогели прокаливали в атмосфере воздуха при температуре 600 °С.

Плотность синтезированных гидрозолей определяли пикнометрическим методом. Для определения плотности частиц дисперсной фазы, находящихся в составе гидрозолей, полученные данные обрабатывали в координатах уравнения, которое вытекает из предположения о том, что объем золя является аддитивной величиной по

отношению к объемам дисперсной фазы и дисперсионной среды:

$$\frac{1}{\rho} = \frac{1}{\rho_0} - \frac{c \cdot (\rho_1 - \rho_0)}{\rho_1 \cdot \rho_0}, \quad (3)$$

где  $c$  – концентрация (массовая доля) частиц в золе,  $\rho$  – плотность золя,  $\rho_0$  – плотность дисперсионной среды,  $\rho_1$  – плотность частиц.

Значения pH определяли с помощью pH-метра HI98128 (HANNA Instruments, Германия) с использованием стеклянного электрода. Точность определения величины pH составляла  $\pm 0,01$  ед. Регулирование значений pH гидрозолей осуществляли добавлением азотной кислоты или водного раствора аммиака с последующей выдержкой в течение 24 ч для установления равновесия между дисперсионной средой и поверхностными слоями частиц золя.

Кривые течения гидрозолей получали на ротационном вискозиметре Brookfield LV DV II (Brookfield Engineering Laboratories Inc, США) с ULA-адаптером. Диапазон измеряемых значений вязкости 1–200 мПа·с. Измерения проводили в изотермических условиях при температуре  $20 \pm 0,1$  °С. Термостатирование ячейки осуществляли на термостате Brookfield TC-502 (Brookfield Engineering Laboratories Inc, США).

### Результаты и обсуждение

Синтезированные гидрозоли  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  разного состава представляют собой опалесцирующие дисперсии от оранжевого до светло-желтого цвета. Гидрозоли содержат частицы, близкие по форме к сферическим, с узким распределением по размерам. Среднемассовые диаметры, определенные с использованием просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), составляют  $3,7 \pm 0,5$ ;  $2,1 \pm 0,5$  и  $1,7 \pm 0,5$  нм для составов частиц  $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$ ,  $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$  и  $Ce_{0,2}Zr_{0,8}O_2$  соответственно [21, 22]. Исходные значения pH дисперсионной среды синтезированных гидрозолей находились в диапазоне от 1,4 до 1,7, что диктуется условиями их агрегативной устойчивости [20, 22]: для состава  $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$  допустимый диапазон значений pH дисперсионной среды 0,85–2,1; для составов  $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$  и  $Ce_{0,2}Zr_{0,8}O_2$  значения pH дисперсионной среды не должны превышать 3,3 и 3,5 соответственно.

Концентрирование гидрозолей от начальных 0,6 мас.% осуществляли упариванием в атмосфере воздуха при комнатной температуре с контролем величины pH. Максимальные концентрации

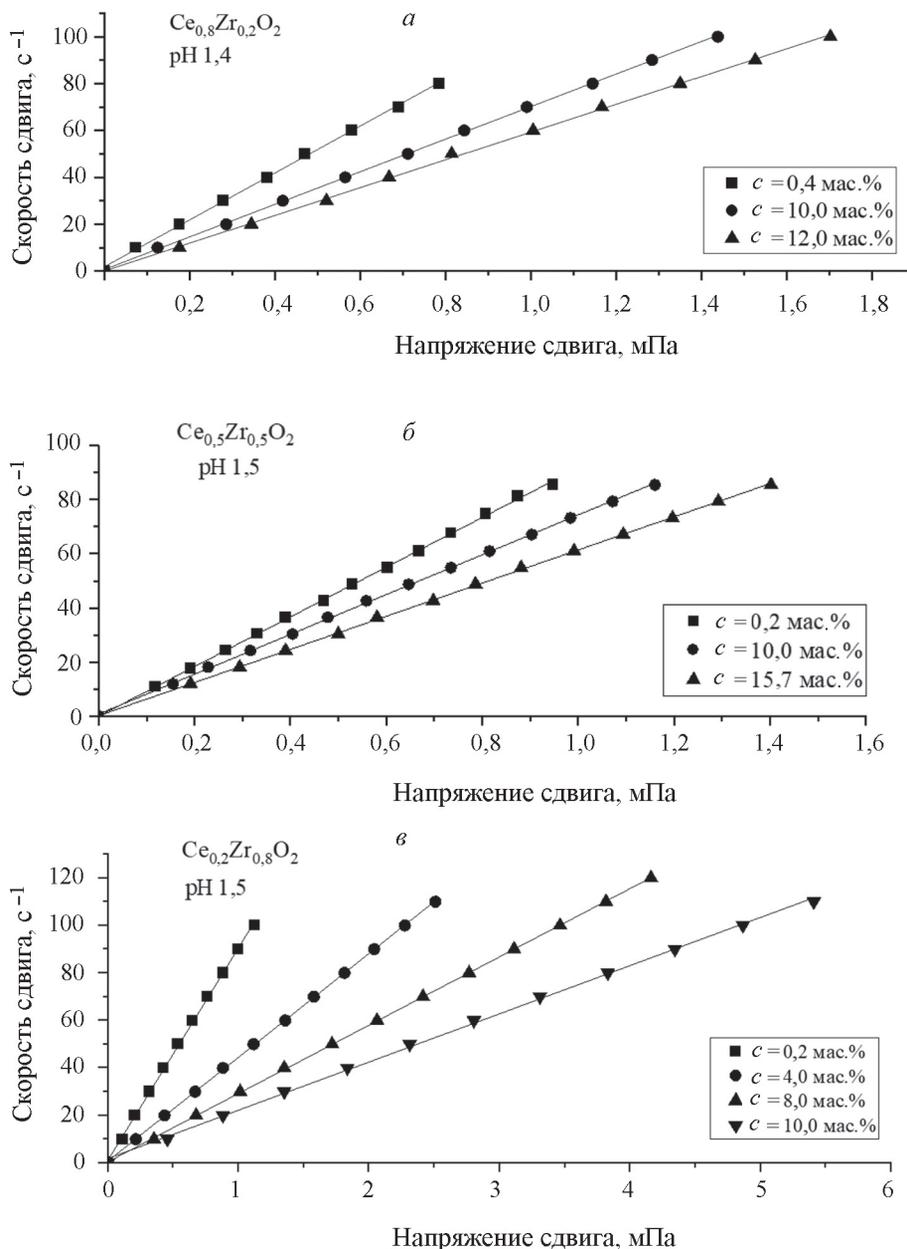


Рис. 1. Кривые течения гидрозолей с составом частиц: а –  $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$ ; б –  $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ ; в –  $\text{Ce}_{0.2}\text{Zr}_{0.8}\text{O}_2$

дисперсной фазы не превышали 15,0 мас.% для составов  $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ ,  $\text{Ce}_{0.2}\text{Zr}_{0.8}\text{O}_2$  и 12,0 мас.% для состава с большим содержанием диоксида церия.

Для проведения настоящей работы была приготовлена серия образцов с различными значениями pH дисперсионной среды в зоне их агрегативной устойчивости:

для гидрозолей состава  $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$  были приготовлены 4 серии образцов с разными кон-

центрациями дисперсной фазы при значениях pH дисперсионной среды 1,0; 1,4; 1,6; 1,9;

для гидрозолей состава  $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$  значения pH варьировали в более широком диапазоне: 0,1; 0,5; 1,2; 1,5; 1,7; 2,0; 2,4;

для гидрозолей состава  $\text{Ce}_{0.2}\text{Zr}_{0.8}\text{O}_2$  значения pH составили 0,1; 0,4; 0,8; 1,3; 1,5.

Для оценки влияния концентрации дисперсной фазы на реологические свойства гидрозолей кривые течения были измерены для

образцов с разной концентрацией при вышеуказанных значениях pH дисперсионной среды. Для золя состава  $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$  при указанных значениях pH дисперсионной среды концентрацию дисперсной фазы изменяли в интервале от 0,1 до 12,0 мас.%; для золь составов  $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$  и  $Ce_{0,2}Zr_{0,8}O_2$  концентрацию варьировали в интервале от 0,1 до 15,0 мас.%. Следует отметить, что в диапазоне концентраций от 0,1 до 1,0 мас.% кривые течения измеряли с шагом по концентрации, равным 0,1 мас.%. Для интервала от 1,0 мас.% и до верхнего предела кривые измеряли с шагом в 1,0 мас.%.

Проведенные измерения кривых течения показали, что в вышеуказанных интервалах концентраций дисперсной фазы и значений pH дисперсионной среды гидрозоли представляют собой ньютоновские жидкости. В качестве примера на рис. 1 показаны некоторые кривые течения для гидрозолей  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  разного состава. На основе полученных данных проведен расчет

динамической вязкости для всех исследованных образцов (по котангенсам углов наклона кривых течения). Затем результаты этого расчета были обработаны и представлены в координатах уравнения Эйнштейна (2) (рис. 2).

На рис. 2 представлены графики для состава  $Ce_{0,2}Zr_{0,8}O_2$  при разных значениях pH дисперсионной среды. Рассматриваемые зависимости для всех остальных составов имеют аналогичный вид. При этой обработке данных объемную концентрацию дисперсной фазы  $\varphi$  в золях рассчитывали по формуле:

$$\varphi = \frac{c_1 / \rho_1}{c_1 / \rho_1 + c_0 / \rho_0}, \quad (4)$$

где  $c_1, c_0$  – массовые доли дисперсной фазы и дисперсионной среды соответственно,  $\rho_1, \rho_0$  – плотность частиц гидрозоля и дисперсионной

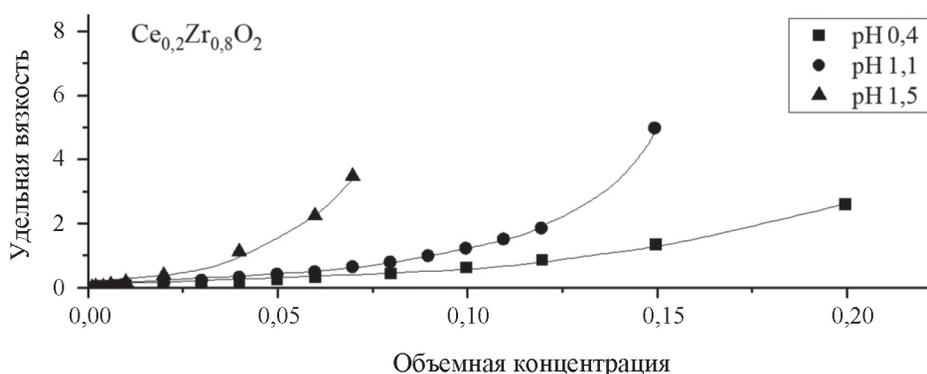


Рис. 2. Зависимости удельной вязкости от объемной концентрации дисперсной фазы (расчет по варианту I) для гидрозолей состава  $Ce_{0,2}Zr_{0,8}O_2$

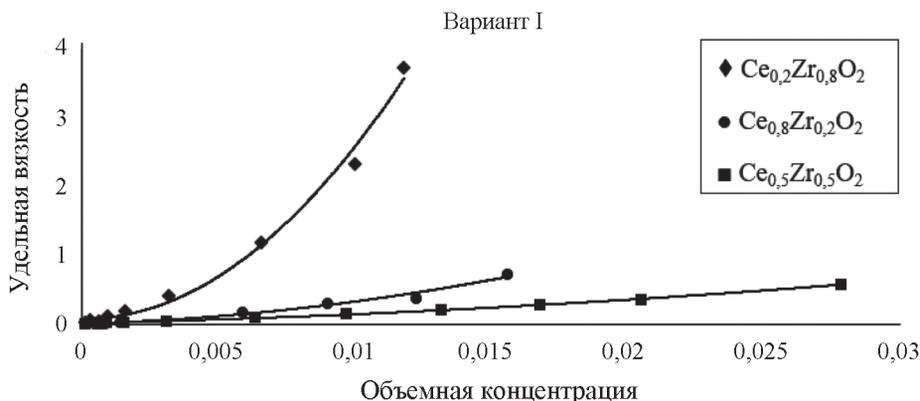


Рис. 3. Зависимость удельной вязкости от объемной концентрации частиц дисперсной фазы ксерогелей разного состава при значении pH дисперсионной среды ~1,5, рассчитанная по варианту I

среды соответственно. При этом варианте расчета объемной доли  $\phi$  (в дальнейшем будем называть его вариант I) использовали концентрацию дисперсной фазы, найденную весовым анализом. Плотность частиц была принята равной плотности частиц в ксерогеле после прокаливания при температуре 600 °С. При такой оценке объемной доли дисперсной фазы фактически принимается, что дисперсная фаза состоит из кристаллических частиц без каких-либо поверхностных слоев.

Для сравнения на рис. 3 представлены зависимости удельной вязкости от объемной концентрации частиц дисперсной фазы для гидрозолей разных составов, но при равных значениях pH дисперсионной среды. Расчет объемной доли также проводили по варианту I.

Из данных, приведенных на рис. 2, 3, следует, что только начальные участки рассматриваемых зависимостей являются линейными, т.е. описываются уравнением Эйнштейна. Кроме того, с увеличением значений pH дисперсионной среды и ростом доли диоксида циркония в составе частиц  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  протяженность линейных участков сокращается, при этом наблюдается существенное повышение удельной вязкости (при прочих равных условиях). Можно предполагать, что сокращение линейных участков, вызванное увеличением значений pH дисперсионной среды, объясняется растущим вкладом поверхностных слоев и в эффективную объемную долю дисперсной фазы, и во взаимодействие двойных электрических слоев (ДЭС) частиц.

Для сравнения и в целях проверки высказанного предположения о роли поверхностных слоев был проведен расчет объемной доли дисперсной фазы по аналогии с предыдущим расчетом, но с использованием плотности гидратированных частиц (вариант II). Для определения плотности ги-

дратированных частиц золь сушили в атмосфере воздуха при 100 °С до достижения постоянства массы образца. Этот вариант расчета позволяет учесть, хотя возможно и не в полной мере, вклад в объемную концентрацию гель-слоев и их гидратации. Основанием для такого предположения является тот факт, что после сушки при указанных условиях получаемые ксерогели сохраняют способность к полной пептизации в воде без добавления каких-либо реагентов.

В III варианте расчета эффективная объемная концентрация дисперсной фазы  $\phi_{\text{эф}}$  была рассчитана с использованием экспериментально найденных значений вязкости и в предположении, что частицы золь являются сферическими:

$$\phi_{\text{эф}} = \frac{\eta_{\text{уд.}}}{\alpha}. \quad (5)$$

При таком расчете, очевидно, в наибольшей степени учитывается вклад поверхностных слоев в эффективную объемную концентрацию дисперсной фазы, а значит и в величину вязкости (проявление первичного и вторичного электровязкостных эффектов). Пример зависимости удельной вязкости от объемной доли дисперсной фазы для золя состава  $\text{Ce}_{0,2}\text{Zr}_{0,8}\text{O}_2$  представлен на рис. 4. Как и следовало ожидать, наибольшие различия наблюдаются между результатами расчетов, проведенных в вариантах I и III. Учет наличия гидратированных гель-слоев на поверхности частиц гидрозолей (вариант II) приближает результаты расчета к экспериментальным данным (вариант III), но полностью не устраняет различий. Вероятной причиной этого является то, что в варианте II расчета не учтено влияние ДЭС, т.е. влияние электровязкостных эффектов. Для других составов зависимости выглядят подобным образом. Стоит отметить, что при увеличении значения pH

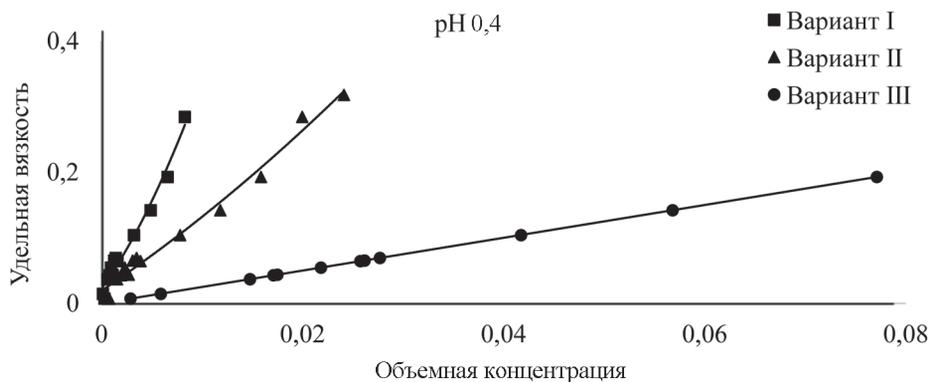


Рис. 4. Зависимости удельной вязкости от объемной концентрации дисперсной фазы для золей состава  $\text{Ce}_{0,2}\text{Zr}_{0,8}\text{O}_2$

дисперсионной среды различия между результатами расчетов по вариантам I и III становятся еще значительнее.

На рис. 5 представлены результаты расчетов, проведенные только по варианту II, но для золей разного состава при значении pH дисперсионной среды, равном ~1,5. Обращает на себя внимание тот факт, что наибольшее отклонение от закона Эйнштейна наблюдается для золя, в составе частиц которого преобладает диоксид циркония.

В интервале концентраций, в котором выполняется уравнение Эйнштейна (т.е. нет взаимодействия частиц), вклад двойных электрических слоев в вязкость дисперсной системы может проявляться за счет гидродинамического эффекта (первичный электровязкостный эффект [23–27]). С ростом концентрации частиц следует ожидать появления дополнительного вклада за счет электростатического взаимодействия двойных электрических слоев (вторичный электровязкостный эффект [27]), что и подтверждается полученными данными.

Из полученных данных следует, что повышение величины pH дисперсионной среды ведет к росту вклада электровязкостных эффектов в общую вязкость гидрозолей (при прочих равных условиях), что обусловлено изменением (ростом) величины электрокинетического потенциала частиц (рис. 6) в исследованном интервале значений pH [20]. Вкладом электровязкостных эффектов объясняется повышенная вязкость и тех золей, в составе частиц которых преобладает диоксид циркония (см. рис. 3, 5). Именно в гидрозолях диоксида циркония ранее было установлено наличие заряженных гель-слоев на поверхности частиц [28].

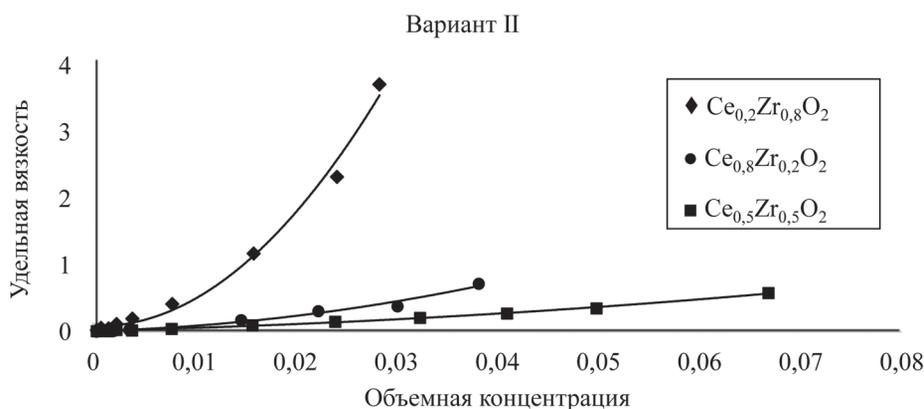


Рис. 5. Зависимости удельной вязкости гидрозолей от объемной концентрации частиц дисперсной фазы различного состава при значении pH дисперсионной среды ~1,5, рассчитанные по варианту II

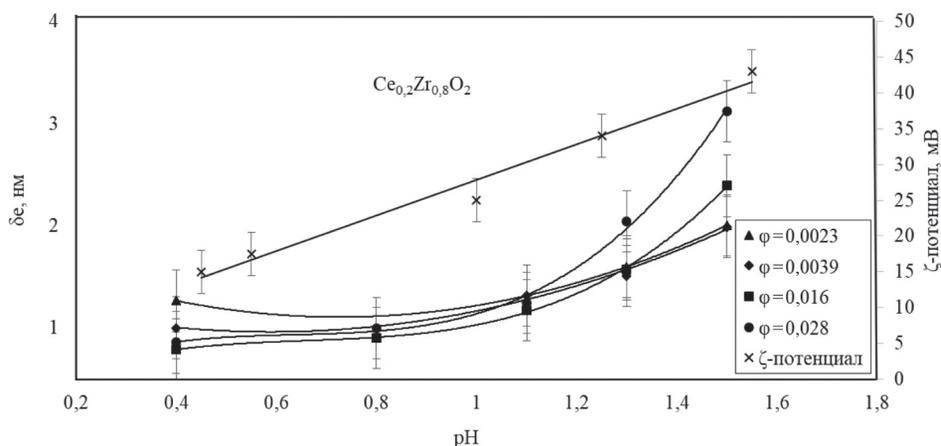


Рис. 6. Зависимость величины  $\delta_e$  и  $\zeta$ -потенциала от значения pH дисперсионной среды при разных значениях объемной концентрации  $\phi$  дисперсной фазы

Полученные данные об объемной концентрации дисперсной фазы, рассчитанные с использованием описанных выше способов (варианты I–III), позволяют провести оценку толщины поверхностных слоев частиц исследуемых образцов гидрозолей. Для расчета использовано известное соотношение, применимое для моодисперсных систем со сферическими частицами [29]:

$$\delta_g = r_p \cdot \left[ \left( \frac{\varphi_{II}}{\varphi_I} \right)^{1/3} \right] - 1, \quad (6)$$

где  $\delta_g = r_g - r_p$  – толщина поверхностных слоев, оставшихся на частицах в ксерогеле после сушки золей при 100 °С (эта толщина должна быть близка к толщине гель-слоя, учитывая тот факт, что такие ксерогели самопроизвольно диспергируются в воде с образованием исходного золя [30]),  $r_p$  – среднемассовый радиус частиц по данным электронной микроскопии,  $r_g$  – радиус частиц с гидратным слоем,  $\varphi_I$  и  $\varphi_{II}$  – объемные концентрации дисперсной фазы, найденные при I и II вариантах расчетов (см. выше).

Для расчета суммарной эффективной толщины поверхностного слоя  $\delta_{\Sigma}$  использовано также уравнение (6), но при этом объемные концентрации взяты из результатов I и III вариантов расчета:

$$\delta_{\Sigma} = r_p \cdot \left[ \left( \frac{\varphi_{III}}{\varphi_I} \right)^{1/3} \right] - 1. \quad (7)$$

Разность между величинами  $\delta_{\Sigma}$  и  $\delta_g$  позволяет оценить вклад двойных электрических слоев  $\delta_e$  в величину общей толщины поверхностных слоев:

$$\delta_e = \delta_{\Sigma} - \delta_g. \quad (8)$$

Следует отметить, что величина  $\delta_e$  не является аналогом толщины диффузного слоя, введенной в рамках теории Гуи–Чепмена, поскольку найдена из реологических данных. Если их сравнение и уместно, то только по порядку величины.

Некоторые из полученных данных приведены на рис. 6, 7. На первом из них показаны зависимости  $\delta_e$  от значения pH дисперсионной среды для разных значений объемной концентрации дисперсной фазы и электрокинетического потенциала для гидрозолей состава  $\text{Ce}_{0,2}\text{Zr}_{0,8}\text{O}_2$ . Объемную концентрацию дисперсной фазы брали такую же, как для гидратированных частиц.

Значения электрокинетического потенциала взяты из работы [20]. Можно видеть рост влияния ДЭС с увеличением как значения pH дисперсионной среды, так и концентрации дисперсной фазы, что полностью подтверждает предположение о дополнительном вкладе электростатического взаимодействия в увеличение общей вязкости, помимо чисто гидродинамического эффекта от увеличения объемной доли за счет наличия гелевых слоев и двойных электрических слоев на поверхности частиц дисперсной фазы. Гидрозоли других составов ведут себя сходным образом, что позволяет объяснить природу увеличения общей вязкости для гидрозолей состава  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  дополнительным электростатическим взаимодействием двойных электрических слоев.

На рис. 7 показано влияние концентрации дисперсной фазы на величины  $\delta_{\Sigma}$ ,  $\delta_e$  и  $\delta_g$  в сравнении со значением толщины диффузного слоя  $\lambda$ , рассчитанного по соотношению, известному из теории Гуи–Чепмена:

$$\lambda = \sqrt{\frac{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot R \cdot T}{2 \cdot I \cdot F^2}}, \quad (9)$$

где  $\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость дисперсионной среды;  $\varepsilon_0$  – электрическая постоянная;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – температура;  $F$  – число Фарадея;  $I$  – ионная сила дисперсионной среды.

Из данных, приведенных на рис. 7, следует, что величина  $\delta_g$  не зависит от концентрации дисперсной фазы, а значение  $\delta_e$  по порядку величины близко к толщине диффузного слоя, что подтверждает обоснованность использованного подхода. Логичным представляется также рост значений  $\delta_e$  (вклада ДЭС в эффективную вязкость) по мере повышения концентрации частиц в золе из-за их взаимодействия между собой. Следует также отметить, что в области низких концентраций дисперсной фазы также отмечается слабый рост величины  $\delta_e$ , вероятной причиной которого является полиэлектролитный эффект, отмечавшийся ранее в гидрозолях диоксида циркония [21].

Следует отметить, что вышеотмеченные закономерности наблюдаются у всех исследованных гидрозолей независимо от состава частиц.

### Заключение

В настоящей работе проведено измерение кривых течения гидрозолей бинарных оксидов  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  в широком интервале концентрации

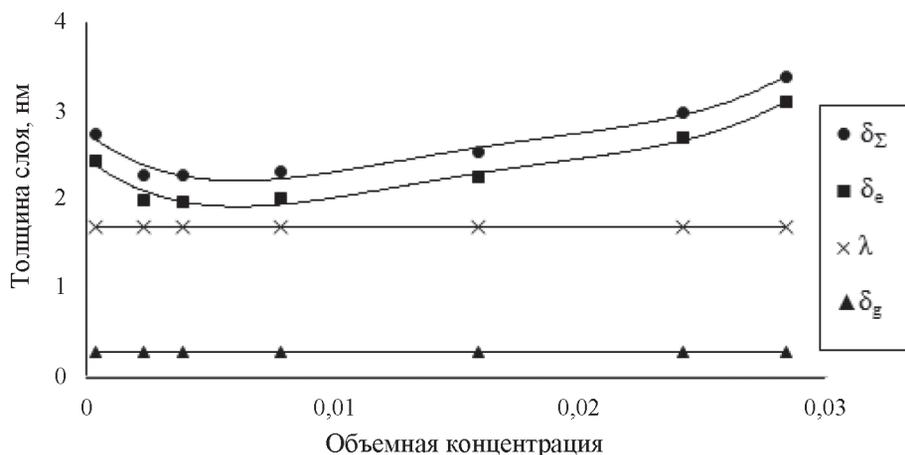


Рис. 7. Влияние концентрации дисперсной фазы на величины  $\delta_{\Sigma}$ ,  $\delta_e$ ,  $\delta_g$  и  $\lambda$  гидрозоля состава  $\text{Ce}_{0,2}\text{Zr}_{0,8}\text{O}_2$  при значении pH дисперсионной среды, равном 1,5

дисперсной фазы и значений pH дисперсионной среды. Установлено, что во всем диапазоне исследованных условий эти золи являются агрегативно устойчивыми и представляют собой ньютоновские жидкости, вязкость которых зависит, помимо концентрации дисперсной фазы, от значения pH дисперсионной среды и от состава частиц дисперсной фазы.

Показано, что отклонение от закона Эйнштейна у исследованных гидрозолей наблюдается уже при малых значениях объемной концентрации частиц. Этот эффект усиливается с увеличением значения pH дисперсионной среды и особенно у гидрозолей с повышенным содер-

жением диоксида циркония в составе частиц, что подтверждает гипотезу о более развитых поверхностных слоях у частиц с большим содержанием диоксида циркония.

На основе данных о плотности частиц и эффективной объемной концентрации дисперсной фазы проведена оценка толщины поверхностных слоев на частицах гидрозолей. Показано, что в величине экспериментально измеренной вязкости есть вклад как первичного, так и вторичного электровязкостных эффектов. При этом значения толщины ДЭС, найденные на основе реологических данных, качественно согласуются с расчетными данными о толщине диффузных слоев.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Trovarelli A., Boardo M., Rocchini E., de Leitenburg C., Dolcetti G. // *J. Alloys Compounds*. 2001. Vol. 323–324. P. 584–591.
2. Мосунов А.В., Подзорова Л.И. // *Неорг. материалы*. 2008. Т. 44. С. 890–895.
3. Kumar A., Jaiswal A., Sanbui M., Omar S. // *Scr. Mater*. 2016. Vol. 121. P. 10–13.
4. Брыкин А.В., Артемов А.В., Колегов К.А. // *Катализ в промышленности*. 2013. № 4. С. 1–5.
5. Enzo S., Delogu F., Frattini R., Primavera A., Trovarelli A. // *J. Mater. Res*. 2000. Vol. 15. P. 1538–1545.
6. Hirano M., Hirai K. // *J. Nanopart. Res*. 2003. Vol. 5. P. 147–156.
7. Stark W.J., Maciejewski M., Mädler L., Pratsinis S.E., Bäiker A. // *Catalysis*. 2003. Vol. 220. P. 35–43.
8. Liotta L.F., Pantaleo G., Macaluso A., Marci G., Gialanella S., Deganello G. // *J. Sol-Gel Sci. Technol*. 2003. Vol. 28. P. 119–132.
9. GavriloVA N.N., Nazarov V.V. // *Inorg. Mater*. 2018. Vol. 54. P. 831–839.
10. Klein L.C., William Andrew (Ed.) // *Electronics and Specialty Shapes*. 1st Edition. 1988. P. 428.
11. Grishchenko L.I., Medvedkova N.G., Nazarov V.V., Frolov Yu.G. // *Colloid J*. 1994. Vol. 56 (2). P. 269–271.
12. Gorokhova E.V., Nazarov V.V., Medvedkova N.G., Kagramanov G.G., Frolov Yu.G. // *Colloid J*. 1993. Vol. 55. N 1. P. 30–34.
13. Nazarov V.V., Valesyan E.K., Medvedkova N.G. // *Colloid J*. 1998. Vol. 60. N 3. P. 362–366.
14. Sakka S. *Handbook of sol-gel science and technology. Processing, characterization and applications, Sol-Gel Processing Vol. 1*. Kluwer academic publishers, 2005. 680 p.
15. Medvedkova N.G., Grishchenko L.I., Gorokhova E.V., Nazarov V.V., Frolov Yu.G. // *Colloid J*. 1994. Vol. 56. N 6. P. 813–816.

16. Einstein A. // *Ann. Phys.* 1911. Vol. 34. P. 591–593.
17. Rubio-Hernandes F. J., Carrique F., Ruiz-Reina E. // *Advances in Colloid and Interface Science.* 2004. Vol. 107. P. 51–60.
18. Samavat S., Carrique F., Ruiz-Reina F., Zhang W., Williams P.M. // *J. Colloidal and Interface Science.* 2019. Vol. 537. P. 640–651.
19. Waiterson I.G., White L.R. // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2.* 1981. Vol. 77. P. 1115–1128.
20. Гаврилова Н.Н., Назаров В.В. // *Коллоид. журн.* 2010. Т. 72. С. 465–472.
21. Gavrilova N.N., Ivanov I.V., Nazarov V.V. // *Colloids and surfaces A.* 2020. Vol. 604. 125308.
22. Гаврилова Н.Н., Иванов И.В., Назаров В.В. // *Коллоид. журн.* 2020. Т. 82. № 4. С. 1–8.
23. Booth F. // *Proc. Roy. Soc. A, Mathematical and Physical Sciences.* 1950. Vol. 203. N 1075. P. 533–551.
24. E. Ruiz-Reina, P. Garcia-Sanchez, F. Carrique // *J. Phys. Chem. B.* 2005. Vol. 109. P. 5289–5299.
25. Ohshima H. *Theory of colloidal and interfacial electric phenomena.* 2006. Academic Press. L., P. 473.
26. Von Smoluchowski M. // *Kolloid Z.* 1916. Vol. 18. P. 190–195.
27. Dobry A. // *J. Chim. Phys.* 1953. Vol. 50. P. 507–511.
28. Горохова Е.В., Назаров В.В., Медведкова Н.Г., Каграманов Г.Г., Фролов Ю.Г. // *Коллоид. журн.* 1993. Т. 55. № 1. С. 30–34.
29. Samavat S., Carrique F., Ruiz-Reina E., Zhang W., Williams P.M. // *J. Colloid and Interface Science.* 2019. Vol. 537. P. 640–651.
30. Назаров В.В., Доу Шэн Юань, Фролов Ю.Г. // *Коллоид. журн.* 1992. Т. 54. № 3. С. 119–122.

### Информация об авторах

Илья Вячеславович Иванов – мл. науч. сотр. технологического отдела ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева» (РХТУ им. Д.И. Менделеева), асс. кафедры коллоидной химии РХТУ им. Д.И. Менделеева (ivanov.i.vi@muctr.ru);

Наталья Николаевна Гаврилова – зав. кафедрой коллоидной химии ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (РХТУ им. Д.И. Менделеева), док. хим. наук, доцент (gavrilova.n.n@muctr.ru);

Виктор Васильевич Назаров – профессор кафедры коллоидной химии ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева» (РХТУ им. Д.И. Менделеева), док. хим. наук, профессор (nazarov.v.v@muctr.ru).

### Вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

### Соблюдение этических стандартов

В данной работе отсутствуют исследования человека и животных.

Статья поступила в редакцию 13.08.25

Одобрена после рецензирования 29.08.25

Принята к публикации 08.12.25