

УДК 546.654-3:541.18:547:532.783:532.14

**ВЛИЯНИЕ СКОРОСТИ ГИДРОЛИЗА НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА
ОКСИГИДРАТОВ ЦИРКОНИЯ**

© 2009 В.В. Авдин*, Е.А. Никитин, А.А. Лымарь, А.В. Батист

*Южно-Уральский государственный университет, химический факультет, Челябинск**Статья поступила 21 июня 2008 г.*

Для синтеза оксигидратных материалов золь-гель методом наиболее часто применяют быстрый щелочной гидролиз растворимых солей тяжелых металлов. Большое пересыщение маточного раствора при быстром гидролизе обеспечивает высокую дисперсность, а следовательно, большую площадь поверхности и доступность сорбционных центров формирующихся агрегатов. Количество и доступность сорбционных центров определяется также структурой гелевых частиц. При малых скоростях гидролиза возможности структурных перестроек элементов геля высоки, что приводит к формированию упорядоченных надмолекулярных структур с развитой поверхностью. Методами дериватографии, совмещенной с масс- и ИК спектроскопией (продуктов термоллиза), дифракции рентгеновских лучей, ИК спектроскопии (ксерогелей), ЯМР, электронной микроскопии и другими определены структурные характеристики цирконогелей, полученных при быстром (5 с), медленном (5 сут.) и сверхмедленном (5 мес.) щелочном гидролизе оксихлорида циркония.

Ключевые слова: оксигидраты циркония, скорость гидролиза, оксихлорид циркония, золь-гель метод, скорость гелеобразования, процессы структурирования.

ВВЕДЕНИЕ

Золь-гель метод является одним из основных способов получения гелевых оксигидратных материалов. Известно, что скорость гидролиза существенно влияет на структурообразование в золях и на последующие характеристики гелей. Чем выше степень пересыщения маточного раствора, тем меньше размер частиц образующихся зародышей и тем выше дисперсность и площадь поверхности, а следовательно, и количество доступных сорбционных центров формирующихся гелевых частиц [1]. Высокие степени пересыщения маточного раствора получают при высоких скоростях гидролиза, поэтому быстрый гидролиз является наиболее распространенным общепринятым способом синтеза оксигидратных сорбентов.

В то же время количество доступных сорбционных центров определяется не только площадью поверхности гранул сорбента, но и структурой этих гранул. Квантово-химические расчеты показали [2], что гранулы с упорядоченной структурой имеют больше доступных сорбционных центров, чем неупорядоченные частицы. При синтезе оксигидратных гелей методом медленного гидролиза, обеспечивающего низкую скорость гелеобразования, возможности структурных перестроек элементов геля очень высоки, что приводит к формированию наиболее стабильных в данных условиях упорядоченных надмолекулярных структур [3].

В данной работе предпринята попытка оценить влияние скорости гидролиза на структурные и сорбционные характеристики оксигидратов циркония.

* E-mail: avdin@susu.ru

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оксигидраты циркония синтезировали при помощи гидролиза аммиаком или едким натром водных растворов оксихлорида циркония. Исходная концентрация соли — 0,0175 моль/л, конечная концентрация (после введения всего осадителя) — 0,014 моль/л, концентрация щелочного агента — 0,1 моль/л, емкость реактора — 5 л, исходный объем маточного раствора — 4 л, конечный — 5 л, рН синтеза — 9,15, время введения щелочного агента составило 5 с для быстрого гидролиза, 120 ч (5 суток) для медленного гидролиза, 3600 ч (5 месяцев) для сверхмедленного синтеза. Введение аммиака в синтезах медленным и сверхмедленным гидролизом осуществляли при помощи специального приспособления, описанного в работе [4].

Для замедления скорости гелеобразования в систему с медленным гидролизом вводили неионогенное ПАВ — моноалкилфениловый эфир полиэтиленгликоля (ОП-10, $R-C_6H_4-O-(C_2H_4-O)_n-H$, где R — алкил $C_8...C_{10}$, $n = 9$ или 10). ПАВ, как известно [5], создает структурно-механический барьер, препятствующий коагуляции гидрофобных золь гидроксидов металлов, т.е. замедляющий гелеобразование. Для предотвращения изменения концентрации ПАВ в системе в процессе синтеза ОП-10 добавляли как в исходный раствор оксихлорида циркония, так и в раствор аммиака до концентрации 1 % (по массе), что значительно превышает критическую концентрацию мицеллообразования.

Согласно исследованиям, описанным в работе [6], при малых скоростях гидролиза существенное влияние на гелеобразование оказывает электромагнитное излучение. В зависимости от скорости гидролиза и диапазона длин волн облучение светом может как ускорять, так и замедлять гелеобразование. Маточный раствор облучали светом натриевой лампы со светофильтром, пропускающим в основном линии натрия — 589 и 589,6 нм (интенсивность прочих линий — менее 10 %). Освещенность (1500 лк) контролировали с помощью люксметра. Доза составила 180 000 лк·ч (время облучения — 120 ч).

Общепринятым приемом избавления оксигидратных гелей от окклюдированных примесей является отмывка отфильтрованного геля. Для исследования влияния отмывки несколько образцов, полученных при низких скоростях гидролиза в присутствии ПАВ, отмывали изопропиловым спиртом. Цирконогели, полученные при быстром гидролизе, отмывали дистиллированной водой. Для этого гель восьмикратно (этого достаточно как по результатам предварительных экспериментов, так и по литературным данным [7]) заливали водой или изопропанолом, встряхивали, отстаивали и декантировали. Гели, полученные при низких и сверхнизких скоростях гидролиза без ПАВ, не отмывали (в данных условиях окклюзии примесей из маточного раствора не происходит [2]).

Сушку всех образцов проводили в течение двух месяцев в эксикаторе при влажности 2 %. Уменьшение массы при сушке наблюдалось в течение первых 10—15 суток.

Полученные образцы изучили следующими методами.

1. Дифференциальный термический анализ, совмещенный с термогравиметрией, ИК-Фурье и масс-спектроскопией (продуктов термолиза). Термолиз проводили со скоростью нагрева 10 °С/мин в атмосфере собственных паров (дериватограф Netzsch STA 449C, TGA—IR "Bruker" Tensor 27, масс-спектрометр QMS 403C). Полученные результаты нормировали на массу навески 75 мг.

2. Дифракцию рентгеновских лучей (CuK_{α}) изучали при помощи рентгеновского дифрактометра D8 Advance "Bruker".

3. Спектры протонного магнитного резонанса (ПМР) снимали на спектрометре ЯМР BS-467A "Tesla", модифицированном для регистрации широких линий и позволяющем регистрировать первую производную линий поглощения ЯМР в твердом теле в температурном интервале от –155 до 30 °С.

4. ИК спектры сняли на ИК-Фурье спектрометре Nicolet-380 (суспензия в среде вазелинового масла).

5. Образцы изучили на сканирующем электронном микроскопе "Jeol" JSM-6460 LV.

6. В статических условиях стандартным методом изомолярных серий изучали сорбционные свойства по отношению к ионам иттрия(III). Определяли пикнометрическую плотность

и брутто-состав (число моль брутто-воды k , приходящееся на моль оксида: $ZrO_2 \cdot kH_2O$) высушенных цирконогелей.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Наиболее показательными являются гели, полученные при следующих условиях: I — медленный гидролиз аммиаком с облучением натриевой лампой, II — медленный гидролиз аммиаком с введением в систему ПАВ, III — сверхмедленный гидролиз аммиаком, IV — быстрый гидролиз едким натром. Приведенные обозначения использованы на рисунках и в таблицах. Представленные данные являются усредненными для 3—4 образцов, полученных в одинаковых условиях.

Для анализа термолитических данных воспользовались идеей, предложенной на заре появления дериватографов [8] — максимумы и минимумы на кривых ДТА складываются, образуя уширенные эндо- или экзоэффекты, которые можно разделить аппроксимацией кривыми Гаусса. Для аппроксимации использовали минимальное количество кривых Гаусса, позволяющих получить коэффициент корреляции между расчетной (сумма полученных гауссиан) и экспериментальной кривыми больше 0,99. Процедуру проводили с использованием программы, специально разработанной А.А. Лымарем [9]. На рис. 1 приведены характерные дериватограммы цирконогелей, полученных в разных условиях, с аппроксимированной кривой ДТА и динамикой изменения количества воды и углекислого газа в продуктах термолита по данным масс-спектрологии.

Усредненные результаты аппроксимации для разных условий получения представлены в табл. 1. Эндоэффекты на кривых ДТА цирконогелей аппроксимируются 4-5 кривыми Гаусса, а экзоэффекты (в таблице выделены курсивом) — 3-4. Используя данные ИК и масс-спектро-

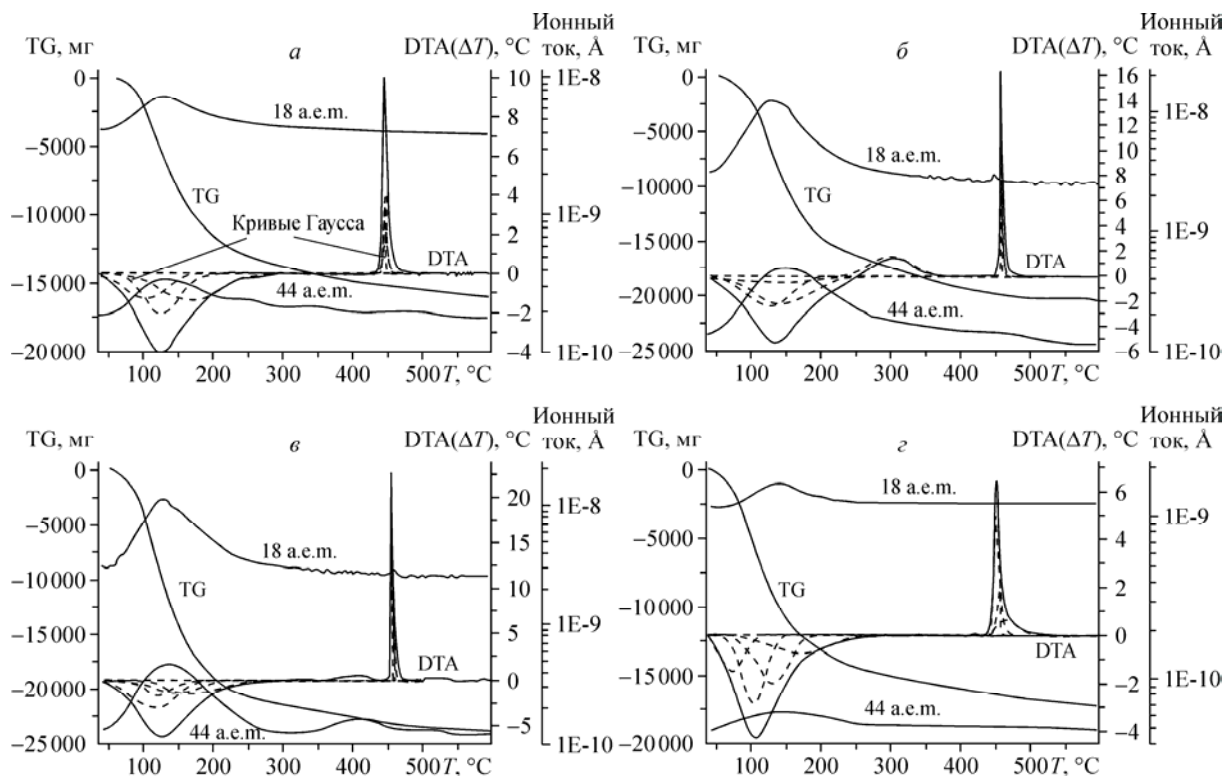


Рис. 1. Пример дериватограммы с данными масс-спектрологии продуктов термолита цирконогеля и кривой ДТА, аппроксимированной кривыми Гаусса:

a — медленный гидролиз с облучением натриевой лампой, *б* — медленный гидролиз с использованием ПАВ, *в* — сверхмедленный гидролиз, *г* — быстрый гидролиз

Т а б л и ц а 1

Результаты аппроксимации экспериментальных кривых ДТА кривыми Гаусса

Условия получения	Параметры кривых Гаусса	Стадии термолита, полученные при аппроксимации								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
I	Вершина, °С	105	125	165	265	430	445	446	447	450
	Площадь	100	131	150	3	1,5	15	18	27	27
	Полуширина, °С	30	25	40	10	10	1,5	4	2,5	6
II	Вершина, °С	130	140	145	175	300	455	457	460	
	Площадь	170	240	100	50	110	20	30	25	
	Полуширина, °С	30	45	68	74	29	1	2	5	
III	Вершина, °С	110	120	155	165	410	454	456	458	
	Площадь	245	85	90	190	10	25	30	25	
	Полуширина, °С	35	20	25	50	14	0,8	1,5	4	
IV	Вершина, °С	75	105	130	170	450	455	470		
	Площадь	60	115	110	70	34	22	22		
	Полуширина, °С	15	16	22	38	3	5	14		

скопии, определили, какие стадии термолита могут соответствовать отщеплению углекислого газа (в таблице выделены полужирным шрифтом).

На основании собственных результатов [5] и литературных данных [10—12] провели следующее соотнесение эндостадий термолита и типов связанной воды, отщепляющейся в данном температурном интервале: <100 °С — адсорбированная вода; 100...110 °С — вода, координированная атомами циркония (связь Zr—H₂O—Zr), т.е. мостиковые аква-группы; 115...150° — концевые (свободные) OH-группы (связь Zr—OH); 155...190° — межмицеллярные мостиковые OH-группы (ол-связи: Zr—OH—Zr); >200 °С — внутримицеллярные мостиковые OH-группы. Экзостадии, наблюдаемые при температуре 300...410 °С, соответствуют выделению углекислого газа и присутствуют во всех образцах, полученных с использованием ПАВ, и в гелях, синтезированных методом сверхмедленного гидролиза. В первом случае, скорее всего, "выгорает" не отмытое ПАВ, во втором — разрушаются примесные карбонаты (и гидрокарбонаты) циркония. Остальные три экзостадии соответствуют, по данным статьи [13], образованию зародышей кристаллов в аморфной массе, кристаллизации упорядоченных и затем неупорядоченных областей; появление еще одной стадии — релаксационным процессам. Кривая Гаусса, характеризующая эту последнюю стадию, имеет большую полуширину и среднюю площадь и поэтому в некоторых образцах, вероятно, сливается с шумами.

По дифрактограммам методом функции пар атомов [14, 15] рассчитали усредненные по объему радиусы первой и второй координационных сфер и координационное число циркония. Результаты приведены в табл. 2. Там же помещены средняя пикнометрическая плотность и количество брутто-воды.

Т а б л и ц а 2

Пикнометрическая плотность, количество брутто-воды и результаты данных рентгеноструктурного анализа цирконогелей

Условия синтеза	kH ₂ O	ρ _{пикн.} , г/см ³	r ₁ , Å	r ₂ , Å	КЧ
I	1,85	2,9	2,08	3,63	7,68
II	2,55	2,6	1,96	3,67	9,21
III	3,20	2,7	2,06	3,67	7,79
IV	2,05	2,7	2,06	3,65	7,78

ИК спектры (рис. 2), снятые с суспензии сухого геля в вазелиновом масле, для более детального анализа аппроксимировали кривыми Лоренца общепринятым способом [16]. Количество лоренцианов для аппроксимации выбирали минимальным. В табл. 3 представлены результаты аппроксимации. Интерпретацию спектров проводили по литературным [17—19] и расчетным данным. В последнем случае для низко-

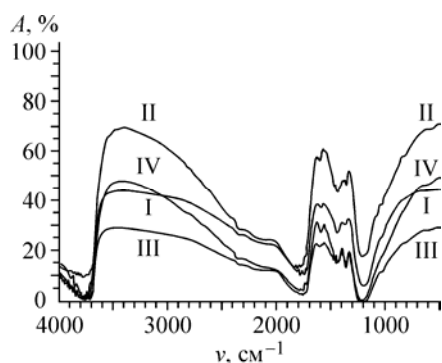


Рис. 2. ИК спектры цирконогелей

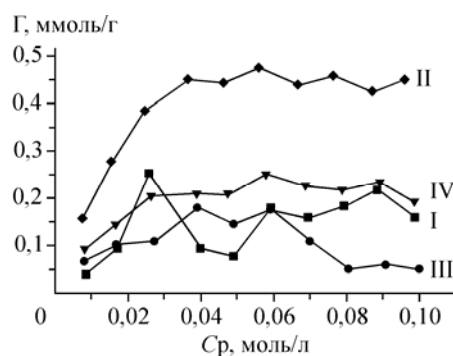


Рис. 3. Изотермы сорбции цирконогелей

молекулярных агрегатов оксигидрата циркония состава $[\text{ZrO}(\text{OH})_2]_n \cdot k\text{H}_2\text{O}$ (где n — степень полимеризации, $n = 1 \dots 20$, а k — степень гидратации, $k = 1 \dots 10$), рассчитанных *ab initio* ранее [2, 3], методом TD DFT вычислили ИК спектры. Расчетные частоты колебаний разных частиц сопоставили с экспериментально обнаруженными частотами. Результаты расшифровки ИК спектров приведены в табл. 3.

Спектры ПМР широких линий были сняты при температуре -155°C (образцы охлаждали жидким азотом) и для сравнения при комнатной температуре (22°C). По спектрам ПМР были рассчитаны средние значения количества сильносвязанных (интегральная кривая с полушириной b_1) и слабо связанных (b_2) протонов, усредненные по объему доли групп H_2O и H_3O и расстояния между протонами в этих группах. Результаты обработки спектров ПМР сведены

Т а б л и ц а 3

Результаты расшифровки ИК спектров цирконогелей

Условия получения	Параметры кривых Лоренца	Деформационные колебания связей Zr=O	Деформационные колебания связей Zr—O—Zr	Деформационные колебания связей Zr—OH—Zr	Валентные колебания адсорбированного углекислого газа			Деформационные колебания связей Zr—H ₂ O—Zr	Валентные колебания внутримолекулярных связей Zr—OH—Zr	Валентные колебания связей Zr—H ₂ O—Zr	Валентные колебания межмолекулярных связей Zr—OH—Zr	Валентные колебания концевых OH групп
					1327	1391	1528					
I	Вершина, см^{-1}	—	561	854	1327	1391	1528	1633	2289	2871	3298	3540
	Площадь	—	20869	15257	1258	1800	5507	3082	20619	33388	17852	6686
	Полуширина, см^{-1}	—	364	342	46	76	140	87	772	696	395	158
II	Вершина, см^{-1}	466	—	830	1330	1412	1552	1644	2610	3060	3365	3550
	Площадь	53930	—	23584	2700	4100	8900	3383	42175	31508	18229	8855
	Полуширина, см^{-1}	563	—	443	66	125	138	73	845	481	266	134
III	Вершина, см^{-1}	434	644	866	1333	1401	1533	1634	2590	3089	—	3485
	Площадь	7430	9284	5175	600	1000	3000	1783	21708	18629	—	13755
	Полуширина, см^{-1}	222	301	240	38	59	126	80	1034	738	—	469
IV	Вершина, см^{-1}	452	708	900	1336	1399	1541	1635	—	2735	3206	3497
	Площадь	23730	11784	4375	600	700	3900	2183	—	32508	23329	11055
	Полуширина, см^{-1}	345	275	177	33	40	117	64	—	790	452	215

Результаты расшифровки спектров ПМР цирконогелей

Условия синтеза	T, °C	Н		Н		H ₂ O		H ₃ O	
		b ₁	%	b ₂	%	R _{Н-Н}	%	R _{Н-Н}	%
I	-155	2,1	12,6	0,7	1,0	1,63	64,0	1,64	22,4
II	-155	2,0	17,7	0,7	0,8	1,63	81,5	—	—
	22	—	—	—	—	—	66,3	—	—
III	-155	2,4	25,5	0,7	1,0	1,59	44,8	1,73	28,6
IV	-155	2,2	29,9	0,7	1,9	1,61	60,8	1,66	7,5

в табл. 4. При комнатной температуре вследствие теплового движения спектр получается размытым, и удается идентифицировать только протоны структурированных частиц. Для оксигидратных образцов, как правило, невозможно получить какие-либо данные при комнатной температуре. Однако для образцов, полученных с применением ПАВ, обнаружены колебания протонов группы H₂O даже при комнатной температуре. Сопоставление с результатами интерпретации ИК спектров позволяет сделать вывод, что сильносвязанные протоны в основном принадлежат внутримицеллярным ол-группам, а слабосвязанные — межмицеллярным. Концевые ОН-группы этим методом не определяются.

По сорбционной активности наиболее выделяются цирконогели, полученные медленным гидролизом с применением ПАВ (рис. 3). На электронных микрофотографиях (рис. 4) видно, что данные гели имеют сетчатую высокопористую структуру, состоящую из упорядоченных агрегатов размером 100...500 нм. Агрегаты гелей, полученных сверхмедленным гидролизом, имеют близкие размеры, но формируют менее упорядоченные макроструктуры. При быстром гидролизе образуются малоупорядоченные структуры размером 50...100 нм, что согласуется с литературными данными [20]. За счет небольших размеров сорбционная активность данных гелей довольно высока, но она ниже, чем у гелей, полученных медленным гидролизом в присутствии ПАВ.

Обобщая результаты дериватографии, ИК и ПМР спектроскопии, можно сделать следующие выводы. При быстром гидролизе формируются частицы с большим структурным разнообра-

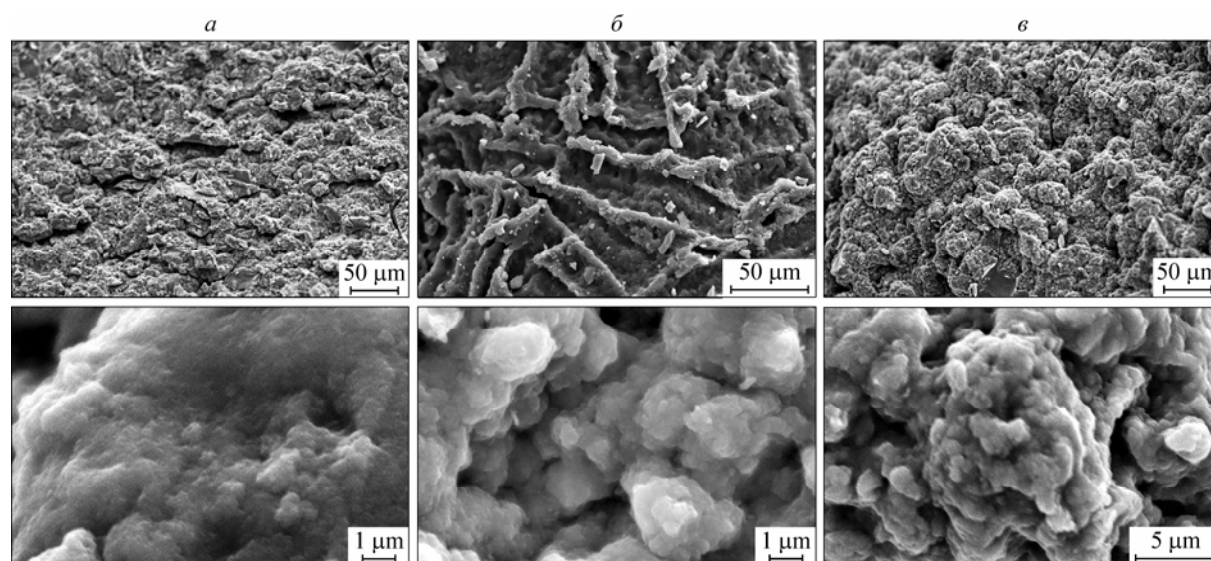


Рис. 4. Электронные микрофотографии цирконогелей: а — быстрый гидролиз, б — медленный гидролиз с применением ПАВ, в — сверхмедленный гидролиз

разием и невысокой степени полимеризации. В них высоко содержание меж- и внутримицеллярной воды, количество ол-связей невелико. Минимальное влагосодержание говорит о том, что вода в основном адсорбированная, не входящая в структуру полимерных цепей.

Похожими характеристиками обладают цирконогели, полученные сверхмедленным гидролизом. Однако в данных образцах доля ол-связей, особенно внутримицеллярных, высока. Эти гели имеют высокую полимерную связанность, в том числе за счет связей $Zr-H_2O-Zr$, что определяет максимальную термическую устойчивость. Развитая поверхность приводит к повышенному влагосодержанию данных образцов.

Цирконогели, облученные видимым светом, также имеют высокую полимерную связанность. Облучение, вероятно, способствует образованию жесткого каркаса, связанного ол-связями. Влага в данных образцах немного, плотность максимальная из всех гелей. Отличительной особенностью данных образцов является незначительное количество связей $Zr=O$, которые не удастся обнаружить на ИК спектрах. Возможно, при облучении эти связи образуют оксомостики $Zr-O-Zr$, доля которых в данных гелях максимальна из всех исследованных образцов.

Наиболее сбалансированы по соотношению полимерной связанности, упорядоченности, структурному разнообразию, термической устойчивости, плотности и количеству доступных сорбционных центров цирконогели, полученные при медленном гидролизе с применением ПАВ. Вероятно ПАВ, замедляя гелеобразование, способствует формированию наиболее упорядоченных структур, имеющих высокое количество доступных сорбционных центров. Характерной особенностью данных гелей является наличие сильносвязанных молекул воды, которые обнаруживаются методом ПМР даже при комнатной температуре. Высокие координационные числа циркония и доли внутримицеллярных связей $Zr-H_2O-Zr$ и $Zr-OH-Zr$ при небольшой плотности и значительном влагосодержании говорят о существовании жесткого упорядоченного каркаса. Анализ дифрактограмм показывает, что образцы не содержат кристаллических фаз, следовательно, матрица геля может состоять из частиц с плоскостной или спиралеобразной упорядоченностью, которые получены ранее расчетами *ab initio* [3].

ВЫВОДЫ

Снижение скорости гидролиза немонотонно влияет на структуру и свойства цирконогелей. Малые скорости способствуют развитию процессов полимеризации наиболее выгодных в данных условиях структур, росту упорядоченности в геле. Процессы структурообразования протекают в основном внутри гелевых агрегатов. Сверхмалые скорости приводят к возникновению большого количества связей между гелевыми агрегатами, что, вероятно, способствует разрушению ранее возникших малых структур и образованию более крупных, но менее упорядоченных макроструктур.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и правительства Челябинской области (грант № 07-03-96056-р_урал_a).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Livage J., Henry M., Sanchez C.* // Prog. Solid St. Chem. – 1988. – **18**. – P. 259 – 341.
2. *Сухарев Ю.И., Авдин В.В., Лымарь А.А., Потемкин В.А.* // Журн. физ. химии. – 2004. – **78**, № 7. – С. 1192 – 1197.
3. *Авдин В.В., Лымарь А.А., Батист А.В. и др.* // Журн. структур. химии. – 2007. – **48**, № 4. – С. 796 – 801.
4. *Авдин В.В., Никитин Е.А.* // Вестник ЮУрГУ. Сер. Мат., физ., хим. – 2008. – **10**, № 7(107). – С. 60 – 64.
5. *Фридрихсберг Д.А.* Курс коллоидной химии. – М.: Химия, 1984.
6. *Батист А.В.* Влияние электромагнитного излучения видимого и ультрафиолетового диапазонов на структурообразование оксигидратов циркония, иттрия и лантана: Дис. ... канд. хим. наук. – Челябинск: ЮУрГУ, 2007.
7. *Печенюк С.И.* // Изв. РАН. – 1999. – № 2. – С. 229 – 238.

8. *Van Reeuwijk L.P.* The thermal dehydration of natural zeolites. – Wageningen: H. Weenman & Zonen B.V., 1974.
9. *Авдин В.В., Лымарь А.А., Батист А.В.* // Вестник ЮУрГУ. Сер. Мат., физ., хим. – 2006. – 7, № 7(62). – С. 211 – 214.
10. *Pechenyuk S.I., Kuz'mich L.P., Matveenko S.I., Kalinkina E.V.* // Colloid and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. – 1998. – 144. – P. 43 – 48.
11. *Чальый В.П.* Гидроокиси металлов. – Киев: Наукова думка, 1972.
12. *Глушкова Б.В.* Полиморфизм окислов редкоземельных элементов. – Л.: Наука. Ленингр. отд-ние, 1967.
13. *Сухарев Ю.И., Антоненко И.В.* // Изв. Челяб. НЦ УрО РАН. – 2002, № 4. – С. 131 – 136. (http://csc.ac.ru/news/2002_4/2002_4_10_7.pdf)
14. *Скрышевский А.Ф.* Структурный анализ жидкостей и аморфных тел. – М.: Высш. шк., 1980.
15. *Уманский Я.С., Скаков Ю.А., Иванов А.Н., Расторгуев Л.Н.* Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. – М.: Металлургия, 1982.
16. *Несмелова Л.И., Родимова О.Б., Творогов С.Д.* Контур спектральной линии и межмолекулярное взаимодействие. – Новосибирск: Наука, 1986.
17. *Кузнецова Т.Ф., Еременко С.И., Лемешонок Г.С.* // Неорг. материалы. – 1998. – 34, № 5. – С. 571 – 574.
18. *Беллами Л.* Инфракрасные спектры сложных молекул. – М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
19. *Беллами Л.* Новые данные по ИК спектрам сложных молекул. – М.: Мир, 1971.
20. *Шабанова Н.А., Попов В.В., Саркисов П.Д.* Химия и технология нанодисперсных оксидов. – М.: Академкнига, 2007.