

УДК 539.192:541.182

ВЛИЯНИЕ ОСНОВНОСТИ ОСАДИТЕЛЯ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОЧАСТИЦ ГИДРОКСИДА ЦИРКОНИЯ

Горбань О.А., Донецкий физико-технический институт им. А.А.
Галкина НАН Украины,

Кулик Ю.О., Львовский национальный университет имени Ивана
Франко,

Кононенко Е.Г., ОАО Харцызский трубный завод
Константинова Т.Е., Донецкий физико-технический институт им.
А.А. Галкина НАН Украины

Методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР), ИК спектроскопии диффузного отражения проведено исследование поверхностных и структурных характеристик нанопорошков ксерогелей системы ZrO_2-xOH_n ($n=1,2$), сформированных при использовании осадителей с разной основностью.

Введение

Многообразие областей применения нанопорошковых материалов на основе диоксида циркония предполагает создание материалов с определенными функциональными свойствами [1–3], в том числе и для использования в виде дисперсной фазы: наполнителей полимерных материалов, катализаторов и их носителей. При развитии новых каталитических систем критическим является вопрос создания нанопорошков с хорошей морфологией, высокой удельной поверхностью и определенным фазовым составом. Оптимальное соотношение этих свойств достигается при синтезе нанопорошков методом осаждения труднорастворимых соединений [4–5]. К настоящему времени накоплен большой экспериментальный материал по исследованию условий синтеза оксидных нанопорошков на основе диоксида циркония на их структурные и функциональные свойства. При этом, как отмечают практически все исследователи, физико-химические свойства и структура получаемых материалов в значительной степени зависят как от условий осаждения (температуры, рН среды, концентрации реагирующих веществ), так и от природы реагентов-осадителей.

Целью данной работы является исследование влияния осадителей разной основности на структурные характеристики и состояние поверхности синтезируемых наночастиц ксерогеля ZrO_2-xHO_n ($n = 1,2$).

Экспериментальная часть

Гидроксид системы $ZrO_2 - xHO_n$ ($n=1,2$) был синтезирован методом обратного осаждения из раствора нитратной соли $ZrO(NO_3)_2 \cdot 8 H_2O$. В качестве осадителей использованы основания с различной основностью (pK_b): гидразин гидрат $N_2H_4 \cdot H_2O$ ($pK_1=6,07$; $pK_2=15,07$) и аммония гидрат $NH_3 \cdot H_2O$ ($pK=4,75$). Синтез проведен при переменном значении $pH = 10 - 8$. Нанопорошки ксерогеля получены сушкой гидроксида системы $ZrO_2 - xHO_n$ в СВЧ излучении с частотой 2.45 ГГц и мощностью 500 Вт.

Дифференциально-термические и термогравиметрические исследования проведены на приборе STA 409 фирмы NETZSCH в диапазоне температур 120–500 С с шагом подъема температуры 10°C.

Для изучения структурной организации ксерогелей системы $ZrO_2 - nH_2O$ использован метод малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР). Спектры отражения от плоскостей (111) совершенного монокристалла Ge получены в CuK -излучении на дифрактометре ДРОН-3. Для уменьшения зоны паразитного рассеяния монокристалла-монокроматора, перед образцом установлено специальное щелевое устройство с перемещением ± 4 мм перпендикулярно падающему пучку. Фон рассеяния воздухом ограничивался щелевым устройством, установленным перед детектором рентгеновского излучения. Использование совершенного монокристалла Ge и коллимационной системы первичного и рассеянного излучения позволило провести измерения, начиная с углов $2\theta=0.2-0.3$. Щель перед детектором 0,1 мм обеспечила пространственное разрешение $2\theta = 0,16^\circ$. Регистрация интенсивности рассеяния проведена в режиме сканирования по точкам (угловой шаг $0,05^\circ$, время экспозиции 100 с). Поскольку в области самых малых углов рассеяния ($0,2-0,4^\circ$) на рассеянный пучок наложен ослабленный поглощением в образце пучок первичного излучения, из измеренной интенсивности вычтена интенсивность первичного пучка с учетом поглощения в образце:

$$I(2\theta) = I_{\text{exp}}(2\theta) - KI_0(2\theta)/\cos(2\theta) \quad (1)$$

где $I_0(2\theta)$ — распределение интенсивности первичного пучка, $I_{\text{exp}}(2\theta)$ — экспериментально измеренная интенсивность рассеяния, $1/\cos(2\theta)$ — множитель, учитывающий путь луча в образце в зависимости от угла рассеяния. Коэффициент поглощения определялся по формуле:

$$K = I(0)/I_0(0) \quad (2)$$

где $I_o(0)$, $I(0)$ — интенсивности первичного и рассеянного излучений в положении детектора $2 = 0^\circ$. Измерения проведены в диапазоне значений s от 0,1 до 2,55 nm^{-1} . Введение коллимационной поправки проведено, согласно методике, описанной в [6]. Экспериментальные спектры обработаны в пакете программ GNOM [7].

Фрактальная размерность рассеивающей области D_f была определена с помощью метода, описанного в [8], по наклону соответствующего линейного участка кривой рассеяния МУРР, представленной в координатах $\lg(I(s))-\lg(s)$.

ИК спектры диффузного отражения нанопорошков были сняты в интервале 1000–4000 cm^{-1} с разрешением 4 cm^{-1} на ИК-Фурье спектрометре «Tensor 27» фирмы «Bruker» с приставкой диффузного отражения.

Обсуждение результатов

Формирование нанопорошков диоксида циркония происходит в ходе сложных физико-химических процессов превращения гидроксид – ксерогель – оксид. При этом, уже стадии синтеза гидроксидов в системе происходит самоорганизация наноразмерных частиц, которая оказывает существенное влияние на морфологические характеристики получаемых ксерогелей. Структура ксерогеля достаточно сложна и ее можно можно представить в виде твердого каркаса, построенного из монодисперсных частиц с развитой гидратной оболочкой и пронизывающего его пористого пространства, сформированного во время сушки.

Известно, что структурная организация ксерогеля формируется в процессе его синтеза [9] и непосредственно связана с изменением состояния его гидратной оболочки. Структуру и состояние последней

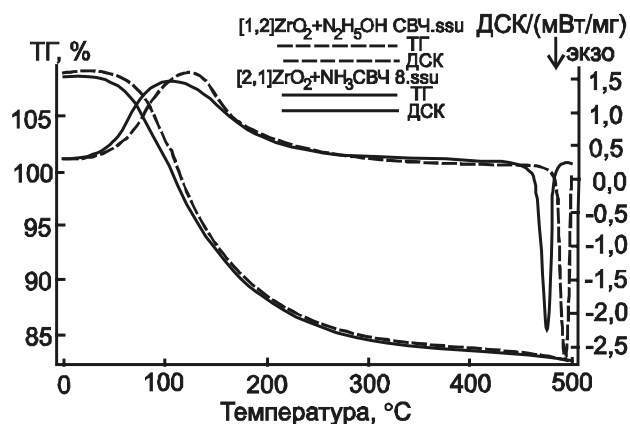


Рис. 1. Спектры а) ДСК и б) ТГ ксерогелей, полученных при использовании разных агентов-осадителей

можно варьировать изменяя условия синтеза, например, природу агента-осадителя. Действительно исследование процессов дегидратации, методом сканирующей дифференциальной калориметрии (ДСК) показали, что для ксерогелей, синтезированных с использованием

различных агентов–осадителей, спектры ДСК различны (см. рис.1). Так, в интервале температур 0 – 300 С в спектрах ДСК этих систем наблюдается широкий эндотермический эффект, соответствующий процессам дегидратации адсорбционной и связанной воды [10].

Как видно из представленных данных для ксерогеля (осадитель $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) максимум эндотермического эффекта приходится на 103°C и его величина составляет 771 Дж/г. Тогда как для ксерогеля (осадитель $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) эндоэффект несколько меньше — 768 Дж/г и его максимум сдвинут в сторону больших температур и проявляется при 124°C . Это свидетельствует о присутствии воды разной степени связности в гидратных оболочках исследуемых ксерогелей. При этом, использование в синтезе агента–осадителя $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с низкой основностью приводит к формированию ксерогелей с гидратной оболочкой, содержащей компоненты уход которых происходит при более высокой температуре.

Вместе с тем, данные термогравиметрического анализа (см. рис.1), свидетельствует о примерно равном содержании водной составляющей в этих ксерогелях. Так, при температурной обработке в диапазоне $0\text{--}500^\circ\text{C}$ происходит потеря массы на 23% (осадитель $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) и 22.5% (осадитель $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Таким образом, изменением основности растворителя можно варьировать соотношение между компонентами разной степени связности, т.е. регулировать структуру гидратной оболочки.

Отметим, что спектры ДСК исследованных ксерогелей имеют отличия и в области температур кристаллизации как в оценке теплового эффекта этого процесса (-96 Дж/г и -149 Дж/г), так и в температуре фазового перехода аморфный гидроксид-оксид циркония для ксерогелей, полученных с помощью осадителей $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 492°C и 475°C соответственно.

Для выяснения природы компонент составляющих гидратную оболочку ксерогеля и оценке соотношения между ними, исследуемые ксерогели были изучены методом ИК Фурье спектроскопии диффузного отражения. ИК спектры диффузного отражения ксерогелей системы $\text{ZrO}_2 - x\text{OH}_n$, полученных с использованием осадителей $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, имеют сложную структуру в области валентных и деформационных колебаний, связанную с присутствием нескольких типов гидроксогрупп и воды разной степени связности в гидратной оболочке.

Как видно из представленных данных в области валентных колебаний ОН групп (ν_s) (рис.1а) наблюдается широкая спектральная

полоса 2500–3700 см^{-1} , при этом смещение валентных колебаний в низкочастотную область связано с возникновением водородной связи.

Объектом детального исследования и сопоставления была выбрана область деформационных колебаний ОН групп. Так, согласно имеющимся в литературе данным, в ИК спектре диапазон 1580–1680 см^{-1} можно отнести к деформационным колебаниям адсорбированной воды, область 1500–1580 см^{-1} к деформационным колебаниям гидроксильных групп связанных с металлом М-ОН (МОН)), а область 1300–1400 см^{-1} приписать колебаниям гидроксогрупп прочно связанных между собой водородной связью и структурированной гидроксилами воды (ОН) [11, 12]. Появление в ИК спектре широкой слабоинтенсивной полосы в области 1800–2250 см^{-1} свидетельствует о наличии в этих системах воды конденсированной в порах и на поверхности.

Отметим, что для исследуемых систем в ИК спектрах диффузного отражения проявляются колебания во всех перечисленных диапазонах. Это свидетельствует, что гидратная оболочка ксерогелей, полученных с использованием осадителей с различным значением pK_b , образована компонентами нескольких типов. Так, полоса при 1640 см^{-1} соответствует колебаниям ОН групп адсорбированной воды, полосы при 1530 и 1570 см^{-1} – терминальным ОН группам включенным в слабую водородную связь, и полосы при 1335 и 1393 см^{-1} — мостиковым ОН группам (двух или трех координированные) и структурированной гидроксилами воды.

Метод аппроксимации гауссианами экспериментальных ИК-спектров диффузного отражения позволил выделить в области деформационных колебаний ОН групп вклады различных типов структурированной воды и гидроксильных в структуру гидратной оболочки ксерогеля. В таблице 1 приведены величины вкладов указанных диапазонов деформационных колебаний и результаты нормировки спектров отражения по полосе деформационного колебания (МОН) 1570 см^{-1} .

Эти данные находятся в согласии с данными ДСК о различном соотношении компонент в структуре гидратных оболочек ксерогелей синтезированных из гидрогелей с использованием осадителей $N_2H_4 \cdot H_2O$ и $NH_3 \cdot H_2O$. Как видно из приведенных данных изменяется соотношение между вкладом в гидратную оболочку разных типов компонент. Наблюдается уменьшение вклада в интегральную интенсивность полос пропускания в области деформационных колебаний терминальных гидроксильных и ОН групп

воды, связанных слабыми водородными связями для системы с осадителем $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Таблица 1. Вклады (%) полос деформационных колебаний ОН групп воды и гидроксидов разной степени связности в ИК спектр диффузного отражения ксерогеля и результаты нормировки спектра отражения (N) по полосе деформационного колебания (МОН)

Область ИК спектра	Вклад % (N)			
	Агент осадитель			
	N_2H_4	H_2O	NH_3	H_2O
1300–1400 cm^{-1}	30.7 (0.68)		38.4 (0.9)	
1500–1580 cm^{-1}	44.5 (1)		42 (1)	
1580–1680 cm^{-1}	24.8 (0.55)		19.6 (0.47)	

Обратим внимание, на появление широкого субмаксимума в ИК спектре диффузного отражения для системы с осадителем $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с пиками при 1188, 1137, 1074 cm^{-1} в отличие от системы (осадитель $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Эти полосы поглощения связывают с возникновением колебаний связи поверхностный катион - кислород различной прочности и положение этих полос зависит от дисперсности порошка и размера частиц [13]. Появление этих полос в спектре исследуемого гидроксида вероятнее всего свидетельствует об образовании прочносвязанных агрегатов частиц.

Отметим, что структуры исследуемых ксерогелей, хотя и являются в некотором смысле случайными, все же характеризуются определенной иерархией структуры и могут быть описаны в терминах фрактальной геометрии [8].

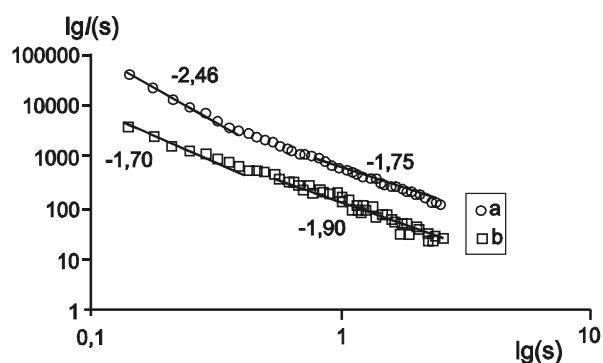


Рис. 3. Профили МУРР в координатах $\lg(I(s))-\lg(s)$ для ксерогелей: а) осадитель $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, б) осадитель $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

На рисунке 2 представлены профили МУРР в координатах $\lg(I(s))-\lg(s)$ для исследуемых ксерогелей. Как видно из приведенных данных в исследуемом масштабном диапазоне, для изучаемых систем характерна множественность уровней пространственного строения рассеивающей области: на профилях МУРР в

координатах $\lg(I(s)) - \lg(s)$ выделяются два участка, различающиеся характером угловой зависимости интенсивности излучения от величины волнового вектора s .

Первый участок отвечает диапазону значений координаты рассеяния s от 0.26 до 0.099 Å^{-1} или в разрешении прямого пространства $L=2/s$ от 2,4 до 6 нм. Второй участок — диапазону значений s от 0.06 до 0.01 Å^{-1} или в разрешении прямого пространства $R=2/s$ от 10 до 44 нм. Оцененные фрактальные размерности изучаемых ксерогелей на масштабном уровне до 6 нм позволяют трактовать исследуемые системы как массовые фракталы с размерностями 1,75 (осадитель $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) и 1,9 (осадитель $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Фрактальные размерности на масштабном уровне выше 10 нм составляют 2,54 (осадитель $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) и 1,84 (осадитель $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), что также характеризует систему как массовый фрактал.

Как видно, изменение основности растворителя приводит к формированию ксерогелей с различной структурой двух масштабных уровней. Так, на масштабном уровне до 6 нм, происходит некоторое снижение фрактальной размерности, а на втором масштабном уровне существенное повышение фрактальной размерности системы, полученной с использованием прекурсора меньшей основности ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Образование более «плотной» структуры на втором масштабном уровне согласуется с выводами ИК Фурье спектроскопии диффузного отражения об образовании в этой системе более прочносвязанных агрегатов.

Выводы

Исследовано влияние основности осадителя на характеристики наночастиц диоксида циркония при сравнении действия аммиака ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) имеющего большую основность, чем гидразин гидрат ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

Показано, что на состояние гидратной оболочки влияет природа осадителя. Так, при уменьшении основности осадителя наблюдается увеличение доли водной компоненты и усиление вклада в спектр связи поверхностный катион-кислород.

Обнаружено, что основность осадителя влияет на структурные характеристики синтезируемых наночастиц. Так для гидроксидных частиц осажденных с помощью гидразин гидрата наблюдается большая степень связности структурных элементов, что выражается в большей величине фрактальной размерности на масштабном уровне 10–44 нм (по данным МУРР).

Литература

1. Xin-Mei Liu, G.Q. Lu, Zi-Feng Yan // *Applied Catalysis A: General*, 2005. — V. 279. — N. 1–2. — P. 241–245.
2. Ishizaki K., Komarneni S., Nauko M. *Porous Materials Process Technology and Applications*. London: Kluwer, 1998.
3. Танабе К. Катализаторы и каталитические процессы. — М: Мир, 1993.
4. Croot Zevert W.T. M., Winnubst A.I.A, Theunissen G.S.A.M., Burggraat A.I. // *J. Mater. Science*, 1990. — V. 25. — P. 3449–3453.
5. Шевченко В.Я., Хасанов О.Л., Jeong Yong Lee, Похолков Ю.П. и др. // *Физико-химия ультрадисперсных наносистем*, 2003. — С. 336–340.
6. Щедрин Б.М., Фейгин Л.А. // *Кристаллография*, 1966. — Т. 11. — № 2. — С. 159–163.
7. Svergun D.I., Semenyak A.V., Feigen L.A. // *Acta Cryst.*, 1988. — A 44. — P. 244–250.
8. Олемской А.И., Флат А.Я. // *УФН*. -1993. – Т. 163, №12. – С. 1-88.
9. Иванова А.С., Федотов М.А., Литвак Г.С., Мороз Э.М. // *Неорг. материалы*, 2000. — Т. 36. — № 4. — С. 440–446.
10. Авдин В.В., Сухарев Ю.И., Лымарь А.А., Круглов А.А., Батист А.В. // *Изв. Челяб. науч. центра УрО РАН*, 2005. — № 3. — С. 85–90.
11. Плюснина И.И. *Инфракрасные спектры минералов*. — М.: Изд-во МГУ, 1976. — 175 с.
12. Белоус А.Г., Пашков Е.В., Макаренко А.Н. // *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*, 2003. — Т. 1. — С. 85–107.
13. Давыдов А.А. *ИК-спектроскопия в химии поверхности окислов*. — Новосибирск: Наука, 1984. — 244 с.

30.04.08