

УДК 544.77:541.182

**Горбань О.А.** (ДонФТИ им. А.А. Галкина НАН Украины), **Радченко Ф.С.** (Волгоградский государственный технический университет), **Пещерова Н.А.** (ДонНУ)

### **ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ АНИОНА НА СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В РАСТВОРАХ СОЛЕЙ ЦИРКОНИЯ**

*Методом фотонной корреляционной спектроскопии изучено влияние природы аниона соли на размеры коллоидных частиц в растворах соответствующих солей. Показано, что нитрат ион при гидролизе соли способствует образованию коллоидных частиц с узким распределением по размерам, тогда как для растворов содержащих хлорид ион характерно широкое распределение частиц по размерам. Показано, что в процессе старения происходит реорганизация структуры раствора.*

*Ключевые слова: фотонная корреляционная спектроскопия, коллоидные частицы, оксохлорид циркония, оксонитрат циркония.*

#### **Введение**

Огромный спрос на наноматериалы в производстве катализаторов, различных видов керамики, а также композитных материалов, требует развития технологий синтеза нанопорошков с заранее заданными свойствами [1]. При этом существенное влияние на формирование физико-химических свойств и структурных характеристик оксидных наночастиц оказывает метод синтеза, природа прекурсоров и легирующих добавок [2–4]. Наиболее распространенными прекурсорами, используемыми при синтезе наночастиц диоксида циркония методом химического осаждения, являются растворимые основные соли циркония — хлорид, нитрат или сульфат. Исследованию структуры и кинетики гидролиза в растворах солей циркония в литературе уделено значительное внимание [5–6]. Методами спектроскопии, рентгенографии и калориметрии показано, что сольватация и гидролиз солей циркония происходит через образование полимерных гидроксокомплексов [7–9] а в процессе старения этих растворов происходит эволюция их структурной организации. Согласно литературным данным [5,8–10], степень гидролиза и, как следствие, размеры образовавшихся коллоидных частиц, зависят как от pH среды, так и от соотношения ион циркония/анион соли (хлорид, нитрат, сульфат). Вместе с тем, несмотря на интенсивные исследования в области структуры растворов солей циркония разной природы, вопросы влияния природы аниона соли на размеры коллоидных частиц и процессы структурообразования в результате старения растворов в литературе практически не затронуты.

В настоящей работе проведено исследования влияния природы аниона соли на размеры коллоидных частиц в растворах солей циркония и эволюция их структуры в процессе старения.

#### **Экспериментальная часть**

Исследуемые растворы приготовлены растворением соответствующих основных солей циркония в дистиллированной воде, концентрация соли в

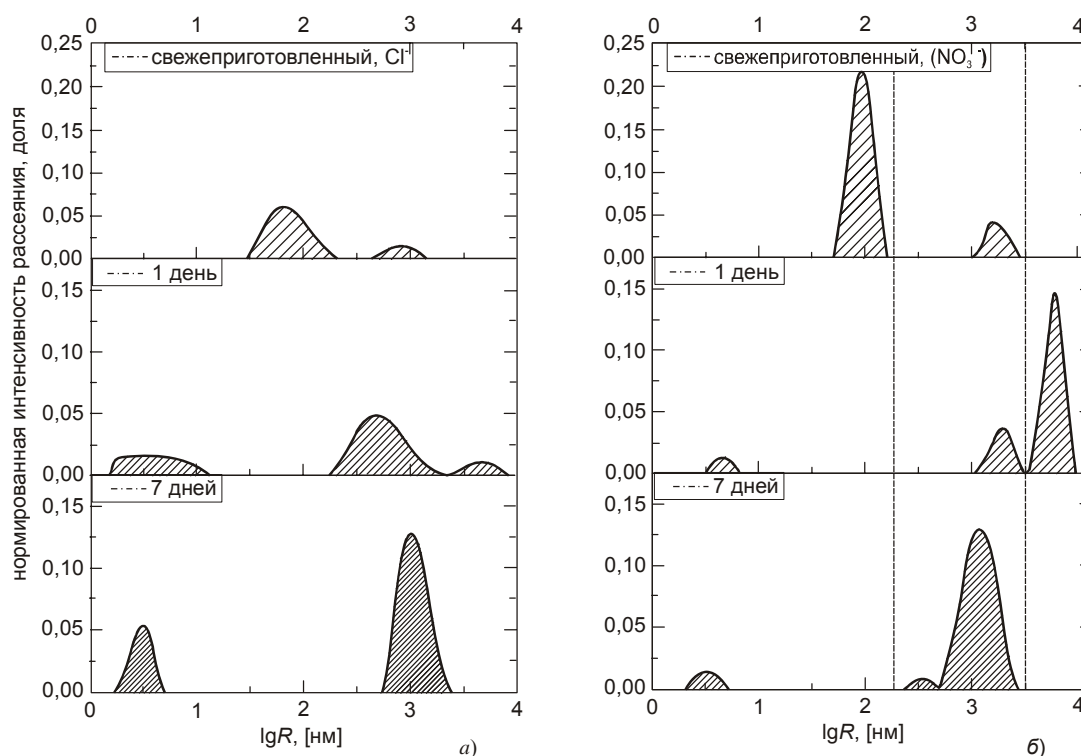
растворе составляла 2 моль/л. Перед измерениями растворы были обеспылены фильтрованием через мембранные фильтры Millipore с диаметром пор 1,2 мкм непосредственно в измерительную кювету.

Исследования проводили методом фотонной корреляционной спектроскопии (ФКС) [11,12] с углом рассеяния  $90^\circ$ . Источником света служил He-Ne лазер с длиной волны  $\lambda=633$  нм, мощностью 16 мВт. Термостатирование исследуемых растворов проводилось в измерительной кювете при температуре  $30 \pm 0,1^\circ\text{C}$  в течение 25 мин. Автокорреляционные функции флуктуации интенсивности рассеянного света (АКФ) измерены с помощью 288-канального коррелятора Foto-Cor-SP с логарифмической временной шкалой от  $2,5 \cdot 10^{-8}$  до 6800 с и временем накопления сигнала 1200 с.

На основе анализа АКФ в пакете программ DynaLS получена информация о коэффициенте диффузии частиц и распределении рассеивающих частиц по коэффициентам диффузии, что позволило рассчитать гидродинамические радиусы в приближении эквивалентных сферических частиц по уравнению Эйнштейна-Стокса. Ошибка измерения величин радиусов составляет  $\pm 3$  нм.

### Обсуждение результатов

На рисунке 1 приведены восстановленные из АКФ распределения интенсивности рассеяния для растворов исследуемых солей циркония. Как видно из представленных данных, для свежеприготовленных растворов характерно бимодальное распределение интенсивности, что свидетельствует о присутствии в структуре раствора областей рассеяния с различными размерами гидродинамических радиусов. Учитывая, что соли циркония в растворах гидролизуются, далее будем считать рассеивающими структурами коллоидные частицы, образующиеся в процессе гидролиза соответствующих солей.



**Рис. 1.** Распределение частиц по размерам в процессе эволюции структуры раствора солей при старении: а) оксохлорид б) оксонитрат циркония

Результаты исследования показывают, что свежеприготовленные растворы солей имеют бимодальное распределение по размерам рассеивающих областей. При этом характер кривой рассеяния и размеры гидродинамических радиусов коллоидных частиц в растворах определяются природой аниона. Так, для оксохлоридной соли мы имеем два характерных размера коллоидных частиц — 64 нм и 835 нм, тогда как для оксонитратной соли 116 и 1530 нм. Отметим, что проведенные исследования не выявили в свежеприготовленных растворах обеих солей частиц с малыми размерами гидродинамических радиусов 3–10 нм, которые являются «строительным материалом» больших частиц. Вероятно, размеры таких первичных частиц меньше 3 нм, что сравнимо с ошибкой измерения радиусов. Эти мелкие первичные частицы образуют агрегаты размерами 64 и 116 нм, которые в свою очередь агрегируются в более крупные образования, для оксохлоридной и оксонитратной солей соответственно, см. рис. 1. Анализируя интервал распределения по размерам коллоидных частиц, заметим, что в случае раствора оксохлоридной соли он более широкий по сравнению с оксонитратной солью: он охватывает диапазон от 30 до 180 нм для первого пика и 500–1300 нм для второго пика. Для сравнения, в растворе оксонитратной соли диапазон распределения интенсивности рассеяния для первого максимума составляет 90–140 нм, для второго 1300–1700 нм. Как видно, коллоидные частицы в растворе оксонитратной соли имеют характерные размеры гидродинамических радиусов примерно в 2 раза выше, чем в растворе оксохлорида. Это может быть связано, с более низкой температурой начала гидролиза в растворах оксонитратной соли 46°C по сравнению с раствором оксохлорида, для которого температура полного гидролиза составляет 70,5°C.

Исследование эволюции структурной организации в растворах рассмотренных солей показало, что в процессе старения растворов происходит реорганизация структуры раствора, см. рис.1. Согласно представленным данным, выдержка в течении 24 часов (1 дня) приводит к перераспределению интенсивности рассеяния и в растворе наблюдается полимодальное распределение коллоидных частиц по размерам. Как и следовало ожидать, происходит увеличение размера гидродинамических радиусов частиц за счет проходящих при старении процессов коагуляции. Так характерные размеры гидродинамических радиусов увеличиваются и составляют 214 нм, 1800 и 7000 нм для частиц в растворе оксонитрата и 450 нм и 5000 нм в случае оксохлоридной соли. Видно, что размеры гидродинамических радиусов частиц в стареющем растворе (24 часа) увеличиваются на порядок по сравнению с размерами частиц в свежеприготовленном растворе. Необходимо отметить появление в растворах частиц с характерными размерами гидродинамических радиусов в диапазоне 4–6 нм и 2–12 нм для оксонитратной и оксохлоридной соли соответственно, см. рис.1. Появление в процессе старения частиц с такими размерами вероятнее всего связано с ростом первичных частиц, размеры которых в свежеприготовленных растворах были меньше 3 нм и не фиксировались в измерении. Как и в случае свежеприготовленных растворов оксонитратные соли имеют более узкое распределение интенсивности рассеяния, т.е. более узкий разброс по размерам коллоидных частиц.

Дальнейшее выдерживание раствора в течение 7 суток приводит к дальнейшей реорганизации структуры растворов. При этом исчезают пики интенсивности рассеяния света, вызванные рассеянием на крупных частицах с размерами выше 3000 нм, что связано с оседанием последних в результате потери структурной устойчивости системы. В системе устанавливается

распределение частиц с существенно отличающимися характерными размерами. Согласно полученным данным первый диапазон соответствует размерам 4 нм и 3 нм, второй — 1800 нм и 900 нм для оксонитратного и оксохлоридного раствора соответственно. Для оксонитратного раствора наблюдается также пик рассеяния при 400 нм.

Таким образом, картина распределения интенсивности светорассеяния в процессе старения растворов солей циркония определяется природой аниона соли. Гидролиз в растворе оксонитратных солей приводит к образованию более крупных, по сравнению с растворами оксохлоридных солей, коллоидных частиц с достаточно узким распределением по размерам. Такое различие в структуре растворов с нитрат-ионом и хлорид-ионом не получается описать только влиянием их электростатической природы и размеров, поскольку гидратирующая и координирующая способность по отношению к воде у них практически одинакова [13]. Такое поведение в водных растворах вероятнее всего может быть связано с различием в геометрических характеристиках этих ионов. Так, сферические ионы хлора, несмотря на достаточно большой радиус 0,181 нм, способны размещаться в каркасе водной матрицы раствора без существенных изменений локальной структуры воды, тогда как треугольная форма нитрат-иона практически такого же радиуса 0,189 нм приводит к более существенным нарушениям в ближайшем окружении [14]. Вследствие этого, происходит разрушение сольватной оболочки и уменьшение толщины диффузного слоя коллоидных частиц в оксонитратных растворах. Это, наряду с более низкой температурой гидролиза солей оксонитрата приводит к образованию в процессе гидролиза более крупных частиц.

### Литература

1. Танабе К. Катализаторы и каталитические процессы. — М: Мир, 1993.
2. Белоус А.Г., Пашков Е.В., Макаренко А.Н. // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии, 2003. — Т. 1. — С. 85–107.
3. 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.
4. Печенюк С.И., Наконечный В.Н. // Изв. Челяб. науч. центра УрО РАН, 2006. — № 4. — С. 69–72.
5. Woodhead J.L. // J. Mater. Ed., 1984. — N6. — С. 887–925.
6. Clearfield A. // Rev. Pure and Applied Chem., 1964. — V. 14. — С. 91–108.
7. Канажевский В.В., Шмачкова В.П., Коцаренко Н.С., Коломийчук В.Н., Кочубей Д.И. // Журн. структур. химии, 2006. — Т. 47. — № 5. — С. 874–881.
8. Singhal A., Toth L.M., Beaucage G., Lin J., Peterson J. // J. Colloid and Interface Science, 1997. — V. 194. — С. 470–481.
9. Tosan J.-L., Durand B., Roubin M., Chassagneux F., Mossoni L., Bertin F., Moraweck B. // J. Non.-Cryst. Sol., 1993. — V. 160. — С. 167–176.
10. Pronin I.S., Vashman A.A. // Russ. J. Inorg. Chem. - 1987. — V.32, N3 - 338-341.
11. Berne B.J., Pecora R. Dynamic Light Scattering with Application to Chemistry, Biology and Physics. Mineola, New York: Dover Publ., 2002.
12. Pecora R. Dynamic Light Scattering Application of photon Correlation Spectroscopy. New York-London: Plenum Press, 1985.
13. Ariza María J., Otero Toribio F. // J. Membrane Science, 2007. — V. 290. — N 1–2. — С. 241–249.
14. Казимиров В.П., Гречишкина (Легкобыт) А.Ю., Третьяков Д.О. // Укр. хим. ж., 1997. — Т. 63. — № 12. — С. 93–98.

© Горбань О.А., Радченко Ф.С., Пещерова Н.А., 2010

Поступила в редакцию 12.01.2010 г.