

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  $\pm 4$  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  $\text{nm}^{-1}$ . 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  $\text{cm}^{-1}$  с разрешением 4  $\text{cm}^{-1}$  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

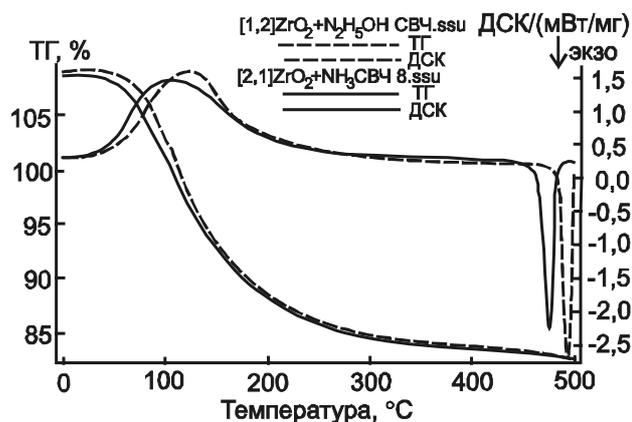


Рис. 1. Спектры а) ДСК и б) ТГ ксерогелей, полученных при использовании разных агентов-осадителей

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 эндотер-мический эффект, соответ-ствующий процессам дегидрата-ции 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  $103^\circ\text{C}$  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  $124^\circ\text{C}$ . 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  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $492^\circ\text{C}$  и  $475^\circ\text{C}$  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 ( $\nu_s$ ) (рис.1а) наблюдается широкая спектральная

полоса 2500–3700  $\text{см}^{-1}$ , 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  $\text{см}^{-1}$  можно отнести к деформационным колебаниям адсорбированной воды, область 1500–1580  $\text{см}^{-1}$  к деформационным колебаниям гидроксильных групп связанных с металлом М-ОН (МОН)), а область 1300–1400  $\text{см}^{-1}$  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  $\text{см}^{-1}$  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  $\text{см}^{-1}$  соответствует колебаниям ОН групп адсорбированной воды, полосы при 1530 и 1570  $\text{см}^{-1}$  – терминальным ОН группам включенным в слабую водородную связь, и полосы при 1335 и 1393  $\text{см}^{-1}$  — 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  $\text{см}^{-1}$ .

Эти данные находятся в согласии с данными ДСК о различном соотношении компонент в структуре гидратных оболочек ксерогелей синтезированных из гидрогелей с использованием осадителей  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . 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 гидроксильных групп 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			
	$\text{N}_2\text{H}_4$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_3$	$\text{H}_2\text{O}$
1300–1400 $\text{cm}^{-1}$	30.7 (0.68)		38.4 (0.9)	
1500–1580 $\text{cm}^{-1}$	44.5 (1)		42 (1)	
1580–1680 $\text{cm}^{-1}$	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  $\text{cm}^{-1}$  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].

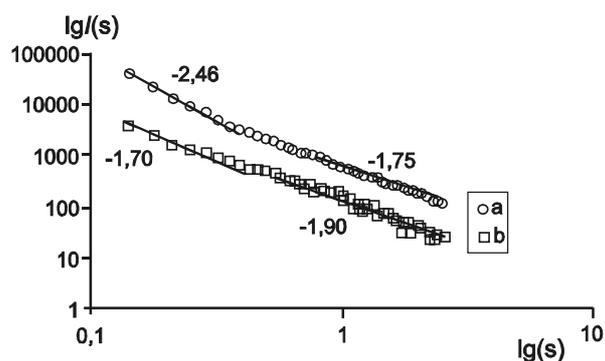


Рис. 3. Профили МУРР в координатах  $\lg(I(s))-\lg(s)$  для ксерогелей: а) осадитель  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , б) осадитель  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

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  $\text{Å}^{-1}$  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  $\text{Å}^{-1}$  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