

PACS numbers: 68.37.Lp, 68.47.-b, 76.30.-v, 78.30.-j, 78.67.Rb, 81.07.Wx, 81.40.Vw

Использование высокого гидростатического давления для управления пористой структурой и состоянием поверхности наночастиц диоксида циркония

О. А. Горбань, С. А. Синякина, В. А. Глазунова, С. В. Горбань*,
Р. А. Яковлева**, Е. Ю. Спирина**, Ю. М. Данченко**, Т. Е. Константинова

*Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина НАН Украины,
ул. Р. Люксембург 72,
83114 Донецк, Украина*

**Донецкий национальный университет экономики и торговли,
ул. Щорса, 31,
83050 Донецк, Украина*

***Харьковский технический университет строительства и архитектуры,
ул. Сумская, 40,
61002 Киев, Украина*

Методами ІК-фур'є-спектроскопії вивчені зміни в гідратній оболонці ксерогеля в умовах впливу високого гідростатичного тиску (ВГД). Показано, що застосування ВГД на стадії формування наночастиць ксерогеля дозволяє керувати пористою структурою і станом поверхні оксидних наночастиць.

Методами ІЧ-Фур'є-спектроскопії вивчено зміни в гідратній оболонці ксерогелю в умовах дії високого гідростатичного тиску (ВГТ). Показано, що застосування ВГТ на стадії формування наночастинок ксерогелю дозволяє керувати пористою структурою і станом поверхні оксидних наночастинок, що синтезуються на їх основі.

Changes in hydrate cover of xerogel under the conditions of high hydrostatic pressure (HNP) are studied by the methods of infrared Fourier spectroscopy. As shown, the HNP application at the stage of xerogel-nanoparticles' formation enables one to govern both the porous structure and the state of a surface of the oxide nanoparticles synthesized on their base.

Ключевые слова: поверхность, пористые наночастицы диоксида циркония, высокое гидростатическое давление, парамагнитный центр.

(Получено 18 октября 2010 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Известно, что системы на основе диоксида циркония обладают большим богатством различных неупорядоченных структур, образующихся в ходе сложных физико-химических процессов превращения коагель–ксерогель–аморфный гидроксид–оксид [1]. При этом структурные изменения, происходящие на каждой стадии превращения, можно рассматривать как результат действия множества процессов: дегидрогенизации, дегидратации, деструкции и кристаллизации [2]. Важным моментом является управление структурной организацией и состоянием гидратной оболочки промежуточного продукта синтеза оксидных частиц — ксерогеля, поскольку целенаправленное управление структурой, фазовым составом, дисперсностью и состоянием поверхности оксидных частиц начинается уже на ранних стадиях синтеза оксидных частиц [3–5]. При этом эволюция структурной организации такой системы проходит путь от связанной системы самоорганизующихся в процессе химического синтеза аморфных наночастиц до системы слабоагрегированных оксидных наночастиц. Консолидация в этих системах на каждой из стадий синтеза определяется коллективными эффектами самосборки, обусловленными взаимодействием частиц между собой.

Эффекты коллективного поведения наночастиц обусловлены такими характеристиками нанопорошков как фазовый состав, состояние поверхности и их дисперсность.

Богатство различных неупорядоченных структур, образующихся в ходе синтеза гидроксида циркония, позволяет, изменяя природу прекурсоров, режимы сушки, управлять структурной организацией и состоянием гидратной оболочки промежуточного продукта синтеза оксидных частиц — ксерогеля [4]. Рост частиц, а также формирование структуры, морфологии и состояния поверхности происходит в ходе дальнейшего изотермического отжига в диапазоне температур 400–1000°C.

Ранее в наших работах изучена кинетика кристаллизации таких систем. Однако не была выявлена корреляция между изменениями в структурной организации и состоянии поверхности образующихся наночастиц [5].

Температура отжига обуславливает не только разный размер частиц, но и влияет на природу активных центров на их поверхности [6]. При этом с уменьшением размера частиц увеличивается их удельная поверхность, а природа активных центров и их концентрация определяет реакционную способность частиц.

В рамках данной работы рассмотрены вопросы модификации наноразмерных систем на стадии формирования ксерогеля под действием высокого гидростатического давления (ВГД) и их эволюция

в процессе дальнейшей температурной обработки.

2. ЭКСПЕРИМЕНТ

Синтезированные ксерогели системы ZrO_2-3 мол.% $Y_2O_3-xOH_n$ и $ZrO_2-4,4$ мол.% $Y_2O_3-xOH_n$ формировали в условиях внешних воздействий сверхвысоких частот с частотой 2,45 ГГц и мощностью 500 Вт и воздействия высокого гидростатического давления в диапазоне 100–1000 МПа.

ЭПР-исследования ксерогелей были выполнены на серийном радиоспектрометре с высокочастотной модуляцией PS-100X на частоте 9 ГГц при комнатной температуре.

Мощность СВЧ выбиралась далекой от насыщения изучаемых линий.

В качестве репера концентрации парамагнитных центров (ПМЦ) была использована пятая линия СТС иона двухвалентного марганца в кубической окиси магния прокальброванного образца. Интегральная интенсивность изучаемых спектральных линий определялась по отношению площадей под кривыми поглощения образца и линией репера, которые вычислялись методом двойного интегрирования производных линий поглощения. Относительная ошибка измерений содержания ПМЦ не превышала 20%.

Индикаторный метод для количественного анализа твердой поверхности на содержание кислотно-основных центров адсорбции с дифференциацией их по типу и силе основан на адсорбции молекул зондов на поверхности твердого тела [7]. Адсорбируясь на поверхности твердого оксида, индикатор может менять окраску, которая является мерой кислотности или основности этой поверхности. В основе методики лежит адсорбция одноосновных индикаторов на твердой поверхности из водной среды.

Ассортимент используемых индикаторов позволяет регистрировать кислотно-основные центры в диапазоне кислотности от $-0,29$ до $12,8$. При необходимости спектр исследуемых индикаторов можно расширить.

Количественное определение центров адсорбции (A , моль/г) данной кислотной силы выполняют спектрофотометрическим методом в видимой области спектра.

Зная значения удельной поверхности исследуемых твердых оксидов, можно рассчитать концентрацию центров адсорбции на поверхности частиц дисперсного материала:

$$n = \frac{AN}{S}, \quad (1)$$

где n — концентрация активных центров, $1/\text{см}^2$; A — адсорбция,

моль/г; N — число Авогадро, равное $6,02 \cdot 10^{23}$ моль $^{-1}$; S — удельная поверхность, см 2 /г.

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как отмечено ранее, на стадии синтеза гидрогеля происходит образование протяженных объемных морфологических форм, содержащих воду, в том числе, и химически связанную [8, 9]. Ксерогель, синтезируемый из такого гидрогеля, в процессе сушки наследует гидратную оболочку, состояние которой изменяется в условиях воздействия ВГД, что проявляется в изменении формы ИК-спектра диффузного отражения в области валентных колебаний (см. рис. 1).

При этом, как видно из представленных данных, изменение состояния гидратной оболочки немонотонным образом зависит от величины приложенного ВГД с экстремумом в районе 600 МПа. Отметим, что для систем, подвергнутых воздействию ВГД, наблюдается

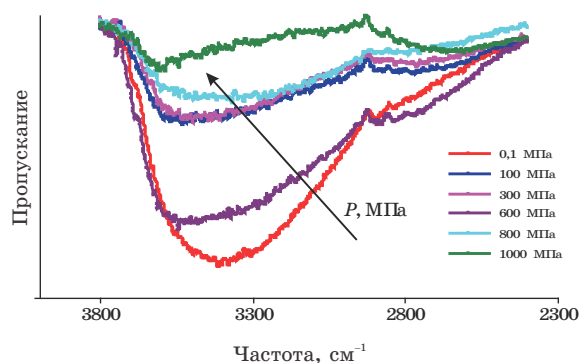


Рис. 1. ИК-фурье-спектр диффузного отражения модифицированных ксерогелей.

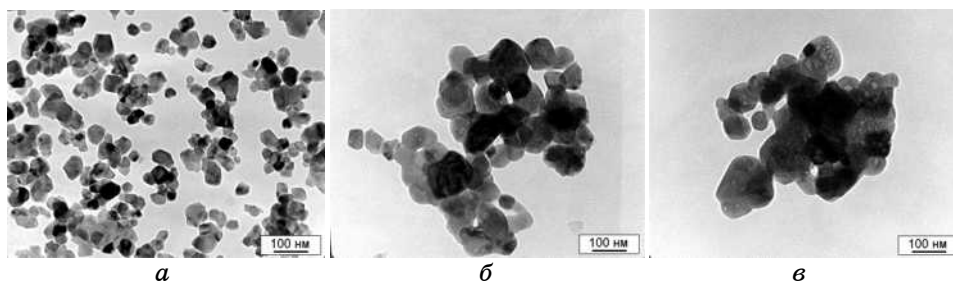


Рис. 2. Морфология оксидных наночастиц с температурой отжига 1000°C: а) из исходного ксерогеля; б) из ксерогеля, сформированного в условиях 600 МПа; в) из ксерогеля, сформированного в условиях 1000 МПа.

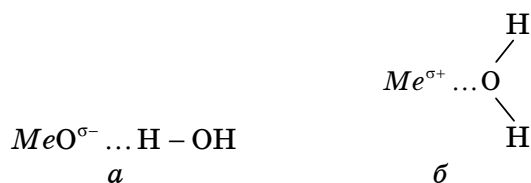
расширение области валентных колебаний вплоть до 2500 см^{-1} , что свидетельствует об усилении вклада ОН-групп, включенных в водородную связь. Варьирование величины ВГД приводит к модификации гидратной оболочки ксерогеля, состояние которой наследуется в процессе синтеза оксидных наночастиц в диапазоне температур $500\text{--}1000^\circ\text{C}$.

Увеличение вклада в гидратную оболочку ксерогеля более связанных компонентов приводит к формированию в процессе последующей температурной обработки пористых наночастиц, структура которых зависит от предыстории модифицирования ксерогеля. На рисунке 2 представлена морфология оксидных порошков с различной предысторией модификации ксерогеля и отожженных при 1000°C .

Согласно представленным данным ТЭМ, показано, что морфология этих систем существенным образом отличается от морфологии исходной системы. Как видно, исходный оксидный порошок представляет собой частицы со средним размером 35 нм , соединенные в мягкие агрегаты. Первичные частицы плотные.

Оксидные порошки, синтезированные из обжатых ксерогелей, обладают пористой структурой. Так система, полученная из ксерогеля (давление обжатия 600 МПа), имеет средний размер частиц до 100 нм и размер пор до 20 нм . Система (давление обжатия ксерогеля 1000 МПа) имеет более крупные частицы до 200 нм с размерами пор в диапазоне от $3,5$ до 20 нм .

Отметим, что на поверхности оксидов, синтезированных из ксерогелей, подвергнутых высокому гидростатическому давлению, изменяется кислотно-основной баланс (см. табл.). Известно, что поверхность оксидов можно описать с точки зрения твердых кислот и оснований с активными центрами кислотного и основного типа [7]. При этом принадлежность центров к льюисовскому апротонному типу определяется наличием акцепторного или донорного поверхностного состояния, локализованного на не полностью координированных атомах элементов вещества на его поверхности. Кислоты и основания Бренстеда образуются в результате адсорбции молекулы воды или ее фрагментов на соответствующих центрах Льюиса по кислотному (а) и основному (б) механизмам:



Согласно полученным данным, для этих систем увеличивается количество бренстедовских кислотных центров средней силы

ТАБЛИЦА. Количество центров адсорбции с разным pK_a для порошка системы $ZrO_2-3\% Y_2O_3$ температура отжига $1000^\circ C$.

Порошок	pK_a								$\Sigma A \cdot 10^7$, моль/г
	-0,29	+1,5	+3,46	+6,4	+7,3	+8,0	+10,5	+12,8	
	Количество центров адсорбции $A \cdot 10^7$, моль/г								
0,1 МПа,	3,4	4,7	11,9	85,5	313,9	10,3	154,9	2842,1	3426,8
600 МПа	9,8	5,9	37,3	26,0	69,5	30,8	154,7	2324,5	2658,3
1000 МПа	2,0	2,9	31,6	8,6	18,3	18,4	87,0	222,3	391,1

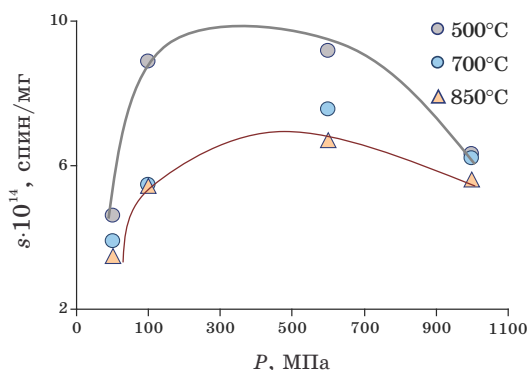


Рис. 3. Изменение концентрации парамагнитных центров Zr^{3+} для систем с разной температурой отжига и различной предысторией модификации ксерогеля.

$pK_a = +3,46$; при этом количество слабых кислотных центров силы $pK_a = +6,4$ и амфотерных сил $pK_a = +7,3$ значительно убывает. Для случая брэнстедовского основного центра наблюдается уменьшение количества слабых основных центров, но количество сильных центров увеличивается. Необходимо отметить, что для этих систем общее количество активных центров на поверхности частиц порошка уменьшается, например, для системы 1000 МПа это уменьшение примерно в 10 раз. Количество льюисовских центров с $pK_a = -0,29$ возрастает для порошка, полученного из ксерогеля, подвергнутого воздействию давления 600 МПа.

Как отмечено выше, воздействие высокого гидростатического давления на ксерогель приводит к увеличению доли адсорбированной воды на поверхности оксидных частиц. Согласно изложенным выше представлениям, адсорбированная вода связывается на поверхности с катионом металла. Отжиг при температуре способствует уходу воды с поверхности, в результате чего происходит освобождение катиона металла. Имея неспаренный электрон, этот катион является парамагнитным центром и может быть зарегистри-

рован методом ЭПР.

На рисунке 3 представлены рассчитанные концентрации парамагнитных центров Zr^{3+} . Этому парамагнитному центру соответствует в спектре ЭПР анизотропный сигнал с g -факторами $g_{\perp} = 1,975$ и $g_{\parallel} = 1,95$.

Как видно из представленных данных, с увеличением температуры отжига количество центров Zr^{3+} уменьшается для всех исследуемых систем. Для систем, у которых ксерогель был предварительно обжат, увеличивается концентрация этих центров. При этом изменение немонотонным образом зависит от величины давления обжата, имея экстремум при 600 МПа. Отметим, что для системы, ксерогель которой был обжат при 1000 МПа, количество парамагнитных центров изменяется незначительно.

Таким образом, изменяя состояние гидратной оболочки на стадии формирования наночастиц ксерогеля под воздействием высокого гидростатического давления, можно управлять пористой структурой и состоянием поверхности синтезируемых на их основе оксидных наночастиц.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. В. Б. Фенелонов, *Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов* (Новосибирск: Изд-во Сибирского отделения РАН: 2002).
2. В. Н. Стрекаловский, Ю. М. Полежаев, С. Ф. Пальчужев, *Оксиды с примесной разупорядоченностью: состав, структура, фазовые превращения* (Москва: Наука: 1987).
3. V. Santos, M. Zeni, C. P. Bergmann, and J. M. Hohemberger, *Rev. Adv. Mater. Sci.*, **17**: 62 (2008).
4. A. G. Belous, E. V. Pashkova, and A. N. Makarenko, *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*, **1**, № 1: 85 (2003).
5. Т. Е. Константинова, Н. П. Пилипенко, Г. К. Волкова, В. А. Глазунова, И. А. Даниленко, Н. В. Токий, В. В. Токий, А. С. Дорошкевич, И. К. Носолев, *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*, **2**, № 2: 609 (2004).
6. Н. А. Пещерова, О. А. Горбань, С. В. Горбань, *Наукові праці ДонНТУ. Серія: Хімія і хімічна технологія*, **14**: 81 (2010).
7. К. Танабе, *Катализаторы и каталитические процессы* (Москва: Мир: 1993).
8. А. Н. Харланов, Н. А. Зубарева, Е. В. Лунина и др., *Вестник Московского университета. Серия 2. Химия*, **39**, № 1: 29 (1998).
9. И. И. Плюснина, *Инфракрасные спектры минералов* (Москва: Изд-во МГУ: 1976).