

ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕЛЕЙ ОКСИГИДРАТА ЦИРКОНИЯ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА

А.А. Лымарь, В.В. Авдин

Как известно [1, 2] гели оксигидратов циркония представляют собой большую группу соединений, свойства которых меняются в широких пределах. Детально описать структуру подобных соединений довольно сложно. Однако такие структурные параметры как координационное число первой координационной сферы (кислород вокруг циркония) и расстояние Zr–O, в совокупности с другими физико-химическими характеристиками гелей, позволяют дать количественную характеристику гелей при варьировании условий синтеза. В данной работе изучены особенности расположения кислорода в ближайшем окружении циркония в оксигидратных гелях, синтезированных следующими методами:

Метод I. Быстрый гидролиз аммиаком. Количество исходной соли металла в реакторе – 0,07 моль. Расчётный объём раствора оксихлорида циркония с концентрацией 0,1 моль/л помещали в пятилитровый реактор и разбавляли дистиллированной водой до 4 л. Расчётный объём (уточнённый предварительно проведёнными синтезами) водного раствора щелочного агента с концентрацией 0,1 моль/л разбавляли до 1 л и при непрерывном перемешивании вводили в маточный раствор. рН синтеза – 9,05.

Метод II. Медленный гидролиз аммиаком. Количество исходной соли, концентрации и порядок введения реагентов, конечный рН такие же, как в методе I. Исходный объём маточного раствора – 2 л, конечный (после введения щелочного агента) – 5 л.

Метод III. Сверхмедленный гидролиз аммиаком. Количество исходной соли, концентрации и порядок введения реагентов, конечный рН такие же, как в методе I. Исходный объём маточного раствора – 1 л, конечный (после введения щелочного агента) – 5 л.

Гели высушивали до воздушно-сухого состояния и гранулировали, отбирая для исследований фракцию с размерами 1,00...1,25 мм.

Синтезированные образцы изучали методом рентгеноструктурного анализа на дифрактометре ДРОН-3М, используя $\text{CuK}\alpha$ -излучение. Результаты обрабатывали по стандартной методике, изложенной в работе [3]. В полученную зависимость интенсивности рассеяния от дифракционного вектора $s = 4\pi\sin\Theta/\lambda$ вводили поправку на поляризацию, приводили к электронным единицам путем нормировки на суммарную интенсивность независимого рассеяния с последующим исключением комптоновского рассеяния. Поглощением пренебрегали в виду его незначительности.

Вид распределения интенсивности рассеяния рентгеновских лучей гелями $\text{ZrO}_2 \cdot k\text{H}_2\text{O}$ характерен для рентгеноаморфных материалов; дифракционных максимумов, соответствующих кристаллическим фазам, не обнаружено (рис. 1).

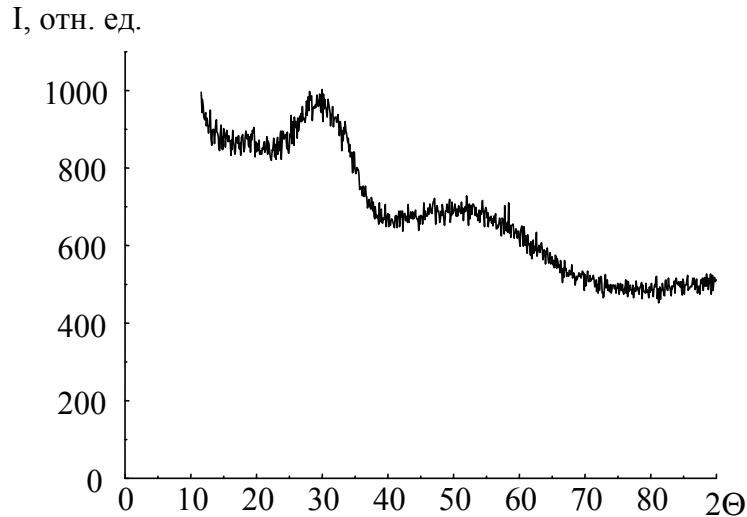


Рис. 1. Диффрактограмма аморфного оксигидрата циркония

Радиусы координационных сфер r_{ij} , величины σ_{ij} , определяющие их размытие в аморфном материале и координационные числа N_{ij} рассчитывали методом парных функций Финбака–Уоррена [4]. Метод предполагает построение кривых распределения функций парного взаимодействия атомов из экспериментальных интенсивностей рассеяния, определяемых соотношением

$$\sum_j \sum_i \frac{N_{ij}}{r_{ij}} P_{ij}(r) = 2\pi^2 r \rho_e \sum_j Z_j + \int_0^{s_{\max}} s \cdot i(s) \exp(-\alpha^2 s^2) \sin(sr) ds, \quad (1)$$

где суммирование (по j) ведётся по составу ячейки, которая для геля $ZrO_2 \cdot kH_2O$ включает 1 атом циркония, $2+k$ атома кислорода и $2k$ атома водорода, ρ_e – средняя электронная плотность; Z_j – порядковый номер элементов, входящих в состав ячейки; $i(s) = (I - \sum_j f_j^2) g^{-2}(s)$, I – интенсивности рассеяния в электронных единицах; f_j – функция атомного рассеяния j -го сорта; $g^2(s)$ – обостряющий множитель; $\exp(-\alpha^2 s^2)$ – фактор затухания; $P_{ij}(r)$ – функция парного взаимодействия атомов.

Правую часть (1) обозначили $D(r)$ и вычислили, используя известные данные и экспериментальные значения интенсивности. Парные функции находили Фурье-преобразованием теоретической функции, соответствующей интерференции между атомами данного типа и постоянному межатомному расстоянию r_{ij}

$$P_{ij}(r) = \int_0^{s_{\max}} \frac{f_i f_j}{g^2(s)} \exp(-\alpha^2 s^2) \sin(sr_{ij}) \sin(sr) ds. \quad (2)$$

$P_{ij}(r)$ описывает распределение электронной плотности одной, отдельно взятой пары атомов и зависит от сорта атомов, образующих пару. По-

скольку в реальном материале всегда имеется некоторый разброс меж-атомных расстояний, вводили функцию распределения расстояний $G(r'_{ij})$:

$$G(r'_{ij}) = A \exp\left(-\frac{(r'_{ij} - r_{ij})^2}{2\sigma_{ij}^2}\right), \quad (3)$$

где A – нормирующий множитель. Эффективная парная функция имела вид свёртки (2) с (3). Значения функций атомного рассеяния и других используемых констант брали из [4].

Полученные данным методом радиусы координационных сфер r_{ij} , величины их размытия σ_{ij} и координационные числа N_{ij} являются усредненными по объему всего исследуемого образца.

Характер поведения кривых $D(r)$ для всех исследованных оксигидратов одинаков (рис. 2). Наблюдаемые изменения в $D(r)$ ограничиваются изменением высоты, а также незначительным смещением и уширением пиков. Величина σ_{ij} для той же связи менее $0,1 \text{ \AA}$, что говорит о небольшом разбросе значений длины данной связи в объёме исследуемого вещества.

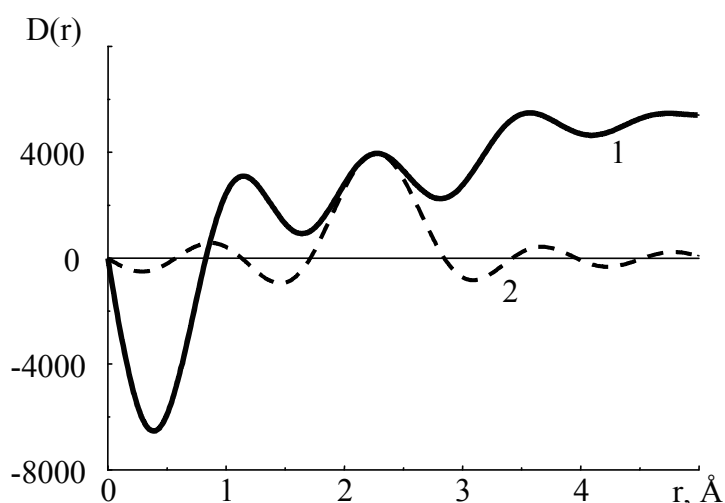


Рис. 2. Функция радиального распределения электронной плотности (1) и парная функция Zr-O (2)

Рассчитанные по дифрактограммам усреднённые по объёму радиусы первой и второй координационных сфер и координационное число циркония сведены в таблице. Там же помещены средняя пикнометрическая плотность и количество брутто-воды.

Пикнометрическая плотность, количество брутто воды и результаты данных анализа дифрактограмм гелей оксигидратов циркония

Метод синтеза	kH_2O	$\rho_{\text{пикнь}}, \text{кг/м}^3$	$r_1, \text{\AA}$	$r_2, \text{\AA}$	КЧ_{ZrO}
I	2,84	2600	2,02	3,64	7,84
II	2,50	2700	2,02	3,58	8,61
III	3,20	2700	2,07	3,67	6,64

В гелях, полученных II методом, координационные числа первой сферы максимальны, расстояние Zr–O минимально, а количества брутто-воды kH_2O невелики. По-видимому, полимеризация в таких образцах происходит за счёт образования мостиковых ол-связей. КЧ и расстояние до второй координационной сферы – максимальны, и, вероятно, большее количество координированной воды является жестко связанной.

Гели, синтезированные медленным гидролизом, обладают развитой сеткой межмицеллярных ол- и аква-связей, которые не влияют на КЧ, но существенно завышают количество брутто-воды в образцах.

При быстром щелочном гидролизе координационное число и расстояния до первой и второй координационных сфер невелики, степень полимеризации гелей, полученных этим способом мала. Небольшое количество брутто-воды может объясняться образованием матрицы геля за счет мостиковых аква-групп.

Использование аммиака при быстром гидролизе повышает количество брутто-воды и координационное число циркония. По-видимому, кроме мостиковых аква-групп значительный вклад в образование полимерной матрицы вносят ол-группы.

Библиографический список

1. Прозоровская, З.Н. О гидроокисях циркония и гафния / З.Н. Прозоровская, В.Ф. Чуваев, Л.Н. Комиссарова // Журн. неорганической химии. – 1972. – Т. 17. – С. 1524–1528.
2. Рейнтен, Х.Т. Строение и свойства адсорбентов и катализаторов / Х.Т. Рейнтен. – М.: Наука, 1973. – 322 с.
3. Миркин, Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов / Л.И. Миркин. – М.: Физматгиз, 1961. – 863 с.
4. Скрышевский, А.Ф. Структурный анализ жидкостей и аморфных тел / А.Ф. Скрышевский. – М.: Высш. шк., 1980. – 328 с.