

02.00.04  
0-433

На правах рукописи



Белканова Марина Юрьевна

**РАЗЛИЧАЮЩИЕСЯ ТИПЫ ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ  
В ОКСИГИДРАТАХ ГАДОЛИНИЯ И ИТТЕРБИЯ**

Специальность 02.00.04 – “Физическая химия”

Автореферат  
диссертации на соискание учёной степени  
кандидата химических наук

Челябинск

2004

Работа выполнена на кафедре общей и инженерной экологии  
Южно-Уральского государственного университета.

Научный руководитель – действительный член РАЕН,  
доктор химических наук,  
профессор Ю.И. Сухарев.

Официальные оппоненты: доктор химических наук,  
профессор А.Г. Рябухин;  
кандидат технических наук,  
доцент А.В. Свиридов.

Ведущее предприятие – Уральский государственный  
технический университет  
(УГТУ-УПИ).

Защита состоится 16 июня 2004 г., в 14 часов, на заседании диссертационного  
совета Д 212.298.04 при Южно-Уральском государственном университете.

Адрес: 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76, ЮУрГУ.  
Учёный совет университета, тел. (3512) 67-91-23.  
Факс (3512) 63-56-72.

Автореферат разослан 12 мая 2004 г.

Учёный секретарь  
диссертационного совета,  
доктор физико-математических  
наук, профессор



Б.Р. Гельчинский.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

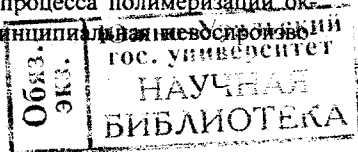
**Актуальность работы.** Получение оксигидратов тяжёлых металлов как посредством варьирования прекурсора, так и варьированием условий синтеза и последующей обработки приводит к образованию морфологически неоднородных материалов, различающихся по физико-химическим характеристикам. Для оптимальной организации реакционной зоны и получения материалов с заданными свойствами необходимо изучить структурно-морфологические особенности различающихся типов оксигидратов и предложить гипотезу их формирования. В качестве объекта исследования были выбраны оксигидраты гадолиния и иттербия, имеющие ярко выраженную морфологическую неоднородность. В литературе практически отсутствуют данные о термическом разложении данных оксигидратов и их эволюции в водных растворах и на воздухе.

**Целью работы** является изучение структурообразования морфологически неоднородных гелей оксигидратов гадолиния и иттербия. В соответствии с поставленной целью решались следующие задачи:

- установить закономерности термических превращений морфологически неоднородных оксигидратов гадолиния и иттербия, полученных при варьировании условий синтеза;
- исследовать поведение системы “оксигидрат гадолиния (иттербия) — растворы собственной соли” в статических и динамических условиях в зависимости от параметров синтеза ксерогелей;
- получить спектральные зависимости ксерогелей гадолиния и иттербия различной морфологии, объяснить их на основе структурно-морфологических особенностей означенных систем;
- изучить особенности образования низкомолекулярных фрагментов оксигидратов гадолиния, иттербия с помощью компьютерного моделирования;
- предложить гипотезу, объясняющую существование морфологически различающихся типов гелеобразования в оксигидратах гадолиния и иттербия.

**Научная новизна.** В диссертационной работе впервые:

- систематически изучены морфологически неоднородные типы оксигидратов гадолиния и иттербия. Установлены особенности термического разложения мелообразных, матовых и стекловидных гелей оксигидратов гадолиния и иттербия, их брутто-состав. Обнаружены особенности эволюции морфологически различающихся типов гелей в воздушно-сухом состоянии;
- показано, что сорбционно-пептизационные и оптические свойства оксигидратов обусловлены непрерывно протекающими эволюционными процессами в оксигидратной матрице геля при контакте с водным раствором;
- произведено компьютерное моделирование процесса полимеризации оксигидратной матрицы, подтверждена её принципиальная возможность



димность. Предложена гипотеза, объясняющая наличие морфологически различающихся типов гелеобразования.

**Практическая ценность работы.** Результаты работы могут быть использованы для оптимальной организации реакционной зоны с целью получения сорбционных материалов с заданными свойствами. Нелинейное поведение химических систем при синтезе оксигидратных материалов накладывает определённые требования к прекурзору, длительности эволюции системы до получения конечного продукта.

**Апробация работы.** Материалы доложены и обсуждены на Уральской конференции по радиохимии (Екатеринбург, УГТУ-УПИ, 27–29 сентября 2001).

**Публикации.** Основные результаты диссертации опубликованы в 5 статьях и 1 тезисах докладов.

**Структура и объём работы.** Диссертация состоит из введения, шести глав, общих выводов, списка использованных источников из 108 наименований, содержит 166 страниц общего текста, включая 49 рисунков и 18 таблиц.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во Введении** кратко излагаются предпосылки для разработки темы диссертации, обосновывается актуальность выполненной работы, представляется её научная новизна.

**В первой главе** представлен обзор литературных сведений, касающихся вопросов химии лантанидов и оксигидратов на их основе. В ней, в частности, рассмотрены закономерности изменения некоторых физико-химических свойств в ряду элементов лантанидного ряда, особое внимание уделено гидратации и термодинамическим свойствам гидратированных ионов. Рассмотрены особенности гидролиза редкоземельных элементов, образования гидроксокомплексов и их полимерных форм. Далее представлены и проанализированы особенности оксигидратных материалов как неорганических сорбентов и имеющиеся в литературе сведения по их модификации с целью повышения обменной ёмкости. Отдельными пунктами приводятся мнения авторов об образовании в подобных системах периодических коллоидных структур и мезофазоподобном состоянии полимерной оксигидратной матрицы. Формирование оксигидратных материалов осуществляется в открытых неравновесных системах, способных обмениваться с окружающей средой и веществом, и энергией, поэтому далее к гелям оксигидратов применена терминология неравновесной термодинамики, представлены основные положения автоволновой гипотезы и некоторые аспекты применения её к оксигидратным гелям, описанные в литературе. Далее приведены и проанализированы сведения относительно термоллиза оксигидратных материалов, полученные разными авторами. Термическое разложение оксигидратов зависит

от условий получения, времени старения и среды, в которой оно протекает. Делается вывод, что у исследователей нет единого мнения относительно схемы дегидратации аморфных образцов, состава промежуточных продуктов, температур максимумов дегидратации и т.п. Теоретические представления о процессе формирования оксигидратной матрицы автор настоящей работы развивает посредством компьютерного моделирования полимеризации. В связи с этим в первой главе рассмотрен метод вероятностного моделирования агломератов, а также выполнен анализ литературных данных о применении квантовых методов для исследования строения гидратированных ионов лантанидов. Делается вывод о возможности успешного применения генетического моделирования в сочетании с квантовыми методами с целью получения представлений о формировании оксигидратной матрицы. На основании анализа литературных данных сформулированы задачи исследования.

*Во второй главе* представлены методики проведения эксперимента и обработки результатов. Гели оксигидратов гадолиния и иттербия синтезировали методом медленного аммиачного ( $\rho=987 \text{ кг/м}^3$ ) осаждения из нитратных растворов, содержащих определённое количество ионов  $\text{Gd}^{3+}$  или  $\text{Yb}^{3+}$  ( $n$ , моль), с последующим перемешиванием реакционной системы в течение двух часов. Исходное количество нитрата гадолиния (иттербия) варьировали в интервале  $0,05 \dots 0,07$  моль с шагом  $0,01$  моль. Интервал изменения pH синтеза составил  $9,5 \dots 10,9$  с шагом  $0,01$  ед. pH. В качестве параметра синтеза использовали количество вещества нитратной соли, поскольку объём смеси при синтезе меняется. По достижении воздушно-сухого состояния гели разделяли вручную на стекловидные (матовые) и мелообразные. Для построения изотерм сорбционно-пептизационного состояния, а также изучения оптических свойств использовали фракцию гелей определённого размера ( $0,3 \dots 0,5$  мм).

Исследование изотерм сорбционно-пептизационного состояния в статических условиях проводили методом изолялярных серий. Навески геля массой  $0,2 \cdot 10^{-3}$  кг приводили в контакт с растворами нитрата гадолиния (иттербия) разной концентрации и постоянной ионной силой на 24 часа. Для поддержания постоянной ионной силы использовали раствор нитрата калия соответствующей концентрации. Получали функциональную зависимость  $\Gamma=f(C_p)$ , где  $\Gamma$ , моль/г, — величина, отражающая изменение количества иона  $\text{Ln}^{3+}$  в растворе, вызванное одним граммом оксигидрата,  $C_p$ , моль/л, — равновесная концентрация ионов  $\text{Ln}^{3+}$  в системе.

Кинетика взаимодействия оксигидратов с сорбатом была исследована в динамических условиях. Для этого через колонку с навеской оксигидрата гадолиния (иттербия) пропускали с постоянной скоростью раствор сорбата, измеряя его концентрацию на выходе из колонки через равные промежутки

времени. В качестве сорбата использовали раствор  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$  (где  $\text{Ln} = \text{Yb}$  или  $\text{Gd}$ ) с концентрацией 0,02...0,1 моль/л с шагом 0,02. Скорость протекания сорбата через колонку, массу сорбента, высоту колонки с сорбентом и интервал времени отбора элюата для измерения концентрации  $\text{Ln}^{3+}$  подбирали на основании результатов предварительных экспериментов. На основании эксперимента были получены зависимости величины сорбции-пептизации от времени пропускания сорбата через колонку  $\Gamma = f(t)$ .

Концентрации ионов  $\text{Gd}^{3+}$  ( $\text{Yb}^{3+}$ ) определяли не менее, чем в трёх параллельных измерениях, методом комплексонометрии в присутствии ксиленолового оранжевого в качестве индикатора. Величину pH среды определяли с помощью цифрового универсального иономера И-120.2. Во всех расчётах доверительный интервал вычисляли для доверительной вероятности 95 %.

Зависимости  $\Gamma = f(t)$  и  $\Gamma = f(C_p)$  аппроксимировали функцией, приведённой в литературе для аналогичных систем циркония и имеющей вид

$$\Gamma = \Gamma_0 + \sum_{i=1}^n A_i \arcsin(\sin(\omega_i t + \varphi_i)), \quad (1)$$

где  $\Gamma_0$  — некоторая константа, имеющая смысл среднего значения сорбции, вблизи которого происходят колебания,  $A_i$  и  $\omega_i$  — амплитуда колебаний и их частота,  $\varphi_i$  — фазовое отклонение. Количество значимых слагаемых  $n$  в сумме соответствует количеству упорядоченных областей в геле с определённым типоразмером. Адекватность данной модели для систем, использованных в данной работе, подтверждена с помощью критерия Фишера (уровень значимости 0,05).

Мелкообразные, матовые и стекловидные гели оксигидратов были изучены методом термогравиметрии, совмещённым с дифференциальным термическим анализом. Кривые дифференциального термического анализа (ДТА) и потери массы (ТГ) усреднялись по результатам трёх параллелей. По кривым ТГ и ДТА выделяли этапы эндотермического процесса, для каждого из которых определяли следующие параметры термоллиза: 1) брутто-состав образцов  $k$ , моль  $\text{H}_2\text{O}$ /моль  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ ; 2) количество воды  $k_i$ , моль  $\text{H}_2\text{O}$ /моль  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ , отщепляемой в интервале  $i$ ; 3) относительную удельную энтальпию  $i$ -го этапа эндотермического превращения,  $\Delta H_i/k_i$ , отн.ед. Для перевода относительной величины энтальпии  $\Delta H_i$  в абсолютные единицы необходимо знать калибровочный коэффициент для каждого значения температуры  $i$ , либо закон зависимости теплоёмкости образца в данном интервале температур [1], что определить пока не удалось. Относительные значения величины энтальпии  $\Delta H_i$  получены в одинаковых условиях эксперимента и на одном приборе, следовательно, сравнимы друг с другом. Дериватограммы строили в виде зависимости ДТА и ТГ от температуры нагрева печи. Исследования проводили на дериватографе Paulik–Paulik–Erdey 3434–С при линейном нагреве печи со скоростью 0,167 К/с (10°С/мин).

Оптические характеристики гелей исследовали турбидиметрическим методом на концентрационном фотоколориметре КФК-3, отбирая водную суспензию воздушно-сухого геля в кювету с толщиной светопоглощающего слоя 1 мм. В качестве раствора сравнения использовали дистиллированную воду. Спектры образцов снимали в диапазоне длин волн 315...750 нм с шагом 5 нм в сериях, каждая из которых состоит из трёх последовательно снятых спектров. Между сериями кюветы с образцами выдерживали в темноте в течение 1 часа. Для выявления воспроизводимых максимумов оптической плотности на спектральных зависимостях  $A = f(\lambda)$ , полученных для каждого образца, выделяли две группы характерных длин волн: максимумы оптической плотности, наблюдаемые два раза и не менее трёх раз в трёх сериях спектров. Изменение оптической плотности во времени  $A_\lambda = f(t)$  изучали в течение 3600 с с шагом в 60 с. В качестве раствора сравнения использовали дистиллированную воду. Соответствующие длины волн ( $\lambda$ , нм) для кинетических исследований выбирали из экстремумов светопоглощения на спектральных зависимостях.

Для эффективного компьютерного моделирования возможных структур использовали комбинированную методологию, включающую вероятностное моделирование структуры с последующей оптимизацией геометрии молекулярного агломерата в рамках квантово-химических методов. Вероятностное моделирование структуры агломератов осуществлялось в рамках алгоритма Mesh, который является модификацией методов Монте-Карло и позволяет существенно снизить время расчётов за счёт использования генетических алгоритмов оптимизации при поиске структуры, отвечающей минимуму потенциальной энергии [2]. Последующие квантовые расчёты *ab initio* производили неограниченным методом Хартри-Фока (UHF) с оптимизацией геометрии в базисе 3-21G (в варианте Хуцинаги). Для расчётов использовали программный пакет GAMESS (General Atomic and Molecular Electronic Structure System). Базис был выбран нами на основании предварительных вычислительных экспериментов и рекомендаций, имеющих в литературе [3, 4].

Третья глава посвящена особенностям термоллиза мелообразных, матовых и стекловидных гелей оксигидратов гадолиния и иттербия. В начале главы приведено краткое описание морфологически неоднородных образцов гелей оксигидратов гадолиния и иттербия, указан выход различающихся типов гелей (рис. 1).

Кривые ДТА оксигидратов гадолиния и иттербия образованы эндотермическими пиками, обусловленными процессами дегидратации [1]. Их характерный вид представлен на рис. 2. В результате частичного перекрытия эндотермических эффектов формируется сложный профиль кривой ДТА:

асимметричный пик, пик с плечом или частично перекрывающиеся пики. В оксигидратных гелях присутствует вода следующих сортов, по возрастанию степени связанности: физически адсорбированная, координационная, вода концевых ОН- и аква-групп и, наконец, вода ол-групп. Строгое разделение эндотермических пиков в соответствии с изложенной классификацией не представляется возможным из-за сложного профиля кривых ДТА, поэтому нами предложено условно выделять три этапа эндотермических эффектов. Данное разделение основывается на анализе большого количества экспериментальных данных.

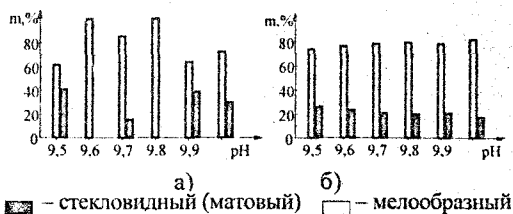


Рис. 1. Зависимость выхода матового (стекловидного) и мелообразного типов геля в образцах оксигидратов гадолиния (а) и иттербия (б) в процентах по массе от рН синтеза

Установлены схемы термолиты оксигидратов гадолиния и иттербия, полученных при варьировании рН и количества вещества в синтезе: определены температурные границы трёх этапов термолиты, значения температур эндотермических максимумов, брутто-состав и потери воды по этапам дегидратации, а также энтальпия дегидратации.

Обнаружено, что содержание брутто-воды в стекловидных гелях иттербия, потери воды на каждом из трёх этапов дегидратации значительно превосходят соответствующие величины для мелообразных, полученных в тех же условиях. Данная закономерность даёт основания предположить, что стекловидные гели оксигидрата иттербия образованы преимущественно высокополимерными фрагментами, т.к. полимеризация происходит за счёт замыкания оловых мостиковых связей, ОН-группы которых удаляются на высокотемпературном этапе термолиты. Мелообразные гели оксигидрата иттербия содержат в основном низкополимерные фрагменты, имеющие небольшое количество оловых групп. Матовые гели оксигидрата гадолиния также отличаются от соответствующих мелообразных повышенным содержанием брутто-воды и потерями по этапам термолиты. Сложный профиль кривых ДТА был интерпретирован со следующих позиций, развитых авторами [5] для цирконогелей. По-видимому, оксигидраты представляют собой совокупность упорядоченных областей (доменов), "погружённых" в аморфное вещество. Данные области могут быть организованы подобно смектикам параллельно расположенными полимерными цепочками. Ввиду различных типов размеров упорядоченных областей термолит их протекает специфично. Экспериментально регистрируется некоторая интегральная кривая ДТА. Чем



ближе по типоразмерам упорядоченные области, тем более близкие схемы термоллиза они имеют и тем более узкими и выраженными пиками образованы эндотермические эффекты, что и наблюдали для стекловидных гелей иттербия. Стекловидные гели отличаются также высоким содержанием брутто-воды, что обеспечивает высокую подвижность полимерных фрагментов, облегчает массоперенос, а значит способствует структурированию, упорядочиванию вещества в геле. Мелообразные гели, по-видимому, образованы упорядоченными областями с большим разбросом типоразмеров, а значит, каждый этап дегидратации протекает в более широких температурных интервалах (в среднем на 10 градусов шире, чем для соответствующих мелообразных).

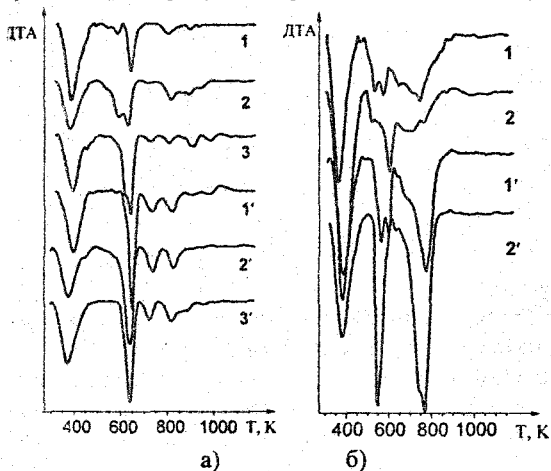


Рис. 2. Кривые ДТА: а – оксигидрат гадолиния, 1, 2, 3 – мелообразные, 1', 2', 3' – матовые гели; б – оксигидрат иттербия, 1, 2 – мелообразные, 1', 2' – стекловидные гели

Были установлены усредненные схемы термоллиза мелообразных, матовых и стекловидных гелей. Мелообразные образцы, полученные с использованием различных матрицеобразующих элементов, имеют близкие схемы термической дегидратации: на втором и третьем этапе термоллиза отщепляется в среднем по 36 % воды. Стекловидные гели иттербия отличаются максимальным содержанием олово-вой воды, удаляемой на третьем этапе термоллиза (в

среднем 50 %). Матовые гели по содержанию связанной воды ближе к мелообразным, однако, имеют более узкие температурные интервалы этапов дегидратации.

Были сопоставлены данные о термоллизе оксигидратов с различным временем сушки. На рис. 3 представлены поверхности, отражающие потери воды по этапам термоллиза мелообразных и стекловидных гелей оксигидрата иттербия со временем сушки 10 и 15–17 месяцев. Установлено, что соответствующие поверхности стекловидных гелей симбатны. Схема термоллиза мелообразных гелей претерпевает существенные изменения за 5–7 месяцев. Так, после 10 месяцев сушки образца на каждом этапе дегидратации удаляется примерно равное количество воды. Следовательно, содержание воды различных сортов одинаково. Через 15 месяцев после синтеза общее содер-

жание воды в образце уменьшается в среднем на 54%, содержание несвязанной воды закономерно уменьшается (первый этап) и, вместе с этим, увеличивается количество структурной воды до 40–63% от брутто-состава. Следовательно, мелообразные гели в большей степени склонны к эволюционированию, которое выражается в увеличении доли высокосвязанной оловоидной воды, нарастании средней степени полимеризации.

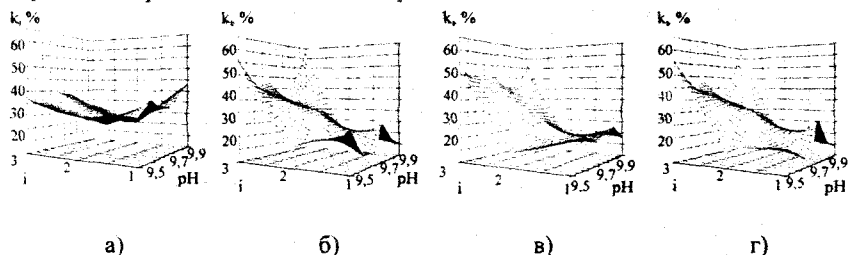


Рис. 3. Потери воды по этапам дегидратации гелей оксигидрата иттербия (в % от брутто состава): а, б – мелообразный, в, г – стекловидный тип геля; а, в – время сушки 10 месяцев; б, г – 15–17 месяцев

Таким образом, дериватографические исследования позволяют утверждать, что морфологическая неоднородность ксерогелей оксигидратов гадолиния и иттербия есть следствие структурных особенностей выделенных типов организации вещества, содержания и распределения в них воды по степени связанности.

**Четвёртая глава** посвящена компьютерному моделированию оксигидратной матрицы на этапе образования низкополимерных фрагментов. В качестве мономерных звеньев выбрали оксигидроксидную и тригидроксидную формы гидроксида гадолиния (иттербия) [6]. Уже на стадии оптимизации геометрии мономерных звеньев обнаружено, что матрицеобразующий элемент – гадолиний или иттербий – во многом определяет структурные особенности оксигидратной матрицы. Например, тригидроксид иттербия имеет внутримолекулярную водородную связь, образованную сближением атомов водорода и кислорода соседних ОН-групп на расстояние 1,07 Å, в то время как тригидроксид гадолиния имеет плоскую структуру и склонен к диссоциации по кислотному механизму.

Известно, что межмолекулярные взаимодействия между координированными молекулами воды оказывают определяющее влияние на строение координационных ячеек лантанидных комплексов, поэтому при моделировании оксигидратной гелевой системы необходимо учитывать процессы гидратации. Было произведено моделирование гидратации оксигидроксидной и тригидроксидной форм гадолиния и иттербия. Геометрические и энергетические характеристики полученных гидратов приведены на рис. 4. Обнаруже-

но, что заполнение первой, второй координационных сфер атомов гадолиния и иттербия происходит нерегулярно.

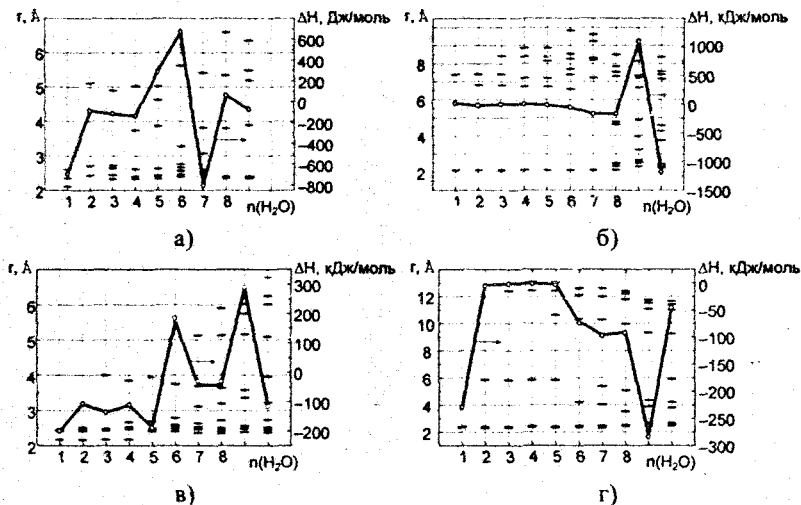


Рис. 4. Расстояния М–О и теплоты реакции гидратации:  
а – GdOOH, б – Gd(OH)<sub>3</sub>, в – YbOOH, г – Yb(OH)<sub>3</sub>

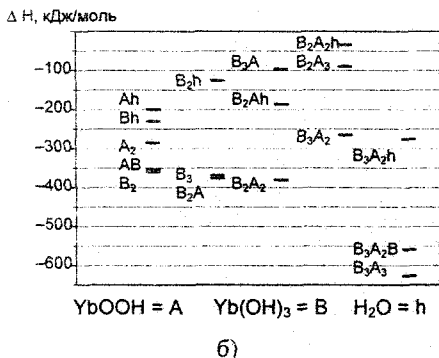
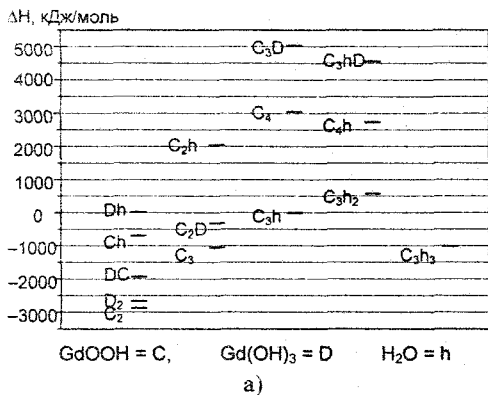
Глубокие энергетические минимумы реакций гидратации обеих форм гидроксидов гадолиния и иттербия соответствуют реализации КЧ=6. Максимальное значение КЧ, полученное при моделировании процесса гидратации, составило 8, что согласуется с литературой. Локальные энергетические минимумы реакций гидратации могут соответствовать следующим случаям:

- 1) перестройке координационных сфер, в результате которой реализуется КЧ=6. Например, образование гептагидрата  $\text{YbOOH} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ( $\Delta H = -42 \text{ кДж/моль}$ , КЧ=6) из гексагидрата  $\text{YbOOH} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $\Delta H = +172 \text{ кДж/моль}$ , КЧ=7).
- 2) началу формирования второй координационной сферы. Например, образование  $\text{Gd(OH)}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (три атома кислорода в первой координационной сфере, один – во второй координационной сфере, шесть – на расстоянии 7,20...9,61 Å) из  $\text{Gd(OH)}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (три атома кислорода в первой координационной сфере, шесть – на расстоянии 6,59...9,84 Å).

Образование гидратов тригидроксида гадолиния представляется маловероятным: КЧ=6 достигается только при присоединении 10 молекул воды. В тоже время образование гидратов тригидроксида иттербия от моно- до декагидрата сопровождается выигрышем энергии.

С учётом моделирования гидратов, в качестве первичных структур, конкурентно участвующих в процессе полимеризации, были выбраны оксигидроксид и тригидроксид гадолиния (иттербия), а также молекула воды.

Очевидно, что в результате данного моделирования формируется множество агломератов различного состава и строения, оптимизация геометрических параметров которых ab initio потребует высоких затрат машинного времени. По этой причине мы ограничились термодинамически наиболее выгодными структурами, которые выбирались по значениям теплот реакции образования. На первом шаге из всех возможных димеров  $(\text{MOOH})_2$ ,  $\text{MOOH} \cdot \text{M}(\text{OH})_3$ ,  $(\text{M}(\text{OH})_3)_2$ ,  $\text{MOOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{M}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  был выбран димер с минимальной теплотой образования. Затем посредством генетического алгоритма были получены агломераты термодинамически выгодного димера с мономерами  $\text{MOOH}$ ,  $\text{M}(\text{OH})_3$  и молекулой воды. Для каждого из полученных тримеров



(агломерат димера с молекулой воды также условно называли “тримером”) был произведён расчёт теплоты реакции образования и оптимизирована геометрия. Термодинамически наиболее вероятный тример использовали на следующем шаге моделирования и т.д. Теплоты реакций образования полученных агломератов для гадолиния и иттербия представлены на рис. 5.

Обнаружено, что образование наиболее выгодного димера оксигидрата гадолиния является термодинамически выгодным и сопровождается выигрышем энергии порядка 3000 кДж/моль, однако, уже образование тетрамера представляется термодинамически маловероятным, т.к. требует затрат

Рис. 5. Расчётные значения теплот реакций образования низкомолекулярных фрагментов оксигидрата гадолиния (а) и иттербия (б) энергии порядка 3000 кДж/моль.

Таким образом, при реализации данного пути полимеризации весьма вероятен обрыв цепи с образованием большого количества термодинамически выгодных низкополимерных фрагментов. Скорость зарождения полимерных фрагментов при этом будет превышать скорость их роста. Обрывы поли-

мерной цепи на стадии формирования низкополимерных фрагментов, по-видимому, и приводят к образованию мелообразных гелей. Такой путь гелеобразования представляется более вероятным для оксигидратов гадолиния и иттербия, что косвенно подтверждается данными о процентном (по массе) выходе мелообразных гелей — данная величина составляет 60–100 % в зависимости от pH и количества вещества в синтезе.

При моделировании процесса полимеризации оксигидрата иттербия установлено, что все полученные агломераты имеют отрицательные теплоты образования (рис. 5 б), а значит, термодинамически вероятны. Получено, что теплота образования гексагидрата является минимальной из всех полученных агломератов. Гель оксигидрата иттербия будет самопроизвольно стремиться к увеличению степени полимеризации. Данное направление процесса гелеобразования с преобладанием скорости роста полимерной матрицы может захватить некоторый объём системы, что приведёт к формированию определённого набора упорядоченных фрагментов полимерной матрицы достаточно крупного размера, с высоким содержанием оловых мостиковых связей. Морфологически это проявляется в существовании гелей стекловидного типа. В то же время теплоты образования n-меров оксигидрата иттербия различного состава имеют достаточно близкие значения, что обуславливает существование нескольких альтернативных, термодинамически вероятных путей развития процесса полимеризации.

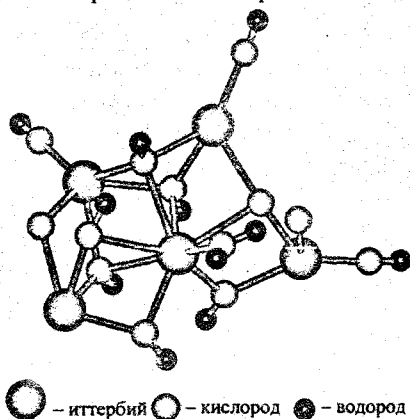


Рис. 6. Структура пентамера  $(Yb(OH)_3)_5(YbOOH)_2$

Моделирование низкополимерных фрагментов позволяет обнаружить наличие воды, различающейся по степени связанности. Так, на примере пентамера (рис. 6) можно проследить, что координированная молекула воды может располагаться внутри сетки оловых связей или находиться снаружи. OH-группа может образовать до трёх связей с атомами матрицеобразующего элемента. Следовательно,

для отрыва различных сортов оловых групп требуются неодинаковые затраты энергии, их дегидратация будет происходить в некотором интервале температур, что и наблюдалось экспериментально на кривых дифференциально-го термического анализа.

По результатам моделирования была получена гистограмма распределения по величинам расстояний М–О в полимерных фрагментах, что позволило определить расчётные значения первой и второй координационных сфер атомов гадолиния и иттербия (2,2–2,7 и около 5 Å соответственно).

Моделирование процесса полимеризации необходимо проводить с учётом конформационного разнообразия полимерных фрагментов оксигидратов гадолиния и иттербия. Каждый конформер, благодаря структурным особенностям, может привести к формированию собственной “ветви” полимеризации и, следовательно, к низкой воспроизводимости гелей. На рис. 7 представлены некоторые из полученных конформеров на этапе образования тримера тригидроксида иттербия. В ряде случаев оптимизация геометрии агломерата показывает, что образования химической связи между димером и мономером не происходит, как это наблюдается на рис. 7 а. Реакции образования агломератов данного типа сопровождаются минимальным выделением энергии. Возможно образование водородной связи между димером и мономером (рис. 7 б). Наконец, максимальные значения теплот реакций образования соответствуют агломератам, где замыкаются оловые мостиковые связи между димером и мономером (рис. 7 в).

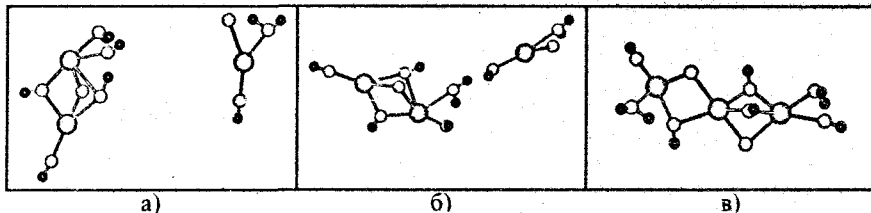


Рис. 7. Структуры тримера  $(Yb(OH)_3)_3$ :

а –  $\Delta H = -60$  кДж/моль, б –  $\Delta H = -98$  кДж/моль, в –  $\Delta H = -202$  кДж/моль

**В пятой главе** представлены результаты исследования сорбционно-пептизационных процессов в системе “оксигидрат гадолиния (иттербия) – раствор собственной соли”. Показано, что как в статическом, так и в динамическом режиме сорбции наблюдаются колебания концентрации сорбата. Данные явления обусловлены неравновесными процессами пептизации оксигидратной матрицы и сорбции одноимённых ионов или вторичной полимеризации перешедших в раствор низкомолекулярных фрагментов. Соотношение процессов наращивания и деструкции оксигидратной матрицы зависит от параметров синтеза гелей, концентрации сорбата и времени контакта с раствором сорбата. Подбор указанных параметров позволит найти условия, при которых оксигидратные материалы на основе иттербия и гадолиния проявляют сорбционную активность. На рис. 8 и 9 представлены трёхмерные изображения зависимостей сорбции от равновесной концентрации сорбата (в статических условиях) и от времени контакта с сорбатом (динамические ус-

ловия). Данные поверхности получены при изменении параметров синтеза гелей.

Изотермы состояния в системе “оксигидрат – раствор одноимённой соли” в сечениях  $\Gamma=f(C_p)$  и  $\Gamma=f(t)$  были аппроксимированы математической функцией (1), предложенной в литературе для аналогичных систем циркония.

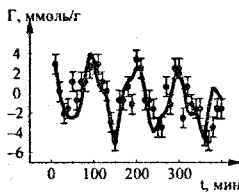
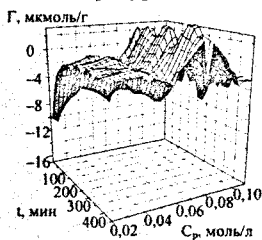
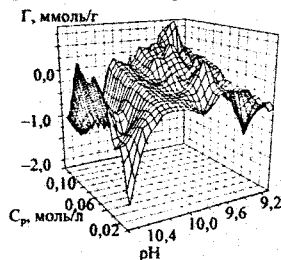


Рис. 8. Изотермы сорбции-пептизации в гелях оксигидрата иттербия (статический режим)

Рис. 9. Кинетика процессов сорбции-пептизации в гелях оксигидрата гадолиния (динамический режим). pH синтеза 9,6

Рис. 10. Расчётная изотерма состояния  $\Gamma=f(t)$  оксигидрата иттербия, pH=9,8,  $n=0,06$  моль,  $C_p=0,10$  моль/л

На рис.10 представлены экспериментальные точки одного из сечений  $\Gamma=f(t)$  для оксигидрата иттербия и расчётная кривая. При подборе параметров аппроксимации было использовано не более пяти слагаемых в уравнении (1), каждый из которых означает упорядоченный домен определённого типоразмера. Результаты аппроксимации позволяют предположить наличие в мелкообразной части геля ограниченного количества полимерных областей определённого размера (не более пяти). Каждая из данных областей или доменов определяет соотношение процессов сорбции-пептизации в некотором микроробъёме системы. Отклик системы в целом есть суперпозиция откликов отдельных её доменов.

**В шестой главе** рассмотрены оптические свойства водных суспензий воздушно-сухих гелей оксигидратов гадолиния и иттербия. В качестве аналитического сигнала выбрали оптическую плотность, регистрируемую фотоэлементом спектрофотометра. Вид спектров представлен на рис. 11. На основании съёмок спектров в трёх сериях выделены характерные длины волн. Установлено, что мелкообразные, стекловидные и матовые гели отличаются количеством характерных длин волн, регистрируемых в спектрах, и их воспроизводимостью (рис. 12).

При помещении в водную среду в воздушно-сухом геле развиваются процессы деструкции и наращивания оксигидратной матрицы как и в системе “оксигидрат гадолиния (иттербия) – раствор собственной соли”. Непрерывно протекающие в матрице геля процессы отщепления и присоединения различных фрагментов приводят к изменению количества и размеров частиц.

перешедших в раствор. В результате увеличивается или уменьшается интенсивность пучка света, проходящего через кювету с водной суспензией геля, что фиксируется как наличие или отсутствие пика оптической плотности на спектральной зависимости.

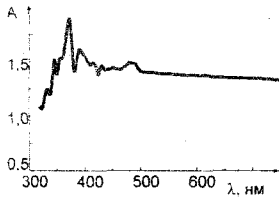


Рис. 11. Вид спектра

Другой причиной возникновения пиков в литературе называется дифракция света на упорядоченных гелевых областях, организованных подобно смектикам [7]. Возникновение подобных областей возможно при реализации в вязкой гелевой среде автоколебательного режима. Одним из доказательств данного явления считается наличие концентрически расходящихся или спиралевидных

образований в геле, вызванных диффузионным движением с последующим испарением воды по граничным областям роста. Существование данных образований зафиксировано нами для гелей оксигидратов иттербия и гадолиния при микроскопических исследованиях.

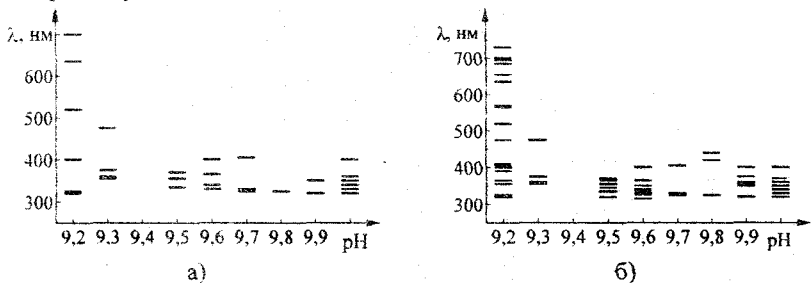


Рис. 12. Характерные длины волн стекловидного (а) и мелообразного (б) оксигидратов иттербия,  $n = 0,05$  моль

Обнаружено, что мелообразные гели как оксигидрата гадолиния, так и иттербия отличаются максимальным количеством характерных длин волн, но низкой воспроизводимостью спектров. Образованный агломератами с преимущественно низкой степенью полимеризации, мелообразный тип геля в большей степени склонен к реакциям перехода в раствор фрагментов матрицы и, одновременно, их вторичной полимеризации.

Стекловидные и матовые гели имеют небольшое количество характерных длин волн. Спектры стекловидных образцов удовлетворительно воспроизводятся. Данное явление обусловлено преобладанием в них крупных полимерных фрагментов, не склонных к пептизации. Кроме того, упорядоченные области, способные к взаимодействию со светом подобно дифракционной решётке, близки по типоразмерам в гелях данного типа.



Матовые гели содержат преимущественно низкополимерные фрагменты, образующие домены с близкими типоразмерами, что подтверждается невысокой воспроизводимостью спектральных зависимостей образцов данного типа по сравнению со стекловидными и небольшим количеством характерных длин волн.

### ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Синтез оксигидратов гадолиния и иттербия приводит к образованию стекловидных, матовых и мелообразных гелей. Систематически изучены морфологически неоднородные ксерогели. Установлено, что принадлежность оксигидратов к тому или иному типу ксерогелей определяется количеством и структурной организацией воды в них.
2. Оксигидратная матрица гадолиния и иттербия является неравновесной системой, в которой непрерывно протекают процессы структурно-морфологических преобразований как в воздушно-сухих условиях, так и в водной среде.
3. Показано, что полимерные фрагменты оксигидратов гадолиния и иттербия могут быть организованы в упорядоченные области, каждая из которых определяет соотношение процессов сорбции-пептизации в некотором микрообъёме системы. Отклик системы в целом есть суперпозиция откликов отдельных её доменов.
4. В неравновесных условиях формирования и эволюции гелей вероятно полимеризация оксигидратной матрицы с образованием преимущественно низкополимерных фрагментов. Гелеобразование по данному пути независимо от матрицеобразующего элемента приводит к формированию мелообразных гелей. Вместе с тем, в некотором объёме неравновесной гелевой системы существует вероятность реализации иного пути гелеобразования с ростом полимерной матрицы за счёт присоединения мономерных звеньев. Макроскопическим проявлением данной флуктуации являются стекловидные гели.

### ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ

1. Сухарев Ю.И., Дрязгова\* М.Ю. Исследование сорбционных и структурно-морфологических характеристик оксигидрата иттербия// Уральская конференция по радиохимии 27–29 сентября, 2001: Сборник материалов/ Под ред. Ю.В. Егорова. – Екатеринбург: Изд-во УГТУ-УПИ, 2001. – С. 64.
2. Структурно-морфологические особенности гелей оксигидрата иттербия/ Ю.И. Сухарев, В.В. Авдин, М.Ю. Дрязгова\*, Л.Е. Артюшенко// Известия Челябинского научного центра УрО РАН. – 2002. – № 3. – С. 93–97.

3. Сухарев Ю.И., Дрязгова М.Ю., Балыкова И.А. О процессах структурообразования в гелях оксигидрата иттербия// Известия Челябинского научного центра УрО РАН. – 2002. – №4. – С. 114–119.
4. Сухарев Ю.И., Дрязгова М.Ю. Особенности процесса дегидратации гелей оксигидрата иттербия// Известия Челябинского научного центра УрО РАН. – 2003. – №2. – С. 90–94.
5. Сухарев Ю.И., Дрязгова М.Ю. Кинетика процесса сорбционно-пептизационной самоорганизации гелей оксигидратов иттербия, гадолиния// Известия Челябинского научного центра УрО РАН. – 2003. – №3. – С. 66–70.
6. Сухарев Ю.И., Белканова М.Ю. Термические превращения гелей оксигидратов гадолиния// Известия Челябинского научного центра УрО РАН. – 2003. – №4. – С. 110–115.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Уэндланд У.У. Термические методы анализа/ Пер. с англ. – М.: Мир, 1978. – 528 с.
2. Генетический алгоритм для прогноза строения и свойств молекулярных агломератов в органических веществах/ М.А. Гришина, Е.В. Барташевич, В.А. Потёмкин, А.В. Белик// Журн. структур. химии. – 2002. – Т.43. – №6. – С. 1120–1125.
3. Ab initio effective core potential calculations on lanthanide complexes: basis sets and electron correlation effects in the study of  $[\text{Gd}-(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$  / U. Cosentino, G. Moro, D. Pitea, L. Calabi, A. Maiocchi// Journal of Molecular Structure (Theochem). – 1997. – V. 392. – P. 75–85.
4. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Теория строения молекул. – Ростов-на-Дону: Феникс, 1997. – 560 с.
5. Антоненко И.В. Периодические свойства гелей оксигидрата циркония: Дисс. ... канд. хим. наук. – Челябинск: ЮУрГУ, 1999. – 172 с.
6. Портной К.И., Тимофеева Н.И. Кислородные соединения редкоземельных элементов. – М.: Металлургия, 1986. – 480 с.
7. Сухарев Ю.И., Апаликова И.Ю. Генезис формы гелевых солевых и оксигидратных систем в процессе их структурирования// Известия Челябинского научного центра УрО РАН. – 2003. – №1. – С. 85 – 97.

---

\* Девичья фамилия диссертанта.

Белканова Марина Юрьевна

**РАЗЛИЧАЮЩИЕСЯ ТИПЫ ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ  
В ОКСИГИДРАТАХ ГАДОЛИНИЯ И ИТТЕРБИЯ**

Специальность 02.00.04 – “Физическая химия”

Автореферат  
диссертации на соискание учёной степени  
кандидата химических наук

Издательство Южно-Уральского государственного  
университета

---

ИД № 00200 от 29.09.99. Подписано в печать 21.04.2004. Формат  
60×84 1/16. Печать офсетная. Усл. печ. л. 0,93. Уч.-изд. л. 1.  
Тираж 80 экз. Заказ 111 / 147.

---

УОП Издательства. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.