

ФОРМИРОВАНИЕ ОКСИГИДРАТОВ ИТТРИЯ И ЦИРКОНИЯ В ПРИСУТСТВИИ НЕИОНОГЕННОГО ПАВ

В.В. Авдин, Т.В. Сафонова, А.А. Аксёнова, А.А. Лымарь

Исследовано влияние широко распространенного неионогенного смачивателя ОП-10 (октилфениловый эфир декаэтиленгликоля) на физико-химические свойства оксигидратов двух разных по основности металлов - циркония и иттрия. Изучены сорбционные свойства, термолиз и морфология поверхности образцов, полученных без ПАВ и при концентрациях ОП-10 в маточном растворе, при которых ПАВ образует молекулярные растворы, сферические и цилиндрические мицеллы. Оксигидрат циркония в присутствии ОП-10 в маточном растворе формирует сфероидальные наночастицы, максимальная доля которых наблюдается при концентрации ОП-10, соответствующей образованию сферических мицелл. Оксигидрат иттрия формирует палочкообразные наночастицы, при концентрации ОП-10 в маточном растворе, соответствующей формированию цилиндрических мицелл. Оксигидраты циркония и иттрия, полученные при оптимальной концентрации ОП-10, имеют на порядок более высокие сорбционные свойства, чем образцы, синтезированные без ПАВ.

Ключевые слова: оксигидраты иттрия, цирконогели, влияние ПАВ, термолиз, сорбционные свойства, наночастицы.

Введение

Гидролиз солей металлов в водных растворах ПАВ, позволяющий получать нанодисперсные оксиды кремнезема, алюминия, титана и других неорганических веществ, исследуется рядом авторских коллективов [1, 2]. Тем не менее закономерности формирования оксигидратных материалов в присутствии ПАВ изучены недостаточно. Введение ПАВ в реакцию систему, в которой происходит гидролиз соли переходного металла, может влиять на структурообразование по-разному: ПАВ может адсорбироваться на поверхности мицелл оксигидрата металла, создавая адсорбционно-сольватный барьер, препятствующий коагуляции или зольевые частицы оксигидрата металла могут адсорбироваться на поверхности мицелл, образованных молекулами ПАВ. Не исключены другие варианты. Путь формирования геля зависит от типа структур, образуемых ПАВ, его природы, значения гидрофильно-липофильного баланса, концентраций ПАВ и золя, рН начала осаждения (pH_{oc}) оксигидрата металла, рН маточного раствора, температуры и других факторов.

В работе исследовано влияние широко распространенного неионогенного смачивателя ОП-10 (октилфениловый эфир декаэтиленгликоля) на физико-химические свойства оксигидратных гелей, сформированных из оксигидратов двух разных по основности металлов - циркония и иттрия.

Экспериментальная часть

pH_{oc} оксигидратов циркония и иттрия по данным [3] и собственным измерениям находится в интервале 2,5-3 и 6,5-7 соответственно. Неионогенный тип ПАВ выбрали для снижения взаимодействия молекул ПАВ с зольевыми частицами оксигидратов металла. Содержание ОП-10 в маточном растворе составляло (в массовых процентах): 0 % (без ПАВ), 0,01, 0,10, и 1,00 %. По данным работы [4] при указанных концентрациях наблюдаются молекулярные растворы, сферические мицеллы, цилиндрические мицеллы. Для предотвращения изменения концентрации ПАВ в процессе синтеза ОП-10 вводили как в растворы солей металла (нитрата иттрия или оксихлорида циркония), которые имели концентрацию 0,1 моль/л, так и в раствор аммиака (0,1 моль/л). Гели получали при рН 9 быстрым гидролизом (время смешения реагентов - около 0,5 ч) с последующей 8-кратной отмывкой водой до отрицательной реакции на противоионы исходных солей и аммония, что проверяли по стандартным методикам [5]. Образцы сушили в эксикаторе над плавленным хлоридом кальция до прекращения изменения массы (около 2 мес).

Исследовали сорбционные свойства, термолиз и морфологию поверхности. Морфологию поверхности определяли на сканирующем электронном микроскопе «Jeol» JSM-6460 LV.

Сорбционные свойства изучали стандартным методом изомолярных серий. В качестве сорбента использовали нитрат иттрия, в который добавляли нитрат калия для постоянства ионной силы. Концентрации растворов нитрата иттрия определяли трилометрическим способом с ксиленовым оранжевым в качестве индикатора.

Сорбционная активность оксигидратных гелей определяется не только наличием, но и доступностью сорбционных центров — концевых ОН-групп, что в свою очередь связано с размером частиц и их строением. Строение оксигидратной матрицы определяется распределением связанной воды по типам. В частности, это адсорбированная или неконституционная вода, вода, образующаяся при деструкции двух концевых ОН-групп, мостиковых ОН-групп, кроме того вода, координационно связанная с двумя атомами металла - так называемая вода мостиковых аква-групп. Для исследования распределения связанной воды по типам в оксигидратах иттрия и циркония использовали синхронный термический анализ - термогравиметрию (ТГ) и дифференциальный термический анализ (ДТА).

Термолитические кривые получали на синхронном термическом анализаторе «MoM» Paulik-Paulik-Erdey 3434-С. Скорость нагрева составляла 10 °С/мин, атмосфера - собственные пары, интервал температур - от комнатной до 900 °С. Для каждого образца получали не менее 4 термограмм. Кривые ТГ и ДТА нормировали на массу навески 75 мг и усредняли.

Вода отщепляется с затратами энергии и на кривой ДТА, показывающей разность температур между образцом и эталоном, наблюдается эндоэффект. На кривой ТГ в этом месте наблюдается ступенька. Если разные типы воды отщепляются при близких температурах, эндоэффекты сливаются и на кривой ДТА появляются удвоения, плечи и т.д. Для разделения эффектов изменяют скорость проведения термолиза и применяют аппроксимацию кривой ДТА различными функциями. Первое упоминание, обнаруженное нами в литературных источниках, приведено в работе [6], где описана аппроксимация кривых ДТА кривыми Гаусса. Данный подход не позволяет создать полноценную физическую модель, поэтому не является общепризнанным, но, тем не менее, даёт неплохие результаты по разделению эффектов. В работе [7] также применена аппроксимация кривых ДТА (ДСК) гауссианами для анализа гидроксидных материалов.

В упомянутых работах аппроксимирована лишь кривая ДТА. Термогравиметрическая кривая для разделения эффектов не обрабатывалась. Связано это с тем, что она обычно сильно зашумлена. Для борьбы с зашумлением в данной работе использовали максимальную навеску (около 70 мг) и усредняли результаты нескольких съёмов (после соответствующей нормировки на массу навески). Кривую ТГ дифференцировали и полученную кривую ДТГ также аппроксимировали гауссианами. Эффекты на ДТГ ставили в соответствие эффектам на ДТА.

Аппроксимация только кривых ДТА даёт несколько равноправных вариантов (с одинаковым корреляционным отношением расчётной и экспериментальной кривой), в которых температуры вершин эффектов значительно отличаются. Аппроксимация и ДТА, и ДТГ позволяет выбрать из полученных наборов параметров (положения вершин T_i значения полуширины ΔT и площади кривых Гаусса) те варианты, где температуры вершин эффектов наиболее близки.

Термолиз оксигидрата иттрия, и циркония протекает до 800 °С. Максимальное количество типов связанной воды в обоих видах гелей одинаково - 4. Сопоставление с результатами ИК- и ЯМР-спектроскопии [8] позволяет утверждать, что первый тип соответствует адсорбированной воде, второй - аква-связям, третий - концевым, а четвёртый - мостиковым ОН-группам. Сушка образцов над расплавленным хлоридом кальция позволяет избавиться от адсорбированной влаги. Однако профиль кривых ДТА и ДТГ остаётся сложным: эффекты уширены, имеют плечи и удвоения. Сложность профиля данных кривых является следствием наличия в образце нескольких областей с разной структурной организацией. Как показано ранее [8, 9], это могут быть стабильная и нестабильная области. Создание особых условий получения позволяет подавить развитие одной из областей. Введение различных добавок в маточный раствор, изменение рН осаждения, скорости гидролиза, концентраций реагентов в широких пределах, смещают температуры максимумов дегидратации незначительно, но существенно изменяют соотношение между количествами различных типов связанной воды, что можно определить с помощью синхронного термического анализа с последующей аппроксимацией.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 показаны изотермы сорбции оксигидратов иттрия и циркония, полученных при разном содержании ПАВ в маточном растворе. При концентрации ПАВ в маточном растворе 0,1 % для оксигидратов циркония и 1 % для оксигидратов иттрия формируются гели, которые после сушки и грануляции проявляют сорбционные свойства на порядок более высокие, чем сорбционные свойства образцов, полученных без ПАВ.

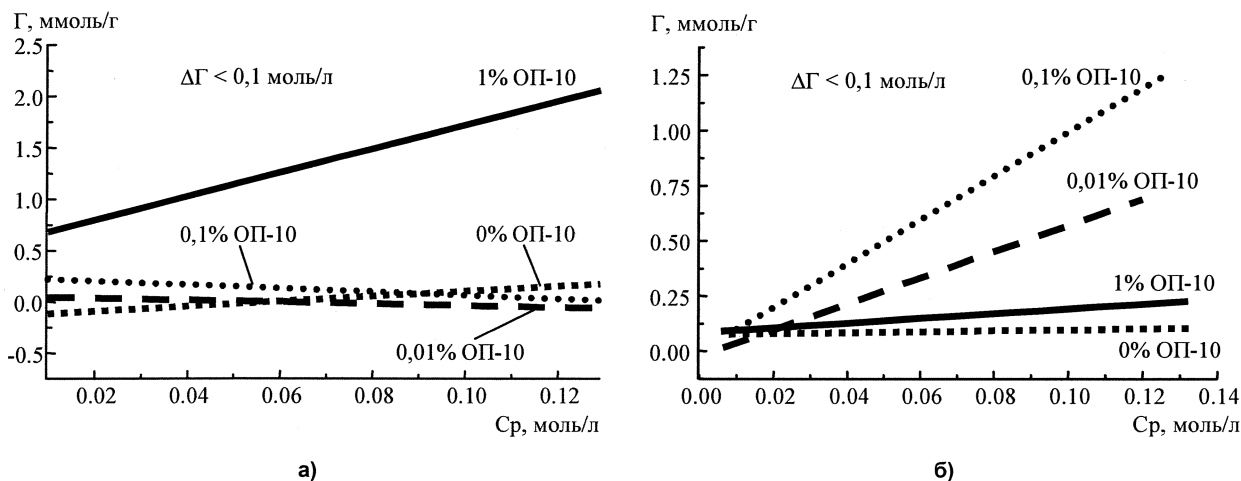


Рис. 1. Изотермы сорбции ионов иттрия на образцах оксигидратов иттрия (а) и циркония (б), полученных с разным содержанием ПАВ в маточном растворе

Введение ПАВ в маточный раствор для всех исследованных концентраций повышает сорбционные свойства оксигидрата циркония. Для оксигидрата иттрия введение небольшого количества ПАВ снижает сорбцию. Это снижение наблюдается вплоть до концентрации ПАВ, при которой образуются цилиндрические мицеллы. Следовательно, механизм влияния ПАВ на формирование оксигидратов циркония и иттрия разный.

На рис. 2 и 3 приведены характерные термограммы, а в таблице представлены результаты аппроксимации кривых ДТА и ДТГ наиболее и наименее сорбирующего оксигидратов иттрия и циркония. Характерной особенностью является упрощение профиля кривых ДТА и ДТГ образцов, имеющих максимальные сорбционные свойства. В наибольшей степени это заметно на образцах оксигидрата циркония, так как в оксигидрате иттрия, полученном в присутствии ПАВ, часть воды отщепляется одновременно со сгоранием ОП-10 (250-350 °С), что установлено ранее по данным масс- и ИК-спектроскопии продуктов термоллиза [8].

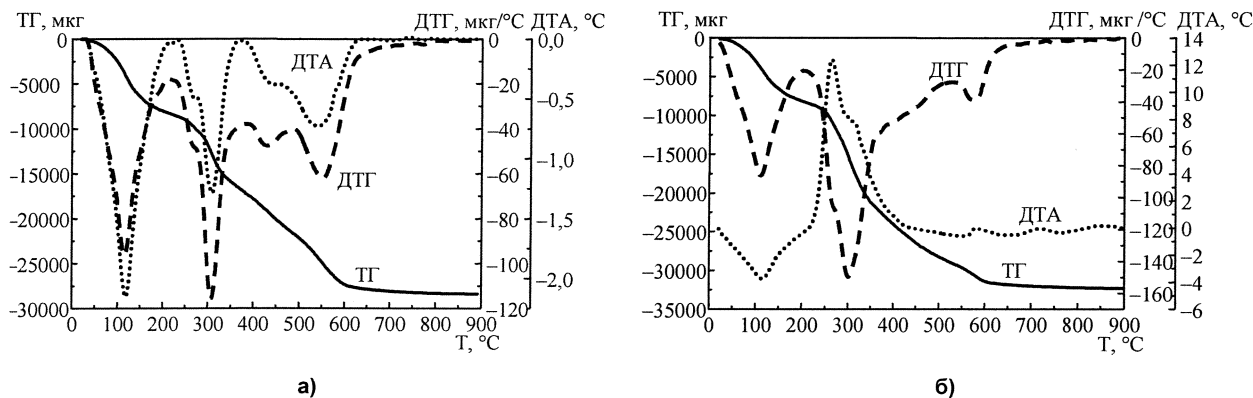


Рис. 2. Термограммы оксигидратов иттрия с максимальной (а, получены без ПАВ) и минимальной (б, получены с 1 % концентрацией ПАВ в маточном растворе) сорбционной способностью

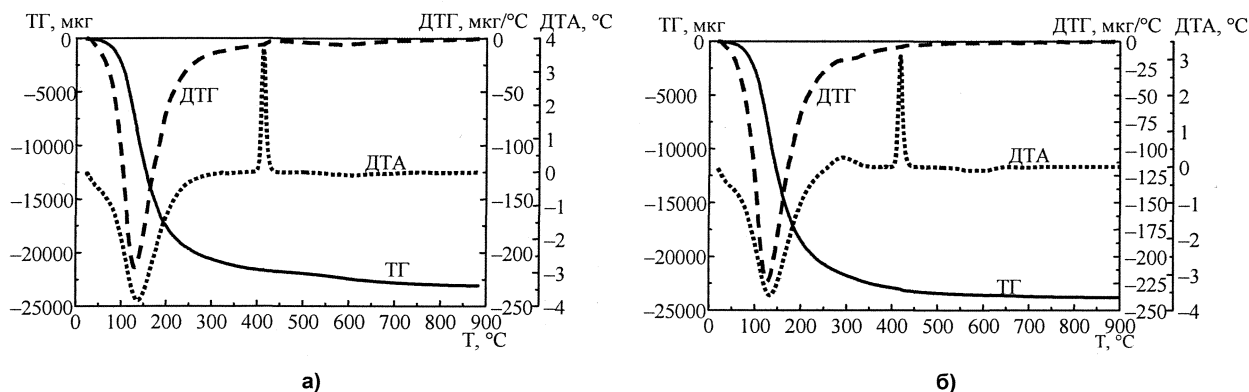


Рис. 3. Термограммы оксигидратов циркония с максимальной (а, получены без ПАВ) и минимальной (б, получены с 0,1 % концентрацией ПАВ в маточном растворе) сорбционной способностью

Таблица

Кри- вая	Пара- метры	Значения параметров аппроксимации													
		оксигидрат иттрия, полученный без ПАВ							оксигидрат циркония, полученный без ПАВ						
ДТА	$T_i, ^\circ\text{C}$	117,3	119,5	263,7	308,8	445,8	539,7	136,9	144,1	284,4	411,4	414,7	415,7	611,4	
	$S, ^\circ\text{C}^2$	-146,9	-11,5	-11,6	-58,9	-29,8	-70,8	-84,1	-300,0	-4,8	25,6	12,1	3,9	-11,9	
	$\Delta T, ^\circ\text{C}$	35,0	9,4	11,1	18,3	32,9	37,5	22,9	50,2	30,7	3,6	6,1	10,8	55,8	
ДТГ	$T_i, ^\circ\text{C}$	115,7	116,8	285,1	309,3	439,0	556,2	127,1	146,5	250,4	-	-	-	580,4	
	$S, \text{мкг}$	-0,7	-7,3	-3,7	-2,1	-11,6	-2,8	-5,0	-12,9	-3,7	-	-	-	-1,5	
	$\Delta T, ^\circ\text{C}$	9,6	40,7	41,1	13,0	105,0	28,5	20,5	43,2	80,8	-	-	-	120,6	
		оксигидрат иттрия, полученный с 1% ПАВ							оксигидрат циркония, полученный с 0,1% ПАВ						
ДТА	$T_i, ^\circ\text{C}$	112,2	-	262,4	305,9	526,0	663,4	109,3	138,2	197,6	294,8	417	419,8	419,9	
	$S, ^\circ\text{C}^2$	-36,7	-	28,3	75,9	-4,0	-7,0	-124,5	-196,9	-39,9	13,5	9,1	3,5	23,3	
	$\Delta T, ^\circ\text{C}$	43,1	-	13,6	38,7	30,9	66,2	51,4	29,3	27,5	20,2	3,2	2,0	6,1	
ДТГ	$T_i, ^\circ\text{C}$	108,5	-	260,8	302,6	377,9	576,4	125,6	144,4	244,5	-	-	-	-	
	$S, \text{мкг}$	-7,1	-	-0,8	-7,2	-15,6	-1,4	-5,3	-12,8	-5,2	-	-	-	-	
	$\Delta T, ^\circ\text{C}$	37,7	-	9,8	26,9	118,1	21,6	20,7	42,9	97,2	-	-	-	-	

T_i – вершина, S – площадь, ΔT – полуширина кривой Гаусса, *курсивом* выделены экзоэффекты.

Доли различных типов связанной воды в образцах, имеющих высокие и низкие сорбционные способности, примерно одинаковы. Сорбционная способность оксигидратов циркония хорошо коррелирует с площадями под гауссианами, аппроксимирующими на кривых ДТА и ДТГ высокотемпературные эндоэффекты (200 °C и выше), то есть с количеством и энергией, требующейся для отщепления химически связанной воды - концевых и мостиковых ОН-групп: чем больше такой воды и чем выше энергозатраты на её дегидратацию, тем выше сорбционные свойства. Доля концевых и мостиковых ОН-групп и энергозатраты на их дегидратацию выше в упорядоченных областях оксигидратов [8, 9], следовательно, воздействие ПАВ, приводящее к повышению сорбционных свойств, увеличивает долю упорядоченных областей оксигидратных гелей.

Исследование образцов на сканирующем электронном микроскопе показало, что в образцах цирконогелей присутствуют сфероидальные частицы диаметром менее 100 нм (рис. 4). Наибольшее их количество наблюдается в гелях, полученных при 0,1 % концентрации ОП-10 в маточном растворе. Эти же образцы имеют максимальные сорбционные свойства. В меньшем количестве сфероидальные частицы обнаружены и в цирконогелях, полученных при других концентрациях ОП-10 в маточном растворе. В образцах оксигидрата иттрия присутствуют палочкообразные частицы диаметром около 30 и длиной 150...250 нм. Такие частицы обнаружены только в образцах, имеющих максимальные сорбционные свойства, полученных при 1 % концентрации ОП-10 в маточном растворе. Размер данных образований позволяет предположить, что при формировании цирконогелей, вероятно, происходит адсорбция как молекул, так и мицелл ОП-10 на частицах золь оксигидрата циркония. Это замедляет их рост и приводит к образованию высоко дисперсного геля, состоящего из сфероидальных частиц. По данным, представленным в работе [4], ОП-10 в молекулярном виде сорбируется на цирконогеле значительно лучше, чем в виде мицелл. Од-

нако сорбированные мицеллы создают большой адсорбционно-сольватный барьер, препятствующий росту золевых частиц. Цилиндрические мицеллы сравнимы по размерам с золевыми частицами оксигидрата циркония, поэтому их сорбция и замедление роста данных частиц незначительны.



Рис. 4. Электронные микрофотографии максимально сорбирующих оксигидрата циркония (а) и оксигидрата иттрия (б)

При формировании оксигидратов иттрия, вероятно, золевые частицы оксигидрата иттрия адсорбируются и растут на поверхности цилиндрических мицелл ОП-10. При последующем созревании образуются палочкообразные частицы, упорядоченность которых выше, чем структур, сформированных не на поверхности мицелл ПАВ.

Таким образом, ПАВ позволяет регулировать рост золевых частиц оксигидратов и иттрия, и циркония, что позволяет формировать упорядоченные области гелей и значительно повышать их сорбционные свойства.

Выводы

Введение неионогенного ПАВ ОП-10 в маточный раствор при синтезе оксигидратных гелей создаёт условия для получения высоко дисперсной системы, состоящей из наноразмерных частиц. Оксигидрат циркония формирует сфероидальные частицы. Максимальная доля таких частиц и наибольшие сорбционные свойства наблюдаются у цирконогелей, полученных при введении ОП-10 в маточный раствор в концентрации, соответствующей образованию сферических мицелл. Оксигидрат иттрия формирует палочкообразные наночастицы, при концентрации ОП-10 в маточном растворе, соответствующей формированию цилиндрических мицелл. Оксигидраты циркония и иттрия, полученные при оптимальной концентрации ОП-10 в маточном растворе, имеют на порядок более высокие сорбционные свойства, чем образцы, синтезированные без ПАВ.

Работа выполнена при поддержке РФФИ и Правительства Челябинской области (проект № 07-03-96056-р_урал_a).

Литература

1. Dehong C, Zheng L., Ying W. et al. // Journal of Materials Chemistry, 2006. - V. 16. - P. 1511-1519.
2. Осипова В.В., Селиванова Н.М., Дановский Д.Е., Галяметдинов Ю.Г. // Вестн. Казанского гос. техн. ун-та, 2007. - № 5. - С. 30-35.
3. Чалый, В.П. Гидроокиси металлов / В.П. Чалый. - Киев: Наукова думка, 1972. - 160 с.
4. Пушкарёв, В.В. Физико-химические особенности очистки сточных вод от поверхностно-активных веществ / В.В. Пушкарёв, ДА. Трофимов. - М.: Химия, 1975. - 144 с.
5. Лурье, Ю.Ю. Химический анализ производственных сточных вод / Ю.Ю. Лурье, А.И. Рыбникова. - М.: Химия, 1974. - 336 с.

6. Van Reeuwijk, L.P. The thermal dehydration of natural zeolites / L.P. Van Reeuwijk. - Wageningen: H. Weenman & Zonen B.V., 1974. - 320 p.
7. Leitao, M.L.P. Study of polymorphism from DSC melting curves / M.L.P. Leitao, J. Canotilho, M.S.C. Cruz et al. // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2002. - V. 68. - P. 397-412.
8. Влияние скорости гидролиза на структуру и свойства оксигидратов циркония / В.В. Авдин, Е.А. Никитин, А.А. Лымарь, А.В. Батист // Журнал структурной химии, 2009. - Т. 50, № 4. - С. 816-823.
9. Особенности структурообразования оксигидратов тяжёлых металлов при малых скоростях формирования гелей / В.В. Авдин, А.А. Лымарь, А.В. Батист и др. // Журнал структурной химии, 2007. - Т. 48, № 4. - С. 796-801.

Поступила в редакцию 25 января 2010 г.

FORMATION OF YTTRIUM AND ZIRCONIUM OXYHYDRATES WITH NONIONIC SURFACTANT PRESENCE

The effect of widespread nonionic penetrating agent OP-10 (octyl phenyl ether of decylenglycol) on physicochemical properties of oxyhydrates of two metals varying in basicity, zirconium and yttrium, has been investigated. Sorption properties, thermolysis and surface morphology of the samples, obtained without surfactant agent and with OP-10 at such concentrations in mother solution that make the surfactant form molecular solutions, spherical and cylindrical micelles, have been studied. Zirconium oxyhydrate prepared with OP-10 present in mother solution forms spheroidal nanoparticles, maximum quantity of which is observed at OP concentration corresponding to that of the spherical micelle formation. Yttrium oxyhydrate forms rod-like nanoparticles at OP-10 concentration in mother solution corresponding to that of the cylindrical micelle formation. Zirconium and yttrium oxyhydrates obtained at optimal OP-10 concentration have higher sorption properties by an order of magnitude than the samples synthesized without a surfactant.

Keywords: yttrium oxyhydrates, zirconium gels, surfactant, thermolysis, sorption properties, nanoparticles.

Avdin Vyacheslav Victorovich - Dr. Sc. (Chemistry), Professor, Ecology and Nature Management Subdepartment, South Ural State University.

Авдин Вячеслав Викторович - доктор химических наук, профессор, кафедра «Экология и природопользование», Южно-Уральский государственный университет.

E-mail: avdin@susu.ru

Safonova Tatyana Vasilievna - Postgraduate Student, Ecology and Nature Management Subdepartment, South Ural State University.

Сафонова Татьяна Васильевна - аспирант, кафедра «Экология и природопользование», Южно-Уральский государственный университет.

Aksyonova Anna Alekseevna - Postgraduate Student, Ecology and Nature Management Subdepartment, South Ural State University.

Аксёнова Анна Алексеевна - аспирант, кафедра «Экология и природопользование», Южно-Уральский государственный университет.

Lymar Andrey Anatolievich - PhD (Chemistry), Associate Professor, Ecology and Nature Management Subdepartment, South Ural State University.

Лымарь Андрей Анатольевич - кандидат химических наук, доцент, кафедра «Экология и природопользование», Южно-Уральский государственный университет.

E-mail: andreylymar@susu.ru