

02.00.04

К82

На правах рукописи



Кривцов Игорь Владимирович

**СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ КОМПОЗИТНЫХ ГЕЛЕЙ  
НА ОСНОВЕ ОКСИГИДРАТА ЦИРКОНИЯ  
И КРЕМНИЕВОЙ КИСЛОТЫ**

Специальность 02.00.04 – «Физическая химия»

Автореферат  
диссертации на соискание учёной степени  
кандидата химических наук

ЮрГУ

Челябинск  
2011

Работа выполнена на кафедре экологии и природопользования Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Южно-Уральский государственный университет» (Национальный исследовательский университет).

Научный руководитель: доктор химических наук  
В.В. Авдин

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор  
А.В. Толчев

доктор химических наук, доцент  
А.Г. Тюрин

Ведущее предприятие: Учреждение Российской академии наук  
«Институт химии твёрдого тела Уральского отделения Российской академии наук»

Защита состоится «28» декабря 2011 г. в 14:00 ч на заседании диссертационного совета Д 212.298.04 при Южно-Уральском государственном университете по адресу: 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76, ауд. 1001.

Адрес: 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76, ЮУрГУ, Учёный совет университета, тел. (351) 2679523, факс (351) 2679517, e-mail: wik22@inbox.ru, zapasoul@gmail.com.

Автореферат разослан «25» 11 2011 г.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ФГБОУ ВПО «ЮУрГУ» (НИУ)

0947066

Учёный секретарь  
диссертационного совета  
доктор технических наук, профессор



А.В. Роцин

127352

**Актуальность работы.** Композитные гели находят широкое применение в качестве сорбентов, в гетерогенном катализе, при производстве термостойкой керамики и щелочно-устойчивых стекол. Важной проблемой синтеза композитных гелей на основе кремниевой кислоты и оксигидрата циркония является сегрегация геля, возникающая вследствие различной реакционной активности и диапазона pH осаждения неорганических и органических прекурсоров. Для решения данной проблемы обычно применяются комплексные агенты, выравнивающие скорость гидролиза прекурсоров, производится предварительная прегидролизация прекурсоров, менее реакционно-активный реагент вводится в раствор более активного. Однако процессы структурообразования и влияние условий синтеза композитных гелей из растворов неорганических прекурсоров на их свойства остаются малоизученными. В то же время, условия проведения золь-гель синтеза, такие как диапазон pH, в котором производится гелеобразование, и концентрации прекурсоров, значительно влияют на кинетику структурообразования, полимеризации и конденсации композитного геля, что в свою очередь определяет значение удельной поверхности, её заряд и расположение сорбционных центров. Выявить влияние условий синтеза на свойства композитного геля и определить характер взаимодействия водных растворов оксихлорида циркония с силикатом натрия возможно путём сопоставления данных, полученных различными методами физико-химический исследований.

Актуальность работы обусловлена расширением области применения композитных материалов на основе оксигидрата циркония и кремниевой кислоты, недостаточной изученностью их структурообразования и влияния условий и методов получения на свойства данных гелей.

**Целью** работы является исследование влияния порядка введения прекурсоров в реактор при синтезе композитных гелей на основе оксигидрата циркония и кремниевой кислоты на их структурообразование и физико-химические свойства.

Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие задачи исследования:

1. Синтезировать золь-гель методом индивидуальные гели оксигидрата циркония и кремниевой кислоты и композитные гели на их основе, варьируя порядок введения прекурсоров в реактор и pH маточного раствора.

2. Изучить образцы методами ИК- и ЯМР-спектроскопии, синхронного термического анализа (ДСК и ТГА), дифракции рентгеновских лучей, электронной микроскопии, определить сорбционные свойства по отношению к катионам иттрия (III) и кальция (II), а также удельную поверхность индивидуальных и композитных гелей.

3. Сопоставлением результатов, полученных различными методами исследования, выявить особенности структурообразования композитных гелей оксигидрата циркония и кремниевой кислоты.

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

1. Обнаружено, что введение оксихлорида циркония в маточный раствор, содержащий силикат натрия, способствует формированию композитного геля с удельной поверхностью 150–170 м<sup>2</sup>/г и размером зёрен 20–30 нм. Нагревание данных гелей приводит к образованию метастабильной тетрагональной фазы оксида циркония, устойчивой до 1000°С.

2. Установлено, что введение силиката натрия в раствор оксихлорида циркония приводит к получению композитного геля с удельной поверхностью 1–2 м<sup>2</sup>/г и размерами зёрен около 10 нм.

3. Обнаружено, что композитные гели, различающиеся по удельной поверхности на 2 порядка, имеют сравнимые значения сорбционной ёмкости по отношению к ионам иттрия (III) и кальция (II). Сорбционные свойства индивидуальных и композитных цирконо- и силикагелей по отношению к катионам кальция (II) и иттрия (III) определяются в основном количеством различных типов связанной воды в составе геля.

4. Выявлено, что максимальное количество стадий дегидратации индивидуальных и композитных гелей оксигидрата циркония и кремниевой кислоты – шесть. Найдена корреляция между сорбционной ёмкостью исследованных оксигидратных гелей по отношению к катионам кальция (II) и иттрия (III) и долями различных типов связанной воды в составе гелей.

**Практическая значимость работы.**

1. Получен композитный неорганический сорбент на основе оксигидрата циркония и кремниевой кислоты, обладающий сорбционной ёмкостью по отношению к ионам кальция (II) и иттрия (III) в 2-3 раза превышающей данные характеристики индивидуальных силикагелей и цирконогелей. Оформлена заявка на патент № 2010146968.

2. Разработана методика синтеза наноструктурированных кремний-цирконий оксидных композитных материалов, имеющих заданное соотношение тетрагональной и моноклинной фаз диоксида циркония, стабильное до 1000°С.

**Апробация работы.** Материалы доложены и обсуждены на XV Симпозиуме по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул, Петрозаводск, 2010; международной конференции «Коллоиды и нанотехнологии в индустрии», Алматы 2010; 5-ой и 6-ой конференциях для молодых учёных «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем», Иваново, 2010, 2011; XLIX международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс», Новосибирск, 2011; 18-м симпозиуме по метастабильным, аморфным и наноструктурированным материалам, Хихон, Испания 2011; XXXIX ежегодной конференции Северо-Американского общества термического анализа, Де-Мойн, США, 2011; 2-ой и 3-ей научных конференциях аспирантов и докторантов ЮУрГУ, Челябинск 2010, 2011.

**Финансовая поддержка.** Исследовательские работы проводились при поддержке трёх грантов Федеральной целевой программы «Научные и науч-

но-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы: г/к №№ 16.740.11.0332, 14.740.11.0718, 14.740.11.1184.

**Публикации.** Основные результаты диссертации опубликованы в 5 статьях (из которых 4 – в научных журналах, рекомендованных ВАК для публикации основных научных результатов диссертаций), 10 тезисах докладов, оформлена заявка на выдачу патента.

**Структура и объём работы.** Диссертация состоит из введения, трёх глав, общих выводов, списка использованных источников из 212 наименований, содержит 127 страниц общего текста, включая 57 рисунков, 15 таблиц, а также 15 страниц приложений.

### **Благодарности.**

За сотрудничество и помощь в работе над диссертацией, проведении экспериментов и анализе их результатов автор выражает благодарность к.х.н. А.А. Лымарю, к.х.н. Д.А. Жеребцову, В.В. Дьячуку, к.х.н. Ю.В. Матвейчуку, к.х.н. Е.В. Барташевич и к.х.н. Е.И. Данилиной.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** кратко излагаются предпосылки для разработки темы диссертации, обосновывается актуальность выполненной работы, представляется научная новизна и практическая значимость.

**В первой главе** представлен обзор литературных сведений, касающихся основных свойств рассматриваемых соединений. Дана общая характеристика и классификация неорганических полимеров. Сделан обзор основных методов получения индивидуальных и композитных оксигидратных материалов, проанализированы имеющиеся в научной литературе сведения о сорбционных, термолитических, оптических и структурно-морфологических характеристиках индивидуальных и композитных гелей кремниевой кислоты и оксигидратов переходных металлов. Рассмотрены различные механизмы структурообразования, полимеризации и конденсации полимерных материалов.

**Во второй главе** представлены методики проведения эксперимента и обработки результатов.

2.1 Гели кремниевой кислоты (К) получали при 6 и 7 ед. рН гидролизом 0,11 М раствора метасиликата натрия 0,2 М раствором соляной кислоты. Гели оксигидрата циркония (Ц) получали при 4, 6, 8, 10 ед. рН щелочным гидролизом 0,11 М раствора оксихлорида циркония квалификации Х.Ч. 0,2 М раствором аммиака. Для получения композитных гелей оксигидрата циркония и кремниевой кислоты в одном случае (КЦ) к 0,11 М раствору метасиликата натрия приливали 0,11 М раствор оксихлорида циркония, в другом случае (ЦК) к 0,11 М раствору оксихлорида циркония приливали 0,11 М раствор метасиликата натрия. Композитные гели получали при значениях рН от 4 до 11 с шагом 1 ед. рН. Корректировку рН проводили, используя растворы 0,2 М соляной кислоты и 0,2 М гидроксида натрия. Соотношение концентраций прекурсоров в пересчёте на силикат-ионы и ионы цирконила во всех композитных гелях составляло 1 : 1, конечная концентрация прекурсоров в реакционной смеси после введения всех реагентов – 0,05 моль/л. После синтеза гели

отмывали дистиллированной водой от окклюдированных солей, наличие которых определяли по стандартным методикам [1].

2.2 Термический анализ проводили на синхронном термическом анализаторе Netzsch STA 449C со скоростью нагрева  $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$  в атмосфере воздуха, в корундовых тиглях с мелкодисперсным корундом в качестве эталона. Из записанных термолитических кривых вычитали базовые линии, затем значения нормировали на массу навески 75 мг.

Для разделения перекрывающихся эффектов на кривых термического анализа был применён метод аппроксимации кривых ДСК и ДТГ функциями Гаусса, подобно тому, как это было представлено в исследованиях [2-8], и в приложении Peak Separation, входящее в пакет программного обеспечения фирмы Netzsch. Однако, в отличие от метода, представленного в данных работах, проводилась совместная аппроксимация кривых ДТГ и ДСК, что позволило определить положение вершин гауссианов более точно. Для аппроксимации использовали минимальное количество кривых Гаусса, позволяющих получить коэффициент корреляции между расчётной (сумма полученных гауссианов) и экспериментальной кривыми больше 0,99. Процедуру проводили с использованием специально разработанной программы [9].

2.3 Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили при помощи рентгеновского дифрактометра ДРОН-3М (CuK $\alpha$ ). При необходимости образцы нагревали со скоростью  $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$  до температуры, выбранной исходя из данных термического анализа, охлаждали и затем записывали дифрактограмму.

2.4 Инфракрасные (ИК) спектры получили на ИК-Фурье спектрометре Bruker Vertex 80 (в таблетках с CsI). Для интерпретации спектров использовали данные, приведённые в литературе [10–14].

2.5 Электронную микроскопию проводили стандартным методом на сканирующем электронном микроскопе Jeol JSM-7001F.

2.6 Спектры ядерного магнитного резонанса (ЯМР $^1\text{H}$ ) записали на спектрометре ЯМР BS-467A «Tesla», модифицированном для регистрации широких линий, позволяющем регистрировать первую производную линий поглощения ЯМР в твёрдом теле в температурном интервале от  $-155$  до  $30^{\circ}\text{C}$ . По спектрам ЯМР $^1\text{H}$  были рассчитаны средние значения количества сильно-связанных и слабо-связанных протонов, усреднённые по объёму доли групп  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_3\text{O}$  и расстояния между протонами в этих группах.

2.7 Удельную поверхность образцов индивидуальных и композитных гелей определяли на анализаторе удельной поверхности и пористости дисперсных материалов СОРБИ-MS методом низкотемпературной адсорбции азота при  $-196^{\circ}\text{C}$  (77 К) по методу БЭТ.

2.8 Сорбционные свойства по отношению к катионам металлов изучили на примере сорбции ионов иттрия (III) и кальция (II) при помощи стандартного метода изомолярных серий [15] в статических условиях.

Во всех случаях исследовали образцы, высушенные после созревания в эксикаторе над безводным хлоридом кальция (влажность – менее 2 %) до прекращения изменения массы.

***В третьей главе*** представлены результаты экспериментального исследования физико-химических свойств и морфологии индивидуальных и композитных гелей оксигидрата циркония и кремниевой кислоты. Проведён анализ и сопоставление полученных результатов. Выявлено влияние pH реакционной смеси и порядка введения прекурсоров в реактор в процессе синтеза на морфологию и физико-химические свойства композитных гелей. Наиболее подробно рассмотрены образцы индивидуальных и композитных гелей, проявляющие наибольшую сорбционную активность по отношению к катионам металлов. Обнаружено, что гели КЦ и ЦК имеют различную сорбционную активность по отношению к катионам кальция (II) и иттрия (III). Исходя из полученных экспериментальных данных и имеющихся в литературных источниках [16–18] представлениях о кинетике процессов гидролиза, полимеризации и конденсации оксигидратов переходных металлов, предложена схема формирования композитных гелей, полученных различным порядком введения реагентов.

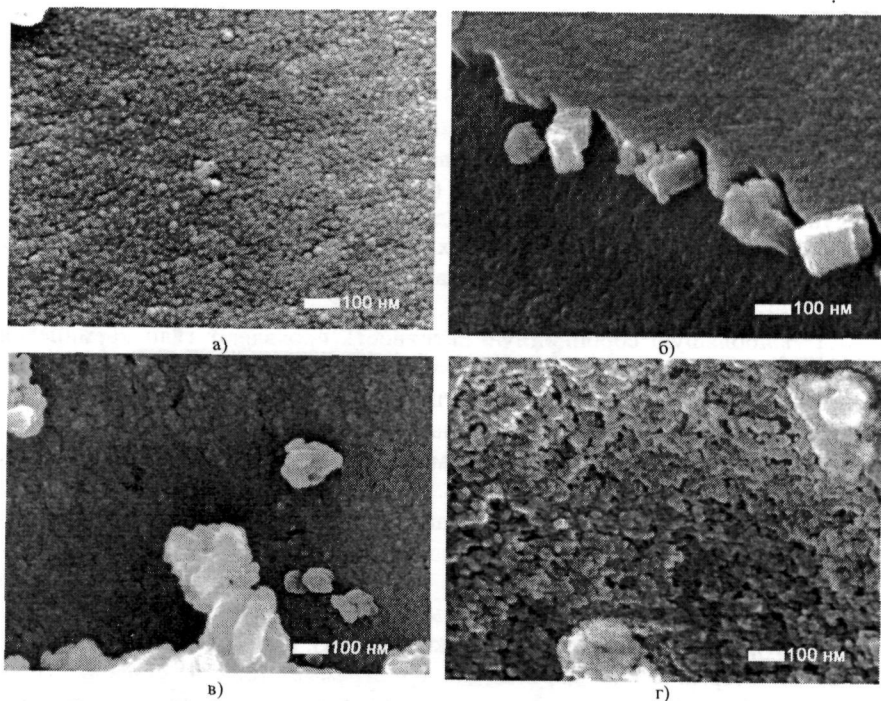


Рисунок 1 – СЭМ-изображения гелей Ц (а), ЦК (б), К (в) и КЦ (г)

Электронная микроскопия позволила выявить существенные различия в морфологии композитных гелей, полученных при различном порядке введения прекурсоров в реакционную смесь. Частицы композитного геля ЦК (рис. 1б), сходны по морфологии с силикагелем (рис. 1в). Размеры зёрен в ЦК

примерно в три раза меньше, чем в гелях КЦ (рис. 1г), – не более 10 нм. Частицы гелей ЦК среди всех исследованных образцов упакованы наиболее плотно и имеют наименьшую удельную поверхность – 1–2 м<sup>2</sup>/г.

Гели КЦ (рис 1г) имеют большое количество пор и состоят из зёрен с размерами около 20-30 нм. В отличие от индивидуальных гелей, частицы данного вида композитного геля не обособлены, а соединены между собой в агрегаты. Удельная поверхность гелей КЦ примерно равна удельной поверхности цирконогеля (рис. 1а) и лежит в интервале 150–170 м<sup>2</sup>/г.

На рис. 2 приведены значения сорбционной ёмкости промышленных силикагелей марок КСМГ и КСКГ и индивидуальных гелей оксигидрата циркония и кремниевой кислоты, полученных при различных рН синтеза (значения рН указаны в скобках).

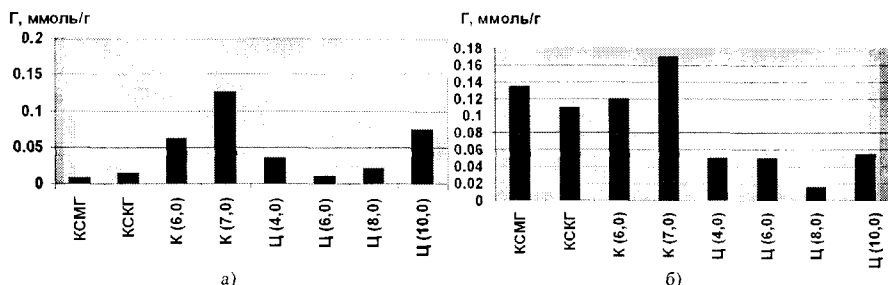


Рисунок 2 – Сорбционная ёмкость индивидуальных гелей, полученных при различных рН, а также промышленных силикагелей марок КСКГ и КСМГ по отношению к ионам кальция (а) и иттрия (б)

Наибольшую сорбционную активность проявляют гели кремниевой кислоты. Для промышленных силикагелей характерна низкая ёмкость по отношению к катионам кальция. Вероятно, данная особенность является следствием удаления активных сорбционных центров с поверхности, что происходит при термической обработке промышленных силикагелей в процессе их производства.

Сорбционная ёмкость по отношению к катионам металлов композитных гелей в 2-3 раза превосходит аналогичные характеристики индивидуальных гелей и оксигидрата циркония, и кремниевой кислоты, промышленных силикагелей (рис. 3). Следует отметить, что гели КЦ лучше сорбируют ионы иттрия (III), но хуже сорбируют ионы кальция (II), гели ЦК – наоборот.

Эндотермические эффекты на термограммах (рис. 4) связаны с процессами дегидратации (в том числе дегидроксилации) гелей. Экзотермические эффекты, согласно данным РФА (рис. 5), соответствуют фазовым превращениям диоксидов кремния и циркония.



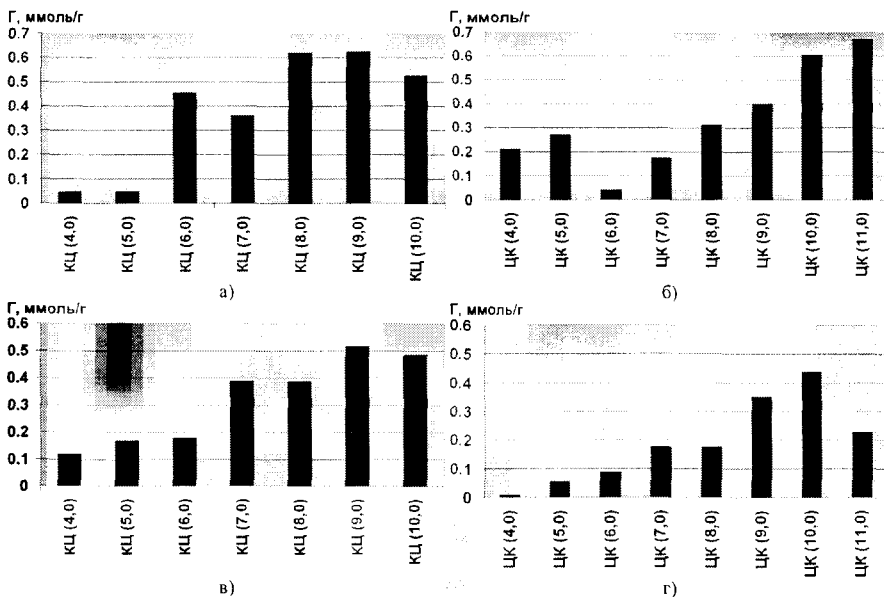


Рисунок 3 – Сорбционная ёмкость композитных гелей КЦ и ЦК, полученных при различных рН (значения рН указаны в скобках) по отношению к ионам кальция (а и б) и иттрия (в и г)

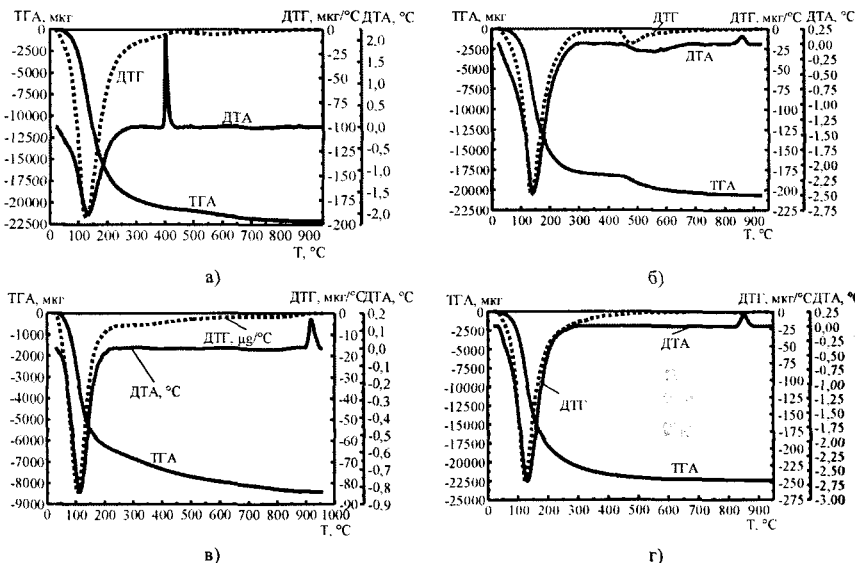


Рисунок 4 – Термограммы индивидуальных и композитных гелей К (а), ЦК (б), К (в) и КЦ (г)

Наименьшую потерю массы из всех исследованных образцов имеет гель К (рис. 4а). Наиболее сложный профиль кривых термического анализа наблюдается для гелей ЦК (рис. 4б), что может говорить о разнообразии типов связанной воды, содержащейся в данных гелях.

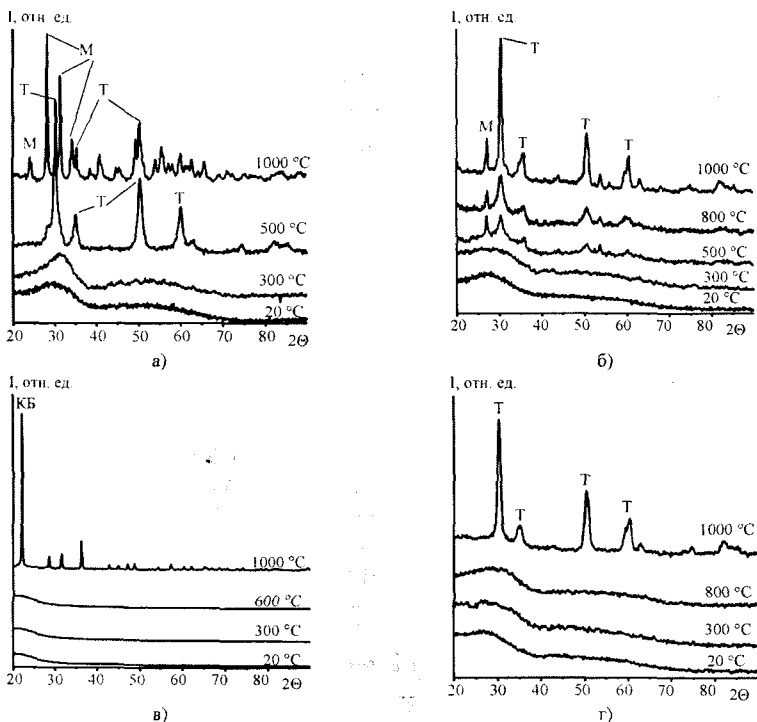


Рисунок 5 – Дифрактограммы, записанные с гелей, прокалённых при различной температуре: Ц (а), ЦК (б), К (в) и КЦ (г)

В процессе нагревания в цирконогеле (рис. 4а и 5а) образуется диоксид циркония, который кристаллизуется при  $430^{\circ}\text{C}$  в метастабильную тетрагональную фазу, а при температуре выше  $850^{\circ}\text{C}$  образует стабильную моноклинную фазу. Аморфный кремнезём превращается в кристобалит (рис. 4в и 5в). Сопоставляя данные термического анализа и РФА, можно отметить, что переход части диоксида циркония, образующегося в процессе термической обработки геля ЦК, в кристаллическое состояние не сопровождается экзотермическим эффектом (рис. 4б и 5б). Уже при  $500^{\circ}\text{C}$  наблюдается присутствие как тетрагональной так и моноклинной фаз. При дальнейшем нагревании после экзотермического превращения при  $830^{\circ}\text{C}$  количество кристаллических фаз обеих модификаций в образцах ЦК резко возрастает. Диоксид циркония, образующийся в гелях КЦ (рис. 4г и 5г), остаётся аморфным до  $800^{\circ}\text{C}$ , а затем кристаллизуется с образованием тетрагональной модификации, которая остаётся стабильной до  $1000^{\circ}\text{C}$ .

На рис. 6 представлены ИК спектры образцов индивидуальных и композитных гелей оксигидрата циркония и кремниевой кислоты, обладающие максимальной (макс.) и минимальной (мин.) сорбционной активностью среди данного вида гелей.

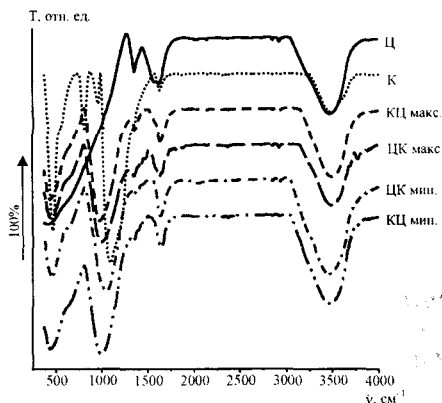


Рисунок 6 – Инфракрасные спектры индивидуальных и композитных гелей

Предположение о наибольшем разнообразии воды в гелях ЦК, сделанное на основании данных термического анализа, подтверждается наличием на спектре образца ЦК (макс.) пика поглощения при  $3780 \text{ см}^{-1}$ , который, согласно [16], соответствует колебаниям изолированных ОН-групп.

Таблица 1 Результаты расшифровки спектров ЯМР<sup>1</sup>H широких линий и брутто-состав индивидуальных и смешанных гелей

Образец	Брутто-состав	Н		Н		Н <sup>2</sup>			Н <sup>1</sup>		
		%	$\beta_1$	%	$\beta_2$	%	$R_{H-H}$	$\beta$	%	$R_{H-H}$	$\beta$
К	$\text{SiO}_2 \cdot 0,42\text{H}_2\text{O}$	1,1	0,6	11,0	1,5	73,7	1,70	2,3	14,2	1,62	1,6
КЦ макс.	$\text{SiO}_2 \cdot \text{ZrO}_2 \cdot 4,35\text{H}_2\text{O}$	0,4	1,0	7,6	2,0	73,6	1,59	2,4	18,4	1,60	1,6
КЦ мин.	$\text{SiO}_2 \cdot \text{ZrO}_2 \cdot 3,98\text{H}_2\text{O}$	0,8	1,1	11,7	2,2	61,5	1,60	2,1	26,0	1,66	2,1
ЦК макс.	$\text{SiO}_2 \cdot \text{ZrO}_2 \cdot 4,90\text{H}_2\text{O}$	0,1	0,4	0,7	1,6	55,5	1,57	2,4	43,8	1,60	2,0
ЦК мин.	$\text{SiO}_2 \cdot \text{ZrO}_2 \cdot 5,24\text{H}_2\text{O}$	0	0	0	0	50,6	1,57	2,2	49,4	1,60	2,0
Ц	$\text{ZrO}_2 \cdot 2,87\text{H}_2\text{O}$	0,1	0,6	0	0	52,6	1,60	2,3	47,3	1,60	2,0

Результаты расчёта спектров ЯМР приведены в табл. 1.  $\beta$  – параметр, показывающий уширение кривой, соответствующей данным видам протонов. Увеличение этого параметра соответствует повышению связанности групп, к которым принадлежат данные протоны.  $R_{H-H}$  – расстояние между протонами в соответствующих группах. Индивидуальные протоны, очевидно, соответствуют протонам концевых ОН-групп. Как видно из таблицы, образцы ЦК практически не содержат протонов, принадлежащих слабосвязанным ОН-группам. Вероятно, все ОН-группы данных гелей участвуют в образовании полимерных цепей. Минимальное расстояние близкорасположенных протонов в данных гелях (колонка Н<sup>2</sup> в табл. 1) позволяет предположить, что дан-

ные протоны входят в состав двойных оловых мостиков. Этим же протонам могут соответствовать и протоны адсорбированных молекул воды. Повышение процентного содержания данных протонов в образцах КЦ и К при одновременном увеличении расстояния Н-Н даёт основание предполагать, что в образцах КЦ, и особенно К, доля адсорбированной воды максимальна, а доля оловых мостиков минимальна, что соответствует литературным данным [15]. Содержание трёхпротонных группировок (колонка Н<sup>3</sup> в табл. 1) может быть связано с наличием протонированных молекул воды, входящих в структуру геля, или с существованием развитых полимерных образований. У гелей ЦК, обладающих значительным количеством брутто-воды, по-видимому, присутствуют оба варианта подобных структурных фрагментов. У гелей ЦК с максимальными сорбционными свойствами и у гелей Ц трёхпротонные группировки, вероятно, соответствуют развитым полимерным структурам.

Сопоставляя данные термического анализа, РФА, ИК-спектроскопии и СЭМ, можно предположить, что различия в свойствах гелей ЦК и КЦ связаны с разной скоростью формирования и роста зародышей оксигидрата циркония и кремниевой кислоты. При синтезе образцов КЦ в начале процесса капли раствора оксихлорида циркония попадают в реактор, содержащий силикат натрия, имеющий рН > 12. В этих условиях протекает интенсивный гидролиз иона цирконила с образованием зародышей оксигидрата циркония. Так как раствор оксихлорида циркония имеет рН около 1, его введение постепенно снижает рН реакционной смеси. При этом скорость образования новых зародышей оксигидрата циркония постепенно уменьшается, а скорость их роста увеличивается. Из-за высокой растворимости кремнезёма при рН выше 9 [17], рост зёрен композитного геля происходит за счёт осаждения частиц растворённой кремниевой кислоты на уже сформированных частицах оксигидрата циркония. Кремниевая кислота препятствует зёрнам оксигидрата циркония взаимодействовать друг с другом, а из-за высоких значений рН реакционной смеси олигомерные фрагменты кремниевой кислоты не вступают в реакцию полимеризации [17]. В результате образуется цирконогель, заключённый в матрицу силикагеля. Удельная поверхность такого композитного геля приблизительно такая же, как у чистого цирконогеля. Предложенный механизм объясняет повышенную термическую стабильность диоксида циркония, образующегося в процессе нагревания гелей КЦ: частицы оксигидрата циркония разделены слоем полимеризовавшейся на их поверхности кремниевой кислоты, что препятствует формированию стабильной моноклинной фазы.

При получении образцов ЦК капли силиката натрия попадают в маточный раствор с низким рН (менее 2). Согласно Айлеру [17], при таком рН образование зародышей поликремниевой кислоты протекает очень медленно. В результате отрицательно заряженные ионы  $\text{SiO}_3^{2-}$  взаимодействуют с положительно заряженными ионами  $[\text{Zr}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8+}$ , и их последующая конденсация протекает совместно, результатом чего является образование сополимерных структур, содержащих связи Si-O-Zr. Предложенный механизм согласуется с данными СЭМ, низкотемпературной адсорбции азота,

РФА и термического анализа. Высокая полимерная связанность композитного геля, достигаемая данным методом синтеза, приводит к плотной упаковке мелких зёрен (менее 10 нм) геля (рис. 1б). Между зёрнами данного геля очень мало пустот, результатом чего является низкое значение удельной поверхности (1–2 м<sup>2</sup>/г). В отличие от геля КЦ, в образцах ЦК кремниевая кислота не препятствует в той же мере переходу диоксида циркония в кристаллическое состояние, хотя и усложняет его необходимостью перестройки полимерной матрицы, сдвигая кристаллизацию части аморфного диоксида циркония в область более высоких температур.

В работах [13, 14] методом ИК спектроскопии обнаружено присутствие связей Si–O–Zr в смешанных оксигидратах кремния и циркония, полученных золь-гель методом. На ИК спектрах композитных гелей (рис. 6) видны максимумы поглощения на частотах 987–984 и 668–662 см<sup>-1</sup>, характерные для колебаний связей Si–O–Zr. Эти колебания проявляются как на спектрах гелей ЦК, так и на спектрах образцов КЦ, но в спектрах ЦК интенсивность таких пиков поглощения выше.

Ввиду высокой скорости гидролиза оксихлорида циркония в ходе синтеза гелей КЦ, скорость образования зародышей значительно превышает скорость роста уже сформировавшихся частиц, которые, исходя из данных малоуглового рассеивания, представленных в работе [18], формируют агрегаты, состоящие из тетрамеров. По мере снижения pH реакционной смеси происходит рост и полимеризация кремниевой кислоты поверх частиц цирконогеля с образованием связей атомов кремния с атомами циркония тетрамерных фрагментов через гидроксо- и оксо-группы.

Таблица 2 Температурные интервалы максимумов термолитических эффектов для индивидуальных и композитных гелей оксигидрата циркония и кремниевой кислоты

Вид геля	Эндотермические эффекты						Экзо-эффекты	
	1	2	3	4	5	6	1	2
Ц	58–85	123–145	149–180	235–360	410–578	—	380–430	406–442
К	58–93	104–134	131–180	194–303	550–710	758–870	890–920	910–932
КЦ	55–98	112–136	144–180	195–260	535–647	—	845–880	—
ЦК	56–89	122–141	145–180	195–295	315–585	670–740	840–872	—

Воду, отщепляемую от оксигидратных материалов, можно условно разделить на три типа: низко-, средне- и высокотемпературную. К первому типу можно отнести воду, которую характеризует первый гауссиан. Вероятно, это вода, удаляемая из пор. Её количество не постоянно и зависит не только от условий синтеза и скорости сушки, но также и от парциального давления водяных паров в атмосфере в момент пробоподготовки и проведения исследований. Второй и третий гауссианы можно отнести к среднетемпературной воде. Как видно из сводной таблицы, в которой представлены температурные интервалы максимумов термолитических эффектов (табл. 2), температурные интервалы второго и третьего эффектов близки для всех ти-

пов гелей. Среднетемпературная вода, вероятно, содержит ОН-группы, находящиеся на достаточно близком расстоянии (вицинальные и геминальные), что позволяет образовывать водородные связи между ними без перестройки оксигидратной матрицы. Всю воду с максимумами дегидратации выше 190 °С можно отнести к высокотемпературной воде, образующейся при дегидроксиляции изолированных ОН-групп.

Сопоставление количества воды, удаляемого на различных стадиях, с максимальной сорбционной ёмкостью гелей по отношению к ионам кальция (II) и иттрия (III) показало, что лучшие корреляции наблюдаются, если учитывать суммарное количество воды нескольких стадий. Примеры подобных корреляций показаны на рис. 6.  $A_i$  – площадь под  $i$ -м гауссианом, полученным при аппроксимации кривой ДТГ. Объяснению подобных корреляций могут служить способности сорбируемых катионов к гидратации и гидролизу в водных растворах. Ион кальция гидратируется незначительно, поэтому для того, чтобы удержаться на поверхности геля, ему необходимо взаимодействие с несколькими близко расположенными гидроксилами. Иону иттрия, в свою очередь, достаточно образовать связь с одной изолированной ОН-группой, так как степень гидратации иона иттрия значительно выше. Катион иттрия, в отличие от кальция, подходит к сорбционным центрам со своей гидратной оболочкой и не может взаимодействовать с вицинальными гидроксилами по причине стерических затруднений. Поэтому сорбционные свойства по отношению к ионам кальция коррелируют с количеством воды, отщепляющемся на второй и третьей стадии термоллиза, а по отношению к ионам иттрия – с водой, удаляемой на третьей, четвёртой и пятой стадиях.

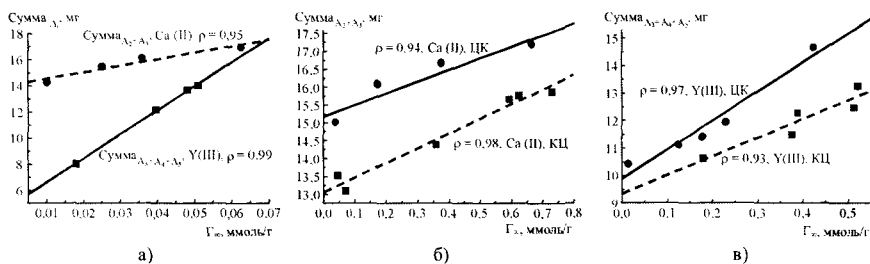


Рисунок 6 – Корреляция сорбционной ёмкости по отношению к ионам кальция и иттрия цирконогеля (а) и композитных гелей (б и в) с суммой площадей  $A_i$  под гауссианами, полученными при аппроксимации ДТГ

## ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Методами ИК и ЯМР<sup>1</sup>H спектроскопии, синхронного термического анализа (ДСК и ТГА), рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии, низкотемпературной адсорбции азота установлено, что порядок введения прекурсоров в реактор на стадии синтеза определяет структурообразование композитных гелей на основе оксигидрата циркония и кремниевой кислоты.

2. В гелях КЦ частицы оксигидрата циркония расположены внутри матрицы, состоящей из силикагеля и сополимера силикагеля с цирконогелем. При дегидратации в процессе нагревания образуется тетрагональная фаза диоксида циркония, стабильная до 1000°C.

3. Воду, отщепляемую от оксигидратных материалов, можно условно разделить на три типа: низкотемпературную (поровую), средне- и высокотемпературную (воду, образующуюся при дегидроксиляции геминальных, вицилярных и изолированных концевых и мостиковых ОН-групп). Низкотемпературная вода не влияет на сорбционные свойства оксигидратных гелей по отношению к катионам металлов. Среднетемпературная вода определяет сорбционные свойства оксигидратных гелей по отношению к ионам кальция (II), а высокотемпературная – по отношению к ионам иттрия (III).

4. Сорбционные свойства индивидуальных и композитных гелей оксигидрата циркония и кремниевой кислоты в большей степени определяются не удельной поверхностью, а количеством различных типов связанной воды.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Лурье, Ю.Ю. Химический анализ производственных сточных вод / Ю.Ю. Лурье, А.И. Рыбникова. – М.: Химия, 1974. – 336 с.
2. Van Reeuwijk, L.P. The thermal dehydration of natural zeolites / L.P. Van Reeuwijk // Wageningen: H. Weenman & B.V. Zonen, 1974.
3. Leitão, M.L.P. Study of polymorphism from DSC melting curves / M.L.P. Leitão, J. Canotilho, M.S.C. Cruz, et al. // J. Therm. Analys. Calorim., 2002. V.68. – P. 397–412.
4. Kodama, M. Components and fractures for differently bound water molecules of dipalmitoylphosphatidylcholine-water system as studied by DSC and <sup>2</sup>H NMR spectroscopy / M. Kodama, Y. Kawaswki, H. Aoki, Y. Furukawa // Biochim. Biophys. Acta, 2004. – V. 1667. – P. 56–66.
5. Guclu, G. Hydrolysis of waste polyethylene terephthalate and characterization of products by differential scanning calorimetry / G. Guclu, T. Yalcinyuva, S. Ozgumus, M. Orbay Thermochimica Acta, 2003. – V. 404. – P. 193–205.
6. Acharya, P. Comparison of the stabilities and unfolding pathways of human apolipoprotein E isoforms by differential scanning calorimetry and circular dichroism / P. Acharya, M.L. Segall, M. Zaiou, J. Morrow, et al. // Biochim. Biophys. Acta, 2002. V. 1584. – P. 9–19.
7. de la Fuente, J.L. Thermal characterization of HCN polymers by TG-MS, TG, DTA and DSC methods / J.L. de la Fuente, M. Ruiz-Bermejo, C. Menor-Salvan, S. Osuna-Esteban Polym. Degrad. Stab., 2011. – V. 96. – P. 943–948.
8. Polyakova, I.G. Thermal stability of TiN thin films investigated by DTG/DTA / I.G. Polyakova, T. Hubert // Surf. Coat. Tech., 2001. V. 141. – P. 55–61.
9. Авдин, В.В. Новый способ обработки данных дифференциального термического анализа / В.В. Авдин, А.А. Лымарь, А.В. Батист // Вестник ЮУрГУ. Сер. «Мат., физ., хим.», 2006. – Вып. 7, №7(62). – С. 211–214.
10. Беллами, Л. Инфракрасные спектры сложных молекул / Л. Беллами. – М.: Иностран. литература, 1963. – 120 с.

11. Беллами, Л. Новые данные по ИК спектрам сложных молекул / Л. Беллами. – М.: Мир, 1971. – 318 с.
12. Накамото, К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / К. Накамото. – М.: Мир, 1991. – 536 с.
13. Kongwudthiti, S. The influence of Si–O–Zr bonds on the crystal-growth inhibition of zirconia prepared by the glycothermal method / S. Kongwudthiti, P. Praserttham, et. all. // Journal of Material Processing Technology, 2003. – № 136. – P. 186-189.
14. Tarafdar, A. Synthesis of amino-fictionalized silica-zirconia mixed oxide using sodium silicate and zirconium carbonate complex / A. Tarafdar, P. Pramanik // Microporous and Mesoporous Materials, 2006. – N 91. – P. 221–224.
15. Амфлетт, Ч. Неорганические иониты / Ч. Амфлетт; пер. с. англ. – М.: Мир. 1966. – 188 с.
16. Colloidal Silica. Fundamentals and Applications / eds. H. Bergna, W. Roberts // Taylor&Francis Group, 2006. – 896 p.
17. Iler, R.K. The Chemistry of Silica / R.K. Iler. – New York: Wiley, 1979. – 866 p.
18. Brinker, C.J. Sol-gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-gel Processing / C.J. Brinker, G.W. Sherer. – London: Academic Press, 1990. – 912 p.

**Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:**

1. Авдин, В.В. Структурообразование смешанных гелей кремниевой кислоты с оксигидратами лантана и циркония / В.В. Авдин, Л.Ш. Алтынбаева, И.В. Кривцов, А.А. Лымарь // Тез. докл. XV Симпозиума по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул. – Петрозаводск: изд. КарНЦ УрО РАН, 2010. – С. 103.
2. Авдин, В.В. Особенности получения и физико-химические свойства смешанных гелей кремниевой кислоты и оксигидратов лантана / В.В. Авдин, Л.Ш. Алтынбаева, И.В. Кривцов // Тез. докл. международной конференции «Коллоиды и нанотехнологии в индустрии». – Алматы: Изд-во КазНТУ им. К.И. Сатпаева, 2010. – С. 14.
3. Кривцов, И.В. Сорбционные, морфологические и термолитические свойства смешанных цирконо- и силикагелей / И.В. Кривцов, В.В. Авдин // Тез. докл. международной конференции «Коллоиды и нанотехнологии в индустрии». – Алматы: Изд-во КазНТУ им. К.И. Сатпаева, 2010. – С. 16.
4. Кривцов, И.В. Сорбционные свойства сополимерных гелей оксигидрата циркония и кремниевой кислоты / Материалы второй научной конференции аспирантов и докторантов, Челябинск: ЮУрГУ, 2010. – С. 127 – 130.
5. Авдин, В.В. Физико-химические характеристики смешанных гелей кремниевой кислоты и оксигидрата лантана / В.В. Авдин, Л.Ш. Алтынбаева, И.В. Кривцов // Вестник ЮУрГУ. – Серия «Химия», 2010. – Вып. 4. – №31 (207). – С. 60–65.
6. Авдин, В.В. Сорбционные свойства смешанных гелей оксигидрата циркония и кремниевой кислоты, полученных при различном порядке смешения реагентов / В.В. Авдин, И.В. Кривцов, Ю.В. Матвейчук // Вестник ЮУрГУ. – Серия «Химия», 2010. – Вып. 4. – №31 (207). – С. 66–71.



7. Кривцов, И.В. Физико-химические характеристики смешанных гелей кремниевой кислоты и оксигидрата циркония / И.В. Кривцов, В.В. Авдин // Тез. докл. конф. «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем». – Иваново: изд. Иваново, 2010. – С.29.
8. Авдин, В.В. Термолитические характеристики смешанных гелей оксигидрата циркония и кремниевой кислоты, полученных при различном порядке смешивания реагентов / В.В. Авдин, И.В. Кривцов, А.В. Батист, А.А. Лымарь // Вестник ЮУрГУ. – Серия «Химия», 2011. – Вып. 5. – №12 (229). – С. 62–65.
9. Кривцов, И.В. Термическое разложение композитных силика- и цирконогелей / И.В. Кривцов, А.В. Батист // Материалы XLIX международной научной студенческой конференции "Студент и научно-технический прогресс", Новосибирск: изд-во НГУ, 2011. – С. 9.
10. Krivtsov, I.V. Influence of Reagent Introduction Order During Synthesis on Structure Formation of Mixed Xerogels of Silica and Zirconium Oxyhydroxide / I.V. Krivtsov, V.V. Avdin, A.A. Lyman, A.V. Batist // "18<sup>th</sup> International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials (ISMANAM 2011)". – Spain, Gijon, 2011. – P. 47.
11. Avdin, V.V. Features of Thermal Decomposition of Some Transition Elements Oxyhydroxide Gels / V.V. Avdin, A.V. Batist, A.A. Lyman, I.V. Krivtsov // "18<sup>th</sup> International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials (ISMANAM 2011)". – Spain, Gijon, 2011. – P. 215.
12. Krivtsov, I. Influence of Order of Reagent Introduction into Reactor on Structure Formation of Mixed Xerogels of Colloidal Silica and Zirconium Oxyhydroxide / I. Krivtsov, V. Avdin, A. Lyman, A. Batist, M. Ilkaeva // 39<sup>th</sup> annual conference of North-American Thermal Analysis Society, USA, Iowa, Des Moines, 2011.
13. Avdin, V. Features of Thermal Decomposition of Some Transition Elements Oxyhydroxide Gels / V. Avdin, A. Lyman, I. Krivtsov, A. Batist, E. Katsubo // 39<sup>th</sup> annual conference of North-American Thermal Analysis Society, USA, Iowa, Des Moines, 2011.
14. Krivtsov, I. Features of Thermal Decomposition of Zirconium Oxyhydroxide and Polysilicic Acid Composite Xerogels / I. Krivtsov, V. Avdin, A. Lyman, A. Batist, M. Ilkaeva // Proceedings of 39<sup>th</sup> annual conference of North-American Thermal Analysis Society, USA, Iowa, Des Moines, 2011.
15. Кривцов, И.В. Способ получения сорбентов на основе смешанных гелей оксигидрата циркония и кремниевой кислоты / И.В.Кривцов, В.В. Авдин, Ю.В. Матвейчук, заявка на патент № 2010146968, 2011.
16. Авдин, В.В. Структурообразование смешанных гелей оксигидрата циркония и кремниевой кислоты, полученных при различном порядке смешения реагентов / В.В. Авдин, И.В. Кривцов, А.А. Лымарь, Ю.В. Матвейчук // Журнал структурной химии, 2011. – Т. 22, № 6. – С. 1205–1212.