

## ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ ЦИРКОНОГЕЛЕЙ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИМ И ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИМ МЕТОДАМИ

*Е.А. Никитин, М.Ю. Белканова, А.А. Лымарь, В.В. Авдин*

Изучены оксигидраты циркония, синтезированные методом быстрого (5 с), медленного (5 суток) и сверхмедленного (5 мес.) гидролиза аммиаком и едким натром из водных растворов оксихлорида циркония. При медленном гидролизе ряд образцов получали с введением в реакционную среду неионного ПАВ. Образцы изучили методом ИК-спектроскопии. Соотнесение частот полученных максимумов проводили по литературным и расчетным данным. Для низкомолекулярных агрегатов оксигидрата циркония рассчитанных *ab initio* методом ZINDO/1 вычислили ПК спектры. В результате быстрого гидролиза едким натром в исследуемых образцах наблюдается максимальное количество концевых  $\text{H}_2\text{O}$ -групп, межмицеллярных мостиковых связей  $\text{Zr-H}_2\text{O-Zr}$ , а также связей  $\text{Zr=O}$ . Доля внутримицеллярных мостиковых оксо- и ол-связей незначительна. В цирконогелях, полученных сверхмедленным гидролизом, доля ол-связей, особенно внутримицеллярных, высока. Эти гели имеют максимальную полимерную связанность. В образцах, полученных медленным гидролизом с применением ПАВ, обнаружены максимальные доли внутримицеллярных связей  $\text{Zr-H}_2\text{O-Zr}$  и  $\text{Zr-OH-Zr}$ .

*Ключевые слова: структурирование неорганических материалов, расчёт ab initio цирконогелей, ИК-спектры цирконогелей.*

### Введение

Общепринятый способ синтеза оксигидратных материалов - быстрый щелочной гидролиз солей тяжелых металлов. Такой способ позволяет получить ксерогели с высокой дисперсностью. Однако сорбционная активность определяется не только площадью поверхности, но и доступностью сорбционных центров. Малые и сверхмалые скорости гелеобразования создают благоприятные условия для формирования надмолекулярных структур с развитой поверхностью, доступными сорбционными центрами.

### Экспериментальная часть

Оксигидраты циркония синтезировали при помощи гидролиза аммиаком или едким натром водных растворов оксихлорида циркония. Исходная концентрация соли - 0,0175 моль/л, конечная концентрация (после введения всего осадителя) - 0,014 моль/л, концентрация щелочного агента - 0,1 моль/л, ёмкость реактора - 5 л, исходный объём маточного раствора - 4 л, конечный - 5 л, рН синтеза - 9,15, время введения щелочного агента составило 5 с для быстрого гидролиза, 120 ч (5 суток) для медленного гидролиза, 3600 ч (5 мес.) для сверхмедленного синтеза.

Для замедления скорости гелеобразования в систему с медленным гидролизом вводили неионное ПАВ - моноалкилфениловый эфир полиэтиленгликоля (ОП-10,  $\text{R-C}_6\text{H}_4\text{-O-(C}_2\text{H}_4\text{-O)}_n\text{-H}$ , где R - алкил  $\text{C}_8\text{...C}_{10}$ ,  $n = 9$  или  $10$ ). ПАВ создаёт структурно-механический барьер, препятствующий коагуляции гидрофобных золь гидроксидов металлов [1]. Для предотвращения изменения концентрации ПАВ в системе в процессе синтеза, ОП-10 добавляли как в исходный раствор оксихлорида циркония, так и в раствор аммиака до концентрации 1 % (по массе), что значительно превышает критическую концентрацию мицеллообразования.

При малых скоростях гидролиза существенное влияние на гелеобразование оказывает электромагнитное излучение [2]. В зависимости от скорости гидролиза и диапазона длин волн облучение светом может как ускорять, так и замедлять гелеобразование. Маточный раствор облучали

светом натриевой лампы со светофильтром, пропускающим в основном линии натрия – 589 и 589,6 нм (интенсивность прочих линий – менее 10 %). Освещённость (1500 лк) контролировали с помощью люксметра. Доза составила 180 000 лк·ч (время облучения – 120 ч).

Гели, полученные медленным и сверхмедленным гидролизом без ПАВ, не отмывали, т.к. в данных условиях окклюзии примесей из маточного раствора не происходит [3]. Цирконогели, полученные при быстром гидролизе или с введением ПАВ, отмывали дистиллированной водой или изопропиловым спиртом по результатам предварительных исследований отмывки.

Полученные образцы изучили методом ИК-Фурье спектроскопии (спектрометр Nicolet-380, суспензия в среде вазелинового масла).

Компьютерное моделирование низкомолекулярных агрегатов оксигидрата циркония состава  $(\text{ZrO}(\text{OH})_2)_n$  с различной степенью гидратации производилось при помощи комбинированной методологии, включающей вероятностное моделирование структуры с использованием метода Монте-Карло и оптимизацию геометрии (*ab initio* UHF, 3–21G). Расчет колебательных спектров проводили полуэмпирическим методом ZINDO/1.

Наиболее показательными являются гели, полученные при следующих условиях:

I – медленный (5 суток) гидролиз аммиаком с облучением натриевой лампой,

II – медленный (5 суток) гидролиз аммиаком с введением в систему ПАВ,

III – сверхмедленный (5 мес.) гидролиз аммиаком,

IV – быстрый (5 с) гидролиз едким натром.

Далее в тексте и рисунках используются те же обозначения условий синтеза.

### Обсуждение результатов

Расчетные колебательные спектры позволяют выделить частоты, соответствующие следующим связям: координационная связь между атомом циркония и молекулой воды; мостиковые связи, образованные аква-группами; мостиковые гидроксо- и оксосвязи; валентные связи между атомом циркония и концевой гидроксогруппой; валентная связь между атомами циркония и кислорода; водородные связи; колебания молекулы воды. Диапазон расчетного спектра охватывает область до  $6350\text{ см}^{-1}$ , что превышает рабочую область ИК-Фурье спектрометра.

В литературе отмечается, что для воды в неорганических соединениях характерны полосы поглощения при  $3550\text{--}3200$ ,  $1630\text{--}1600$  и в низкочастотной области при  $600\text{--}200\text{ см}^{-1}$ , однако колебательные спектры весьма чувствительны к окружению молекул воды [4]. Существенно усложняет спектр и наличие тонкой структуры этих полос, а также смешение колебаний молекул воды в низкочастотной области между собой и с колебаниями соседних атомных групп (например, гидроксо- и оксосвязей), что наблюдалось в расчетных спектрах. Так, расчет показал, что структура спектра сильно усложняется при повышении степени полимеризации и гидратации низкомолекулярных агрегатов. В спектре появляются колебательные полосы высокой интенсивности в области  $3400\text{--}4800\text{ см}^{-1}$ , которые соответствуют мостиковым связям, формирующимся с участием одновременно аква- и гидроксогруппы с образованием водородной связи между последними.

Расчетные спектры показывают наличие разных типов одной и той же связи. Так, мостиковым оксо-связям гидратированного тримера соответствуют частоты в областях  $1000\text{--}1100\text{ см}^{-1}$ ,  $740\text{--}800\text{ см}^{-1}$ ,  $540\text{--}590\text{ см}^{-1}$  и  $380\text{--}440\text{ см}^{-1}$  (см. рис. 1 а). С увеличением степени гидратации и полимеризации число мостиковых оксо-связей растет (см. рис. 1 б). При этом затруднительно выделить индивидуальные колебания одной связи в низкочастотной области из-за смешения колебаний между собой и с колебаниями, соответствующими оловым мостиковым связям и аква-группам. Однако при переходе к более высоким частотам влияние смешения существенно снижается, и в области  $1020\text{--}1200\text{ см}^{-1}$  для всех рассчитанных гидратированных и негидратированных агрегатов можно обнаружить полосы, соответствующие исключительно мостиковым оксо-связям (можно назвать их «характеристическими»).

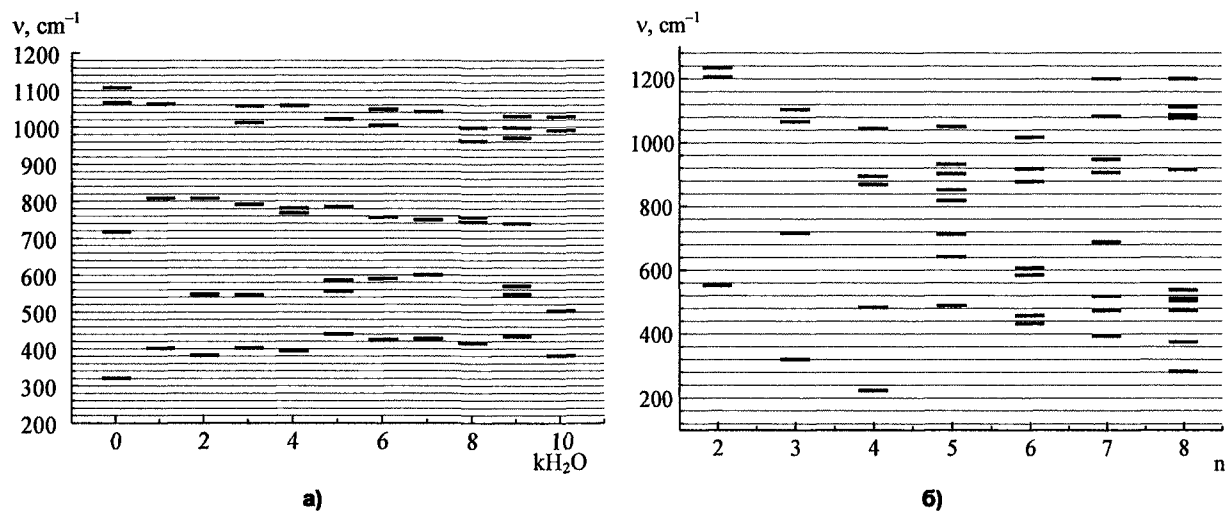


Рис. 1. Рассчитанные частоты колебаний мостиковых оксо-связей низкомолекулярных агрегатов цирконогелей с различной степенью гидратации (k) и полимеризации (n): а)  $[ZrO(OH)_2]_n \cdot kH_2O$ , б)  $[ZrO(OH)_2]_n$

Полосы, соответствующие валентным связям цирконий – кислород, находятся в области частот  $1200-1280\text{cm}^{-1}$  расчетных колебательных спектров (см. рис. 2).

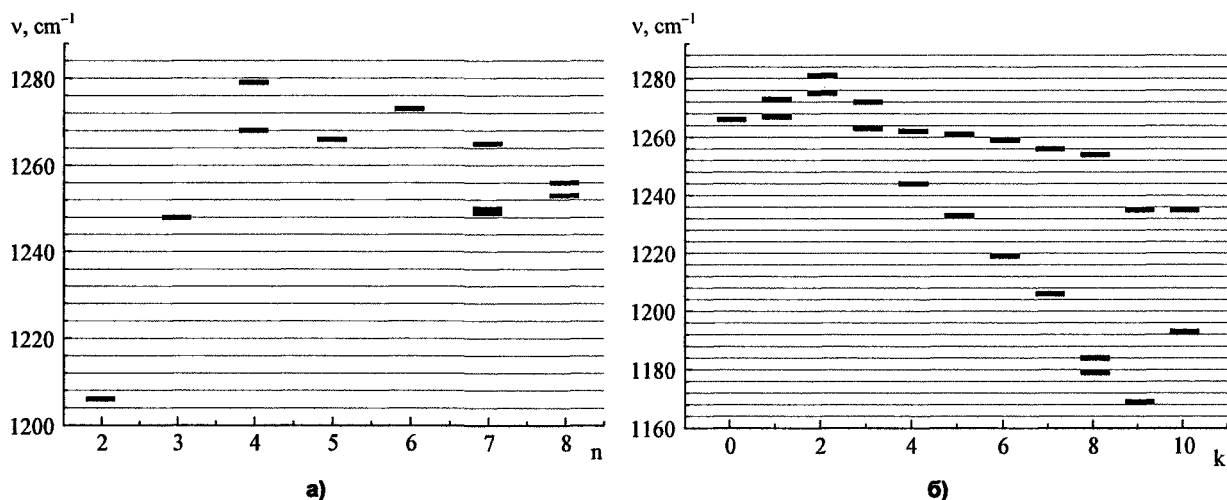


Рис. 2. Рассчитанные частоты колебаний валентных связей цирконий-кислород для низкомолекулярных агрегатов цирконогелей с различной полимеризацией (n) и гидратацией (k): а)  $[ZrO(OH)_2]_n$ , б)  $[ZrO(OH)_2]_n \cdot kH_2O$

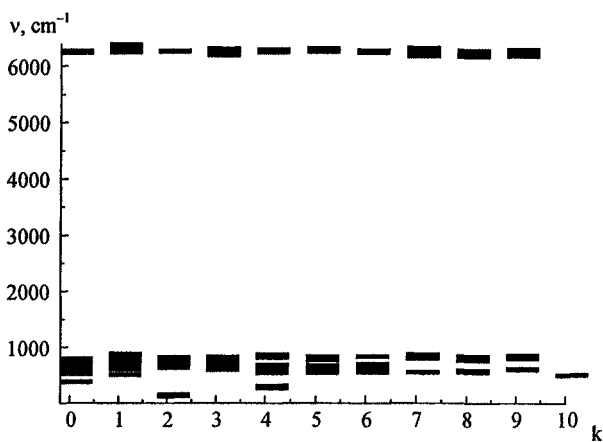


Рис. 3. Рассчитанные частоты колебаний мостиковых ОН-связей пентамера  $[ZrO(OH)_2]_5 \cdot kH_2O$  с различной степенью гидратации

Количество мостиковых оловых связей и концевых ОН-групп резко возрастает с увеличением степени полимеризации. Расчет подтверждает, что в области до  $1000\text{cm}^{-1}$  колебания этих связей очень чувствительны к окружению. В высокочастотной области спектра (выше  $6000\text{cm}^{-1}$ ) влияние окружения на оловые мостиковые связи снижается (см. рис. 3). Полосы в интервале  $6200-6400\text{cm}^{-1}$ , соответствующие колебаниям концевых ОН-групп, завершают высокочастотную область расчетного спектра.

ИК спектры аппроксимировали минимальным количеством кривых Лоренца общепринятым способом [5].

Соотнесение частот полученных максимумов проводили с использованием литературных [6, 7] и собственных расчётных данных. Расчет показывает, что одной и той же связи может соответствовать набор спектральных частот. Так, мостиковые связи могут находиться как на поверхности полимерного агрегата оксигидроксида циркония, так и внутри его. Кроме того, в низкочастотной области существенно влияние смещение колебаний, соответствующих данной связи, как между собой, так и с колебаниями соседних атомных группировок. Отсутствие лоренциана в соответствующей области свидетельствует скорее не о полном отсутствии данного типа связи, но о низкой их доле в данном образце.

Результаты расшифровки ИК-спектров цирконогелей

Условия получения	Параметры кри- вых Лоренца	Деформационные колеба- ния связей Zr=O	Деформационные колеба- ния связей Zr-O-Zr	Деформационные колеба- ния связей Zr-OH-Zr	Валентные колебания адсорбированного углекислого газа			Деформационные колеба- ния связей Zr-H <sub>2</sub> O-Zr	Валентные колебания внутримицеллярных связей Zr-OH-Zr	Валентные колебания свя- зей Zr-H <sub>2</sub> O-Zr	Валентные колебания межмицеллярных связей Zr-OH-Zr	Валентные колебания кон- цевых OH групп
					1327	1391	1528					
I	Вершина, см <sup>-1</sup>	—	561	854	1327	1391	1528	1633	2289	2871	3298	3540
	Площадь, см <sup>-2</sup>	—	20 869	15 257	1258	1800	5507	3082	20619	33388	17852	6686
	Полуширина, см <sup>-1</sup>	—	364	342	46	76	140	87	772	696	395	158
II	Вершина, см <sup>-1</sup>	466	—	830	1330	1412	1552	1644	2610	3060	3365	3550
	Площадь, см <sup>-2</sup>	53 930	—	23 584	2700	4100	8900	3383	42175	31508	18229	8855
	Полуширина, см <sup>-1</sup>	563	—	443	66	125	138	73	845	481	266	134
III	Вершина, см <sup>-1</sup>	434	644	866	1333	1401	1533	1634	2590	3089	—	3485
	Площадь, см <sup>-2</sup>	7430	9284	5175	600	1000	3000	1783	21708	18629	—	13755
	Полуширина, см <sup>-1</sup>	222	301	240	38	59	126	80	1034	738	—	469
IV	Вершина, см <sup>-1</sup>	452	708	900	1336	1399	1541	1635	—	2735	3206	3497
	Площадь, см <sup>-2</sup>	23730	11784	4375	600	700	3900	2183	—	32508	23329	11055
	Полуширина, см <sup>-1</sup>	345	275	177	33	40	117	64	—	790	452	215

### Заключение

Быстрый щелочной гидролиз (способ IV) приводит к снижению доли внутримицеллярных оловых связей и появлению большого количества межмицеллярных мостиковых связей. По-видимому, в таких условиях идет формирование высокодисперсных оксигидратов с низкой упорядоченностью.

Сверхмедленный гидролиз (способ III) приводит к формированию гелей с высокой упорядоченностью внутри полимерных агрегатов, но с низкой межмицеллярной сшивкой (низкая доля межмицеллярных оловых мостиковых связей).

Способ медленного гидролиза с облучением (I) создает условия для перестройки внутренней структуры агрегатов. Об этом свидетельствует снижение доли внутримицеллярных мостиковых связей мостиковых ол-связей по сравнению со способом II и максимальное содержание оксо-связей в образце.

Применение ОП-10 (способ II) снижает долю мостиковых оксо-связей, доля связей Zr=O максимальная по сравнению с остальными способами. Одновременно наблюдается максимальное содержание внутримицеллярных мостиковых ол-связей. По-видимому, формируется высокопористая структура с высокой внутренней упорядоченностью агрегатов, что благоприятствует высокой сорбционной активности оксигидроксилов, синтезированных данным способом.

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

### Литература

1. Фридрихсберг, Д.А. Курс коллоидной химии / Д.А. Фридрихсберг. - М: Химия, 1984. - 368 с.

2. Батист, А.В. Влияние электромагнитного излучения видимого и ультрафиолетового диапазонов на структурообразование оксигидратов циркония, иттрия и лантана: дис.... канд. хим. наук / А.В. Батист. - Челябинск, 2007. - 180 с.
3. Сухарев, Ю.И. / Ю.И. Сухарев, В.В. Авдин, А.А. Лымарь, В.А. Потёмкин // Журн. физ. химии. - 2004. - Т. 78, №7. - С. 1192-1197.
4. Накамото, К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / К. Накамото. - М.: Мир, 1991. - 536 с.
5. Несмелова, Л.И. Контур спектральной линии и межмолекулярное взаимодействие / Л.И. Несмелова, О.Б. Родимова, С.Д. Творогов. - Новосибирск: Наука, 1986. - 216 с.
6. Беллами, Л. Новые данные по ИК спектрам сложных молекул / Л. Беллами. - М.: Мир, 1971. - 318с.
7. Кузнецова, Т.Ф. / Т.Ф. Кузнецова, С.И. Еременко, Г.С. Лемешонок // Неорг. мат-лы. - 1998. - Т. 34, № 5. - С. 571-574.

*Поступила в редакцию 12 ноября 2008 г.*

### STUDY OF STRUCTURAL PECULIARITIES OF ZIRCONOGELS WITH QUANTUM CHEMICAL AND IR-SPECTROSCOPIC METHODS

Zirconium oxyhydrates have been studied, synthesized by methods of fast (5 sec), slow (5 days) and ultra-slow (5 months) hydrolysis by ammonia and sodium hydroxide in aqueous solutions of zirconium oxychloride. During slow hydrolysis a number of samples have been got with introduction of non-ionic surfactant into the reaction medium. The samples have been investigated by IR-spectrometry method. Correlation of the maximum frequencies has been carried out with the use of literary and calculation data. For low-molecular aggregates of zirconium onhydrate, calculated ab initio according to ZINDO/1, the IR-spectra have been calculated.

As the result of fast hydrolysis by sodium hydroxide the investigated samples give evidence of maximal amount of end  $H_2O$ -groups, intermicellar Zr- $H_2O$ -Zr bridging bonds, as well as Zr=O bonds. The percentage of intramicellar bridging oxo- and ol-bonds is insignificant. In zirconogels formed by ultra-slow hydrolysis the percentage of ol-bonds, especially intramicellar ones, is high. These gels are characterized by maximal polymer connexity. In the samples formed by slow hydrolysis with introduction of surfactant, the maximal percentages of Zr- $H_2O$ -Zr and Zr-OH-Zr intramicellar bonds has been detected.

*Keywords: structuring of inorganic materials, ab initio calculation of zirconogels, IR-spectra of zirconogels.*

**Nikitin Evgeniy Aleksandrovich** - Postgraduate Student, Ecology and Nature Management Subdepartment, South Ural State University.

**Никитин Евгений Александрович** - аспирант, кафедра «Экология и природопользование», Южно-Уральский Государственный Университет.

**Belkanova Marina Yu.** - Cand. Sc. (Chemistry), Associate Professor, Analytical Chemistry Subdepartment, South Ural State University.

**Белканова Марина Юрьевна** - кандидат химических наук, доцент, кафедра «Аналитическая химия», Южно-Уральский государственный университет.

**Lymar Andrey Anatolievich** - Cand. Sc. (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.

**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](mailto:avdin@susu.ru)