

УДК 546.641:532.783:541.182.644

ПРИРОДА ФОРМООБРАЗОВАНИЯ ГЕЛЕЙ ОКСИГИДРАТА НИОБИЯ

Ю.И. Сухарев, О.В. Лужнова
e-mail: sucharev@water.susu.ac.ru

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

Поступила в редакцию 29 июля 2003 г.

Введение

Гели оксигидрата ниобия, как и многие другие оксигидратные гели d- и f-элементов, обладают сорбционной активностью и являются неорганическими сорбентами. К сожалению, воспроизводимость свойств оксигидратных гелей сравнительно невысока. Четкое понимание процессов структурообразования в гелях позволяет надеяться на получение сорбентов с высокими сорбционными характеристиками.

В работе [1] был рассмотрен механизм формирования структурирующих элементов оксигидратных гелей циркония в неравновесных условиях. Еще раньше в работах [2—4] было показано, что в гелевой системе постоянно происходят некоторые процессы реструктуризации, перестройки полимерных цепей. Примерами данных процессов могут служить распад полимерной цепи, рост ее фрагментов или последующая рекомбинация. В приведенных процессах участвует значительное число компонентов (оксигидратные формы металлов в разной степени полимеризации, вода, протоны, анионы гидроксила).

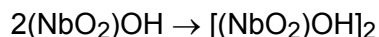
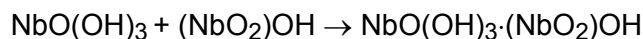
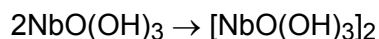
Гели оксигидрата ниобия являются аналогом оксигидратных гелей циркония, следовательно, можно ожидать максимального совпадения механизмов их формообразования, что подтвердит единство данного механизма для оксигидратных гелей d- и f-элементов.

1. Экспериментальная часть

Вероятностное моделирование структуры полимерной частицы осуществляли с помощью программы Mech S. Далее вероятностная структура ассоциата оптимизировалась в рамках полупирического квантовохимического приближения ZINDO/1 с использованием стандартного пакета программ HyperChem 5. Для устранения возможности попадания системы в локальный энергетический минимум по окончании оптимизации система выводилась из минимума методом Монте-Карло в силовом поле MM+, после чего структура вновь оптимизировалась в рамках приближения ZINDO/1. Эти операции производились до достижения устойчивого постоянного значения полной энергии системы.

2. Результаты и их обсуждение

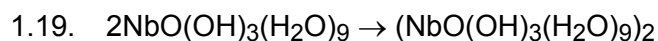
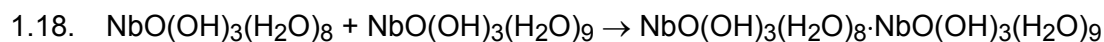
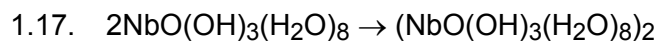
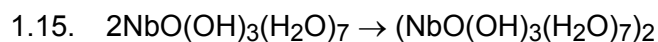
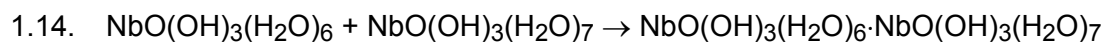
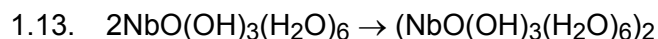
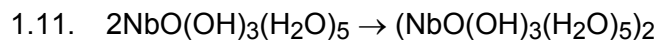
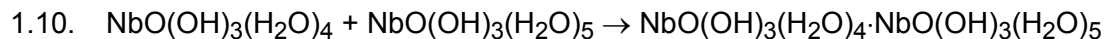
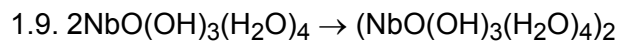
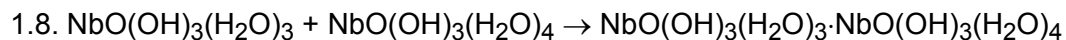
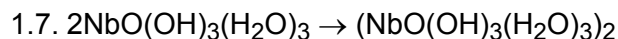
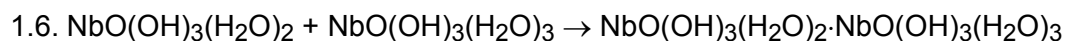
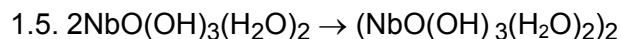
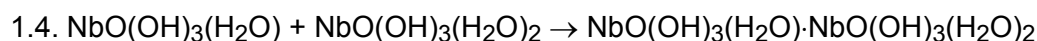
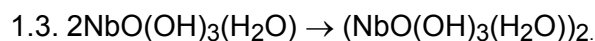
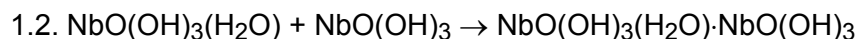
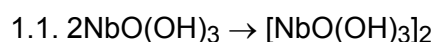
Ранее [5] было показано, что в качестве возможных мономерных звеньев полимерной цепи гелей оксигидрата ниобия могут выступать такие гидратированные формы как $(\text{NbO}_2)\text{OH}$ и $\text{NbO}(\text{OH})_3$, именно такие формы ниобия представляют наибольший интерес с точки зрения устойчивого существования в растворе. На основании этих мономеров, путем их сочетания строятся возможные димерные ассоциаты. На этапе взаимодействия двух этих частиц возможно протекание нескольких процессов



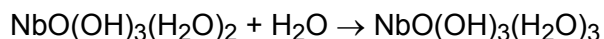
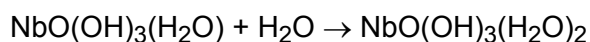
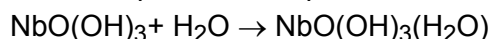
Как показали расчеты, наиболее энергетически выгодным является существование $\text{NbO}(\text{OH})_3$ формы, которая, по-видимому, и составляет основу гелевой матрицы оксигидрата ниобия. В $\text{NbO}(\text{OH})_3$ и ее гидратированной форме $\text{NbO}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ вода является валентно-связанной, следующая молекула воды идет уже в координационную сферу.

Так как вода, присутствующая в системе, играет существенную роль в формообразовании гелевой матрицы, необходимо учитывать процессы гидратации, конкурирующие с процессами димеризации мономеров.

Таким образом, в системе при зарождении полимерной цепи могут протекать следующие процессы:



а также процессы гидратации:



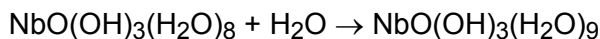
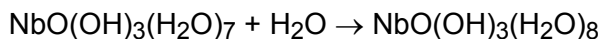
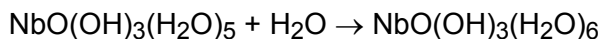
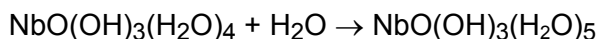
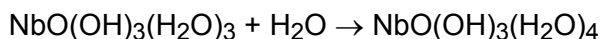


График зависимости энтальпии гидратации от степени гидратации представлен на рис. 1.

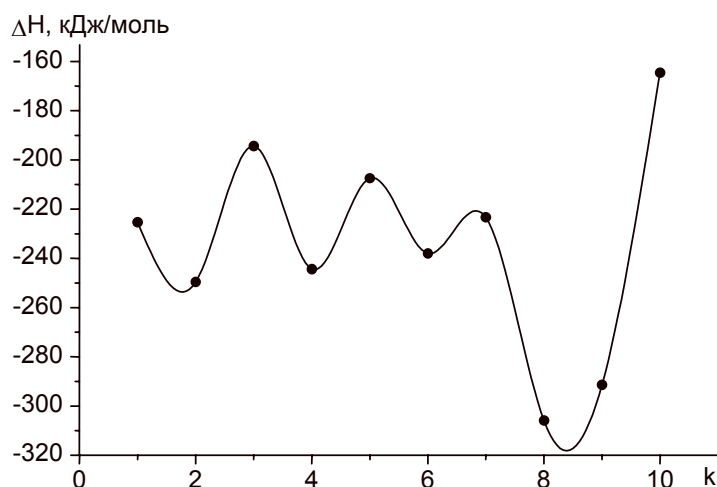
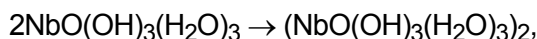
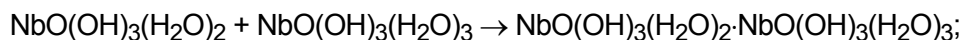


Рис. 1. График зависимости энтальпии гидратации от степени гидратации для мономера $\text{NbO}(\text{OH})_3$

Анализируя данную зависимость, можно сказать, что наиболее энергетически выгодными формами являются октагидрат и нонагидрат (их концентрация наибольшая в растворе), а наименее выгодными три- и декагидратные формы.

Сравнивая между собой энтальпии процессов димеризации и гидратации, можно сказать о том, протекание какого из конкурирующих процессов более вероятно (табл. 1).

По результатам табл. 1 видно, что процесс димеризации термодинамически выгоден для процессов:



в остальных случаях $\text{NbO}(\text{OH})_3$ более выгодно находиться в растворе в виде гидратированных соединений. Но тригидратная форма, также как и дигидратная не относятся к наиболее выгодным формообразованиям, что следует из рис. 1. В то же время, процесс димеризации более выгодных форм (наногидратной и октогидратной) является процессом невыгодным по сравнению с процессом их гидратации.

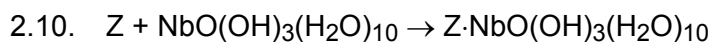
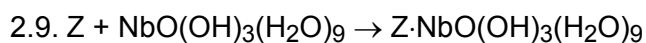
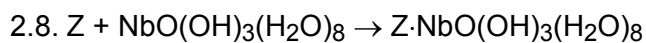
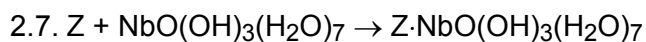
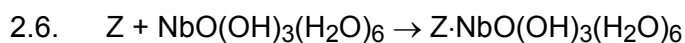
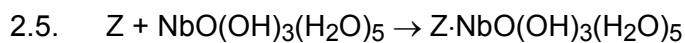
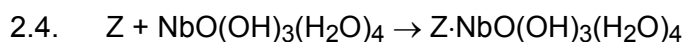
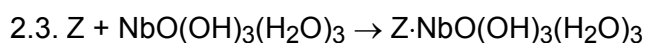
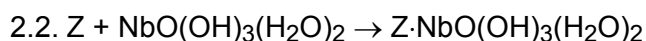
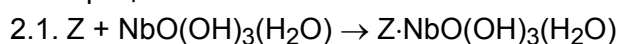
Это обстоятельство является вполне очевидным, поскольку более склонным к процессу димеризации и должны быть нестабильные гидратные формы. Вследствие того, что энергетически выгодное течение процесса димеризации возможно только из форм с низким содержанием в растворе, именно димеризация должна лимитировать зарождение и рост полимерной цепи.

Таблица 1

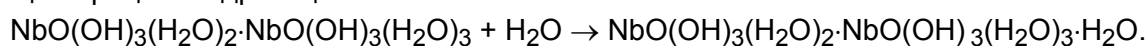
**Энтальпия процессов димеризации (ΔH)
и гидратации мономерных звеньев (ΔH_n)**

№ р-ции	ΔH , кДж/моль	ΔH_n , кДж/моль	$\Delta H - \Delta H_n$, кДж/моль
1.1	-380,42	-450,69	70,20
1.2	-398,52	-474,93	76,45
1.3	-499,18	-535,21	36,03
1.4	-434,89	-444,04	9,11
1.5	-388,87	-444,42	55,55
1.6	-543,32	-439,57	-103,75
1.7	-570,53	-490,27	-80,25
1.8	-386,90	-452,53	65,63
1.9	-378,46	-414,82	36,37
1.10	-210,63	-445,38	234,75
1.11	-429,12	-475,93	46,82
1.12	-368,47	-461,89	93,42
1.13	-366,71	-446,63	79,92
1.14	-492,91	-529,11	36,19
1.15	-425,44	-611,62	186,18
1.16	-448,35	-597,15	148,80
1.17	-283,44	-582,69	299,25
1.18	-439,49	-456,04	16,55
1.19	-333,29	-29,05	-4,24

Продолжение роста полимерной цепи обеспечивается прохождением ряда последовательных процессов:



где Z — $NbO(OH)_3(H_2O)_2 \cdot NbO(OH)_3(H_2O)_3$. Для этих реакций конкуренцию составляет следующий процесс гидратации:



Энтальпии конкурирующих реакций сведены в табл. 2.

Таблица 2.

**Энтальпии реакций тримеризации
и гидратации димерных звеньев**

№р-ии	ΔH , кДж/моль	ΔH_n , кДж/моль	$\Delta H - \Delta H_n$, кДж/моль
2.1	944,39	710,60	-233,79
2.2	602,25	655,15	52,86
2.3	705,88	694,29	-11,58
2.4	408,09	668,12	260,05
2.5	667,96	698,68	30,72
2.6	416,81	684,06	267,23
2.7	438,36	766,53	328,17
2.8	486,34	752,06	265,72
2.9	605,89	625,24	19,35
2.10	587,47	585,62	-1,85

Из табл. 2 видно, что единственными конкурирующими с реакцией гидратации процессами тримеризации являются процессы взаимодействия $NbO(OH)_3(H_2O)_2 \cdot NbO(OH)_3(H_2O)_3$ с мономерным звеном $NbO(OH)_3(H_2O)$ и $NbO(OH)_3(H_2O)_2 \cdot NbO(OH)_3(H_2O)_3$ с $NbO(OH)_3(H_2O)_3$. Во всех остальных случаях димеру и мономеру выгоднее находиться в гидратированных состояниях. Однако, как моногидратная форма так и тригидратная не являются наиболее вероятными в растворе.

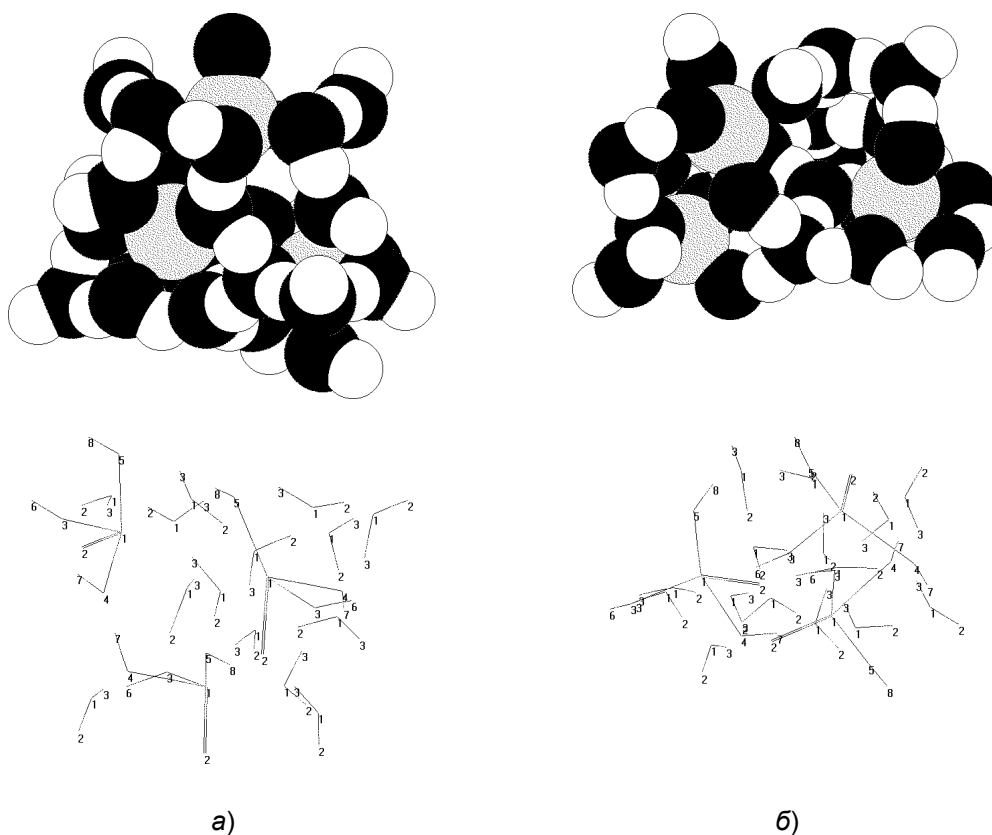
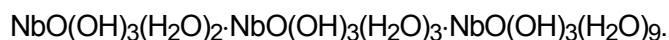
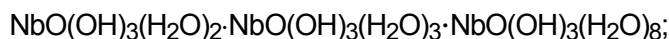


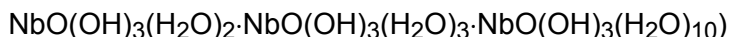
Рис. 2. Структуры тримеров:

а — $NbO(OH)_3(H_2O)_2 \cdot NbO(OH)_3(H_2O)_3 \cdot NbO(OH)_3(H_2O)_9$; б — $NbO(OH)_3(H_2O)_2 \cdot NbO(OH)_3(H_2O)_3 \cdot NbO(OH)_3(H_2O)_{10}$

В тоже время, присоединение к димеру термодинамически выгодных окта- и нанагидратных форм приводит к образованию метастабильных продуктов



Так как гидратная вода в тримере $\text{NbO}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{NbO}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot \text{NbO}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_{10}$ большей частью располагается во внутренней области, между молекулами $\text{NbO}(\text{OH})_3$ и $\text{NbO}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, то присоединение следующей молекулы воды к $\text{NbO}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{NbO}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot \text{NbO}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_9$ (которое может привести к образованию стабильной к



должно идти во внутреннюю сферу. Этот процесс представляется достаточно сложным. Более вероятно протекание процесса, включающего первоначальную деструкцию тримера, с гидратацией димера и мономерного звена и последующего присоединения этих гидратированных форм.

Дальнейший рост цепи, как показали расчеты для оксигидратных гелей циркония [1], также сопровождается структурными затруднениями, которые требуют реструктуризации полимерной цепи для перехода в более стабильное состояние. Данный процесс включает в себя последовательно деструкцию, гидратацию и рост цепи. С увеличением длины цепи ее нестабильность возрастает, резко увеличивается вероятность деструкции цепи. При определенной длине полимерной цепи должен происходить ее разрыв. Именно последовательный рост цепи и ее деструкция обеспечивают периодичность свойств геля.

Заключение

В данной работе с помощью квантово-химических методов рассмотрен механизм формирования структурирующих элементов оксигидратных гелей ниобия. Расчеты показали, что для гелей ниобия механизм формирования полимерной матрицы очень схож с данным механизмом для оксигидратных гелей циркония. Теоретически обоснована возможность протекания в гелевых системах процессов деструкции-роста цепи. Показано, что в гелях оксигидрата ниобия, помимо реакций полимеризации, протекают конкурирующие им процессы гидратации структурных фрагментов.

Работа выполнена по гранту Министерства образования России (проект № Т02-09.4-643).

Список литературы

1. Сухарев Ю.И., Авдин В.В., Лымарь А.А., Потёмкин В.А. Формирование структурных элементов оксигидратных гелей циркония и редкоземельных элементов в неравновесных условиях // Журнал физической химии, 2003. — (в печати).
2. Сухарев Ю.И., Лужнова О.В. Влияние сдвиговых деформаций на дегидратацию гелей оксигидрата ниобия // Известия Челябинского научного центра УрО РАН. — 2002. — Вып. 4. — С.120—124.
3. Сухарев Ю.И., Потемкин В.А., Курмаев Э.З., Апаликова И.Ю., Антоненко И.В. Автоволновые особенности полимеризации оксигидратных гелей тяжелых металлов // Журн. неорг. химии, 1999. — Т.44. — №6. — С. 917—924.
4. Сухарев Ю.И., Лужнова О.В., Юдина Е.П. Некоторые особенности полных реологических кривых структурированных гелей оксигидрата ниобия // Известия Челябинского научного центра УрО РАН. — 2003. — Вып. 2. — С.73—78.
5. Сухарев Ю.И., Потемкин В.А., Введенский П.В. Строение полимерных цепей оксигидрата ниобия // Известия Челябинского научного центра УрО РАН. — 2000. — Вып. 1. — С.54—58.