

УДК 544.774:54–18

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ ОКСИГИДРАТОВ ЦИРКОНИЯ, ЛАНТАНА И ИТТРИЯ

В.В. Авдин, Ю.И. Сухарев, А.А. Лымарь, А.А. Круглов, А.В. Батист
e-mail: wik22@inbox.ru

Южно–Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

Статья поступила 21 июля 2005 г.

Введение

Оксигидраты лантана и иттрия традиционно получают осаждением из растворов нитратных или хлоридных солей. Исследователи используют низкие концентрации реагентов, медленную скорость их смешения, интенсивное перемешивание маточного раствора и отмывку водой с использованием встряхивателя и центрифуги [1]. Подобные приемы имеют цель повысить воспроизводимость характеристик. Однако, ввиду того, что исходной системой для геля является коллоидный раствор, невоспроизводимый по определению, образцы всегда имеют разброс характеристик. Квантово–химические расчеты показывают, что в реальном геле существует вероятность формирования сотен конформеров олигомерных частиц, составляющих гелевые агрегаты [2]. Каждый конформер за счет своих структурных особенностей может привести к формированию собственной «ветви» полимеризации, что и предопределяет высокую чувствительность оксигидратов к начальным условиям формирования.

Синтез в специальных условиях, обеспечивающих медленную скорость гелеобразования, приводит к направленному структурообразованию в гелевой среде. Полученные продукты обладают окраской, меняющейся во времени как по интенсивности, так и по цвету, наличием в гелевой фазе спиралевидных и плоскостных (мезофазоподобных) образований [3]. Существование спиралевидных образований и незначительная окрашенность аморфных материалов описаны давно [4]. Но в известных методиках синтеза не предполагается создание условий для формирования спиралевидных и плоскостных гелевых агрегатов, и говорить о направленном структурообразовании не приходится. В случае оксигидратов циркония, иттрия и лантана, полученных в специальных условиях, в объеме геля существует целый набор спиралей, отличающихся диаметром. Гель не просто включает в себя ряд таких частиц, а состоит преимущественно из них [5]. При этом разброс сорбционных характеристик снижается до 3, а термолитических — до 5 %. За счет чего возникает подобная кажущаяся воспроизводимость? В данной работе сделана попытка обобщить результаты исследования структурообразования оксигидратов циркония, лантана и иттрия.

1. Формирование спиралевидных частиц

Специальные условия синтеза, использованные в данной работе, аналогичны исследованиям, представленным в статьях [2, 6]. Основные приемы, использованные для снижения скорости гелеобразования, следующие: минимальная концентрация реагентов, обеспечивающая образование осадка, прибавление осадителя (водного аммиака) к раствору соли металла в течение 2—2,5 часов, длительное (более 2–х суток) созревание в маточном растворе, изотермическое высушивание образцов в течение 2—3 месяцев. Необходимо отсутствие таких стадий

как интенсивное перемешивание, встряхивание, кипячение/замораживание, центрифугирование, отмывка осадка. Экспериментально показано, что при медленной скорости гелеобразования окклюзии солей, образующихся при осаждении оксигидратов, не происходит.

На рис. 1 показаны микрофотографии формирующихся самоподобных спиралеобразных структур в гидрогелях оксигидратов лантана и иттрия, полученных в специальных условиях. Видно, что формирующиеся спирали состоят из нескольких спиралевидных образований меньшего размера. На рис. 2 представлен ксерогель оксигидрата железа, изотермически созревающий в течение 13 месяцев. Столь длительное созревание позволило спиралевидным агрегатам «вырасти» до сантиметровых размеров. Данный образец позволяет, как под микроскопом, рассмотреть строение оксигидратного геля. Отчетливо видна самоподобная иерархия: макроспираль состоит из аналогичных по строению микроспиралей, которые, в свою очередь, построены из спиралей еще меньшего размера.

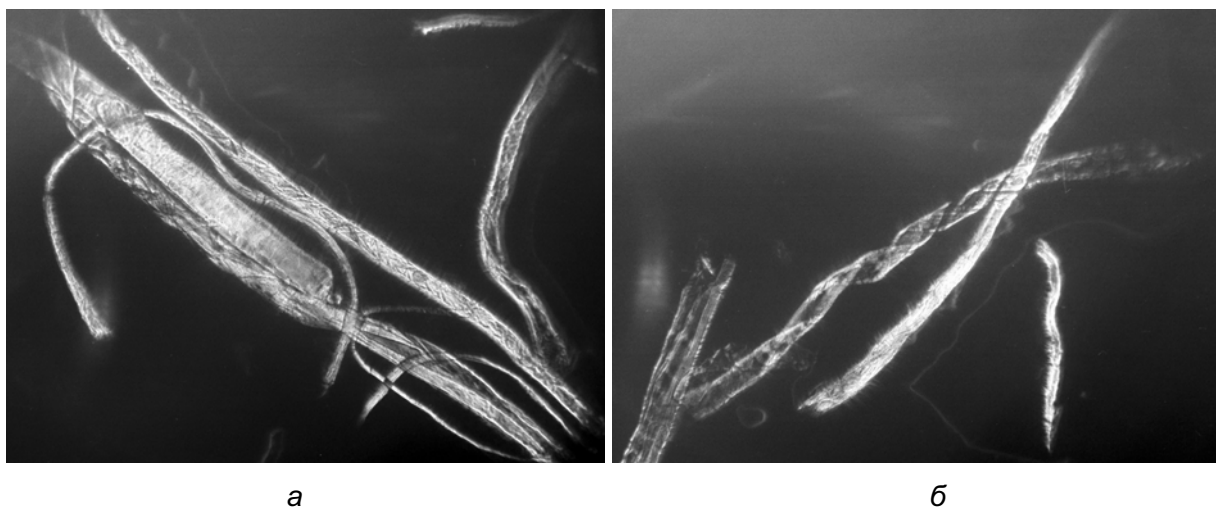


Рис. 1. Спиралеобразные самоподобные образования в оксигидратах:

а — иттрий; б — лантан, $\times 400$

Набор спиралевидных частиц, отличающихся диаметром, авторы работ [5, 7], исходя из неравновесного характера оксигидратных гелевых систем и автоволновой гипотезы формирования, отождествили с пейскемерами — надструктурами, сформированными в центрах образования автоволн полимеризации.

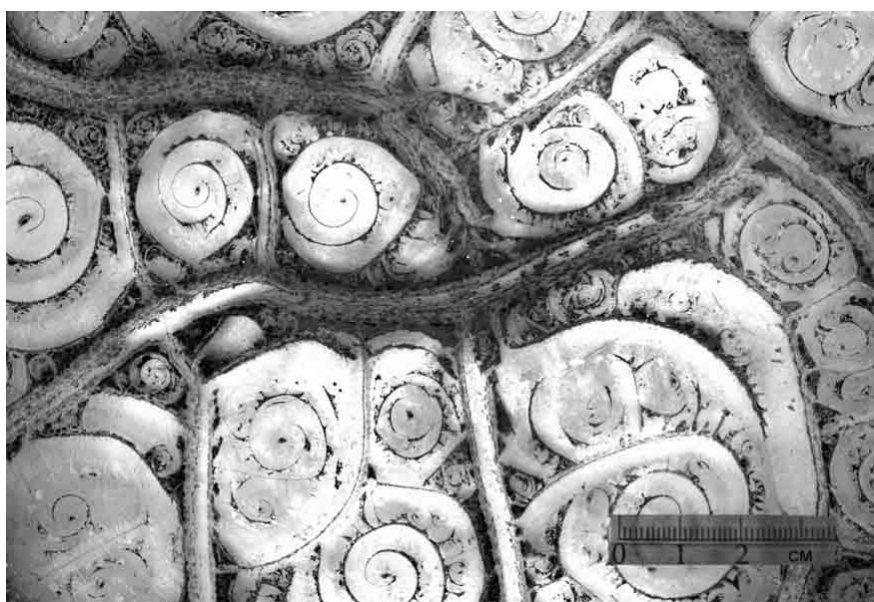


Рис. 2. Оксигидрат железа после изотермического созревания в течение 13 месяцев

2. Полимерные фракции в фазе оксигидратных гелей

Исследования нескольких сотен образцов оксигидратов разных металлов (Y, Zr, Nb, La, Gd, Yb, Fe) позволяют утверждать, что полимерные фракции гелей можно подразделить на две группы: упорядоченные и неупорядоченные. К первой группе относятся спиралевидные и плоскостные частицы. Ко второй — гелевые агрегаты без выраженной структуры, низкомолекулярные олигомерные частицы и фрагменты разрушенных упорядоченных структур. На рис. 2 видно, что спиралевидные частицы разделены прослойками из мелкодисперсных фрагментов. Упорядоченные полимерные фракции образуют так называемую «стекловидную» часть геля, а неупорядоченные — «мелообразную».

Подбирая условия синтеза (рН, концентрацию, температуру и др.), можно получить ряд образцов, содержание «стекловидной» фракции в которых будет меняться от 0 до 50—70 %, а для оксигидратов некоторых металлов (Zr, Nb) — до 90 % (по массе). В гелях, полученных в специальных условиях, различия между этими фракциями столь велики, что позволяет их сепарировать. На рис. 3 представлена фотография сепарированных гранул оксигидрата иттрия.

«Мелообразная» фракция геля не имеет индивидуальных характеристик. Это белые мелкодисперсные гранулы, имеющие большой разброс характеристик, различные схемы термолиза, низкие кислотную и термическую устойчивость и сорбционную активность. Для данной части геля характерно большое количество влаги, удаляемой при невысоких температурах (150—300 °C), то есть концевых ОН-групп и молекул воды первой координационной сферы атома металла (аква-групп), а также сложные профили кривых ДТА и ТГ. С интервалом 1—1,5 месяца отмечаются изменения схем термолиза.

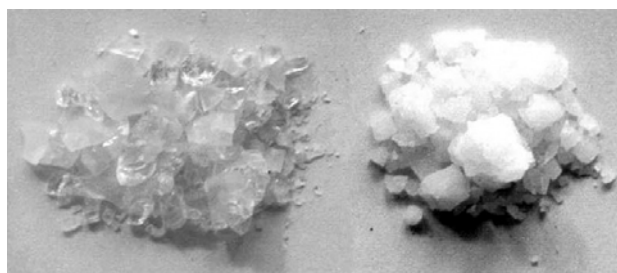


Рис. 3. «Стекловидные» (слева) и «мелообразные» (справа) гранулы

«Стекловидная» часть геля — результат направленного структурообразования — имеет высокую устойчивость к термо- и кислотной деструкции и воспроизводимую окраску. Методом дериватографии установлено, что эта часть геля отличается высоким содержанием структурно связанной воды (до 5—7 моль на моль оксида для трехвалентных металлов), в том числе воды, отщепляющейся при температурах 450—550 °C (мостиковые ОН-группы), массовая доля которой достигает до 50 %. «Стекловидные» участки геля мало подвержены эволюции: в течение 15—17 месяцев изменений схем термолиза не наблюдается.

3. Структурообразование и эволюция гелевых агрегатов

На основе представлений об оксо-оловом полимерном строении оксигидратных гелей, в работе [8] предложены схемы неравновесных реакций, которые осуществляются через жидкую фазу путем деструкции фрагментов геля, перехода их в раствор, последующей диффузии к активным центрам полимеризации, вторичной направленной сополимеризации с матрицей геля, а также процессов гидратации/дегидратации. При синтезе в специальных условиях и длительном созревании геля в маточном растворе возможности структурных перестроек фрагментов геля очень высоки. В таких условиях в матрице геля формируется ограниченный набор полимерных областей, соотношение которых определяет свойства образца в целом.

Для более детального исследования процессов структурообразования в рамках генетического алгоритма Mesh [9] произведено вероятностное моделирование агломератов мономерных и олигомерных частиц оксигидратов редкоземельных элементов и их конгломератов с молекулами воды. В дальнейшем проведены квантово-химические исследования данных систем *ab initio*.

Моделирование процессов полимеризации проводилось с учетом конформационного разнообразия олигомерных частиц. Близкие значения теплот образования конформеров приводят к тому, что скорость зарождения полимерных фрагментов превышает скорость их роста. Вследствие этого формируется некий набор гелевых агрегатов, погруженных в межмицеллярную жидкую фазу («мелообразная» часть геля). «Стекловидная» часть геля формируется путем последовательного позвенного наращивания полимерной цепи. Моделирование роста цепей произведено из мономерных и олигомерных частиц (вплоть до декамеров).

Генетический алгоритм Mesh является вариантом методов Монте–Карло, и при малом числе шагов ($\sim 10^3$) происходит формирование малоупорядоченных клубков (рис. 4, а). При больших временах моделирования ($\sim 10^4$) происходит структурирование частиц с образованием из этих же «звеньев» спиралевидных надструктур (рис. 4, б). Подобное структурирование наблюдается при формировании цепи из всех рассматриваемых частиц от мономеров до декамеров включительно. При этом отмечается хорошая воспроизводимость результатов вероятностного моделирования. Большое число шагов вполне соответствует медленной скорости гелеобразования.

Таким образом, «мелообразная» фракция образуется в начальный период формирования геля, когда концентрация олигомерных частиц велика, и они, стремясь понизить поверхностную энергию, взаимодействуют друг с другом, образуя неупорядоченные структуры. Затем концентрация «свободных» олигомерных частиц снижается, и оставшиеся частицы начинают формировать упорядоченные спиралеобразные структуры. При дальнейшем созревании, за счет процессов деструкции/вторичной сополимеризации, происходит перераспределение олигомерных частиц между неупорядоченной «мелообразной» и упорядоченной «стекловидной» фракциями.

Анализ результатов экспериментальных и квантово–химических исследований позволяет предположить, что спиральная упорядоченность является одним из локальных энергетических минимумов, к которому стремится система. Различные по строению и степени полимеризации олигомерные частицы формируют аналогичные по морфологии самоподобные спиралеобразные надструктуры. Иерархия самоподобия прослеживается вплоть до макроскопического уровня, поэтому варьирование параметров синтеза приводит к периодическому получению близких по брутто–характеристикам гелей [6]. Эта кажущаяся воспроизводимость обусловлена подобием морфологии структур, сформированных из разных олигомерных частиц.

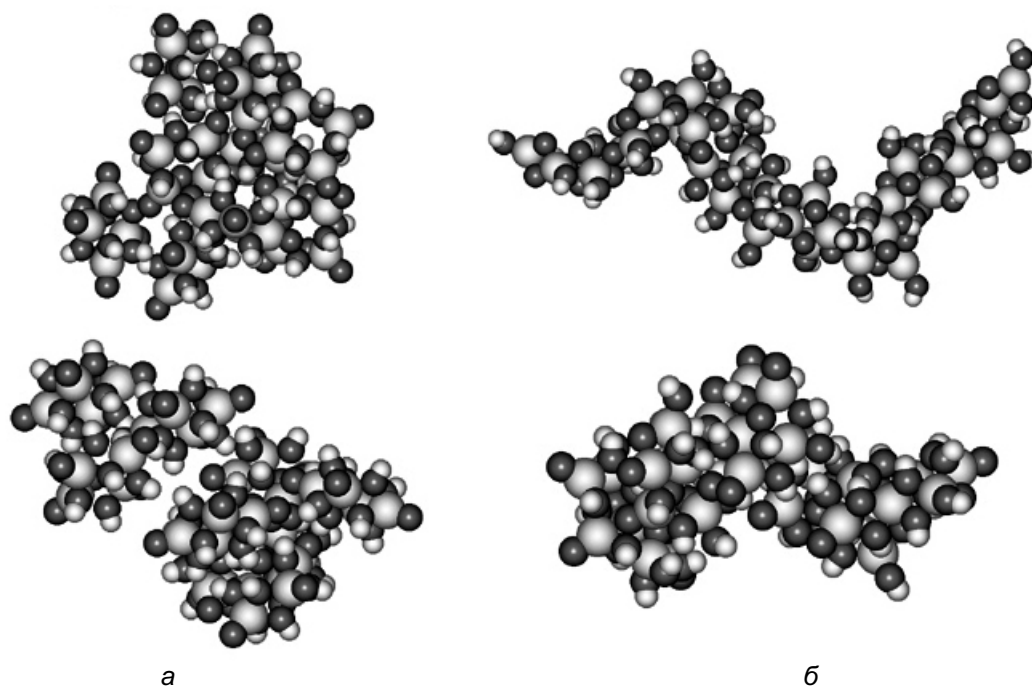


Рис. 4. Рассчитанные структуры неупорядоченных олигомеров (а) и спиралевидных агрегатов (б) оксигидрата циркония

Спиральная упорядоченность оксигидратных гелей подобна жидкокристаллической, которая, в отличие от истинно кристаллической, является не конкретной структурой вещества, а способом преимущественного расположения олигомерных частиц. Элементы макроспирали могут находиться под разными углами друг относительно друга, при этом меняется шаг спирали или ее упорядоченность. Это соответствует неравновесному характеру системы, для которой всегда существует вариант более упорядоченного расположения структурных элементов. Кроме того, такая система, изменяя свою упорядоченность, может поглощать энергию извне до некоторого предела (накапливать дозу) без заметного изменения макроскопических свойств. Превышение этого предела ведет к существенным перестройкам структуры, выражающимся в повышении/понижении сорбционной емкости, устойчивости к термодеструкции и пр., что наблюдается экспериментально при облучении гелей электромагнитным излучением, электрическим или магнитным полем [10]. Это позволяет управлять процессами эволюции как на стадии формирования образца, так и при его «старении». Для управления эволюционными процессами не обязательно прикладывать значительные усилия, достаточно превысить количество энергии, необходимое для структурной перестройки оксигидратного геля.

Заключение

Полимерные фракции оксигидратных гелей можно подразделить на две группы: «стекловидную» (упорядоченные спиралевидные частицы) и «мелообразную» (гелевые агрегаты без выраженной структуры). «Мелообразная» фракция геля имеет большой разброс характеристик, значительную долю слабосвязанной воды, сложные профили кривых ДТА и ТГ, изменения схем термолiza с интервалом 1—1,5 месяца. «Стекловидная» часть геля отличается высокой устойчивостью к термодеструкции, окраской, высокой долей структурно связанной воды, отсутствием изменений схем термолiza в течение 15—17 месяцев.

«Мелообразная» фракция образуется в начальный период формирования геля. За счет процессов деструкции/вторичной сополимеризации, происходит перераспределение олигомерных частиц между «мелообразной» и «стекловидной» фракциями. Спиральная упорядоченность является одним из локальных энергетических минимумов, к которому стремится система. Различные по строению и степени полимеризации олигомерные частицы формируют аналогичные по морфологии самоподобные спиралевидные агрегаты. Иерархия самоподобия прослеживается вплоть до макроскопического уровня, поэтому варьирование параметров синтеза приводит к кажущейся воспроизводимости гелей.

Спиральная упорядоченность оксигидратных гелей является способом преимущественного расположения олигомерных частиц. Это соответствует неравновесному характеру системы и возможности поглощать энергию извне до некоторого предела (накапливать дозу) без заметного изменения макроскопических свойств, что позволяет управлять процессами эволюции как на стадии формирования образца, так и при его «старении». Для управления эволюционными процессами достаточно превысить количество энергии, необходимое для структурной перестройки оксигидратного геля.

Работа выполнена по гранту РФФИ–Урал (проект № 04–03–96050).

Список литературы

1. Печенюк С.И., Исаева Ю.П. Адсорбция фосфат–ионов на поверхности феррогелей // Журн. физ. химии, 2002. Т. 76, № 9. С. 1666—1670.
2. 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, 2004. Т. 78, № 7. С. 1192—1197.
3. Ю.И. Сухарев, И.Ю. Апаликова Генезис формы гелевых солевых и оксигидратных систем тяжелых металлов в процессе их структурирования // Изв. Челябинского науч. центра УрО РАН, 2003. № 1. С. 85—97.
4. Физический энциклопедический словарь / Под ред. А.М. Прохорова. М.: Сов. энциклопедия, 1984. С. 723.
5. Sukharev Yu.I., Markov B.A., Antonenko I.V. Circular autowave pacemakers in thin-layered zirconium oxyhydrate // Chemical Physics Letters, 2002. Vol. 356. P. 55—62.

6. Сухарев Ю.И., Авдин В.В. Синтез и периодичность свойств аморфного оксигидрата лантана // Журн. неорг. хим., 1999. Т. 44, № 7. С. 1071—1077.
7. Сухарев Ю.И., Юдина Е.П., Лукьянчикова О.Б. Бифуркация удвоения периода пейсмекеров в гелевых оксигидратных системах // Изв. Челябинского научн. центра УрО РАН, 2004. № 2. С. 128—132.
8. Сухарев Ю.И., Потёмкин В.А., Курмаев Э.З., Марков Б.А., Апаликова И.Ю., Антоненко И.В. Автоволновые особенности полимеризации оксигидратных гелей тяжелых металлов // Журн. неорг. хим., 1999. Т. 44, № 6. С. 917—924.
9. Гришина М.А., Барташевич Е.В., Потёмкин В.А., Белик А.В. Генетический алгоритм для прогноза строения и свойств молекулярных агломератов в органических веществах // Журн. структ. химии, 2002. Т. 43, № 6. С. 1128—1133.
10. Сухарев Ю.И., Юдина Е.П., Крупнова Т.Г., Платонова Г.В. Влияние магнитного и электрического полей на структурирование гелей оксигидрата иттрия // Изв. Челябинского науч. центра УрО РАН, 2003. № 3. С. 76—84.