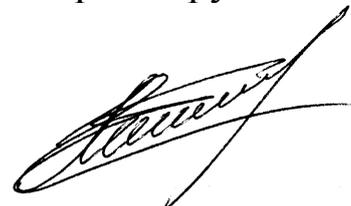


На правах рукописи



Никитин Евгений Александрович

**СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ ОКСИГИДРАТОВ ЦИРКОНИЯ
ПРИ РАЗНЫХ СКОРОСТЯХ ФОРМИРОВАНИЯ ГЕЛЕЙ**

Специальность 02.00.04 – «Физическая химия»

Автореферат
диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Челябинск

2009

Работа выполнена на кафедре экологии и природопользования
Государственного образовательного учреждения высшего профессионального
образования «Южно-Уральский государственный университет»

Научный руководитель: доктор химических наук
В.В. Авдин

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
С.И. Печенюк

кандидат химических наук
Д.А. Жеребцов

Ведущее предприятие: Учреждение Российской академии
наук «Институт химии твёрдого те-
ла Уральского отделения Россий-
ской академии наук»

Защита состоится « 17 » сентября 2009 г. в 14:00 часов на заседании
диссертационного совета Д 212.298.04 при Южно-Уральском государственном уни-
верситете, в ауд. 1001 главного корпуса университета.

Адрес: 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76, ЮУрГУ.
Учёный совет университета: тел. (351) 2679123.
Факс (351) 2679517, e-mail: wik22@inbox.ru, nikitin@susu.ru.

Автореферат разослан « 07 » августа 2009 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета
доктор технических наук, доцент



А.В. Рошин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы.

Гели оксигидратов циркония являются основой наноструктурированных сорбентов, керамических материалов и катализаторов. Данные соединения могут использоваться в химической технологии, атомной промышленности, водоочистных технологиях, что обращает внимание исследователей на вопросы, связанные с получением продукта с заданными конечными свойствами. Цирконогели получили широкое распространение как сорбенты для очистки сточных вод от ионов тяжёлых металлов и радионуклидов предприятий атомной индустрии в 60-е годы прошлого века вследствие своей высокой термической и радиационной устойчивости. Традиционным способом получения данных сорбентов является золь-гель метод. Наиболее перспективным считается использование быстрого гидролиза растворов солей циркония, что обеспечивает высокую дисперсность и площадь поверхности, а, следовательно, и количество доступных сорбционных центров формирующихся гелевых частиц [1]. В то же время количество доступных сорбционных центров определяется не только площадью поверхности гранул сорбента, но и структурой этих гранул. Формирование упорядоченных структур происходит при малых скоростях гелеобразования [2]. Актуальность работы обусловлена расширением области применения цирконогелей и недостаточной изученностью особенностей структурообразования оксигидратов циркония при разных скоростях формирования гелей.

Целью работы является изучение влияния скорости формирования гелей на структурные и сорбционные характеристики оксигидратов циркония.

Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие задачи:

1. Синтезировать цирконогели золь-гель методом с различными скоростями формирования гелей.

2. Изучить образцы методами ИК- и ЯМР-спектроскопии, синхронного термического анализа, дифракции рентгеновских лучей, электронной микроскопии; определить сорбционные свойства, пикнометрическую плотность цирконогелей.

3. Исследовать структурообразование цирконогелей методами компьютерного моделирования: провести квантово-химическое и вероятностное моделирование низкомолекулярных частиц оксигидратов циркония; рассчитать теплоты гидратации, полимеризации и спектральные характеристики полученных структур.

4. Сопоставлением результатов, полученных различными методами исследования, выявить особенности структурообразования оксигидратов циркония при различных скоростях формирования гелей.

Научная новизна. В диссертационной работе впервые:

1. Экспериментально методами ИК и ЯМР¹H спектроскопии, синхронного термического анализа, дифракции рентгеновских лучей, электронной микроскопии и др. изучены оксигидраты циркония, синтезированные с различными скоростями гелеобразования при помощи гидролиза аммиаком или едким натром водных растворов оксихлорида циркония. Обнаружено, что изменение скорости гидролиза не монотонно влияет на структуру и свойства цирконогелей.

2. Для гелей оксигидратов циркония, полученных медленным и сверхмедленным гидролизом, определены сорбционные свойства по отношению к ионам иттрия, марганца (II), никеля (II), меди (II) и кальция. Установлено, что независимо от скорости гелеобразования сорбируемость ионов снижается в ряду $Ni^{2+} > Mn^{2+} > Cu^{2+} > Y^{3+} > Ca^{2+}$. Максимальными сорбционными свойствами обладают цирконогели, полученные медленным гидролизом в присутствии ПАВ.

3. Проведено компьютерное моделирование (вероятностное с последующей оптимизацией *ab initio*) гидратации низкомолекулярных агрегатов оксигидрата циркония состава $[ZrO(OH)_2]_n \cdot kH_2O$ со степенью полимеризации ($n = 1 \dots 10$) и гидратации ($k = 0 \dots 20$). Для всех полученных структур вычислены координационные числа и теплоты образования, методом TD DFT рассчитаны спектры поглощения в видимой области; полуэмпирическим методом ZINDO/1 вычислены инфракрасные спектры.

4. Установлено, что одним из факторов, обуславливающих окрашивание оксигидратов циркония является наличие в образцах значительных количеств низкомолекулярных слабогидратированных фрагментов.

Практическая значимость работы.

1. Запатентован способ получения сорбентов с высокими сорбционными свойствами по отношению к ионам переходных элементов. Методика основана на обеспечении низкой скорости гелеобразования и воздействии на гель электромагнитного излучения.

2. Разработана методика синтеза оксигидратных гелей с низкой скоростью гидролиза, достигаемой при использовании реактора оригинальной конструкции.

3. Результаты диссертации применены в учебном процессе при преподавании дисциплин «Коллоидная химия», «Технология неорганических наноматериалов», «Технология получения и применения сорбентов и ионитов» и др.

Апробация работы. Материалы доложены и обсуждены на II Уральской конференции по радиохимии, Екатеринбург, 2004; XIV и XV Всероссийских молодежных научных конференциях «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», Екатеринбург 2004, 2005; I Всероссийской школе-конференции «Молодые ученые – новой России. Фундаментальные исследования в области химии и инновационная деятельность», Иваново, 2005; Всероссийской конференции «Актуальные проблемы физической химии твёрдого тела», Екатеринбург, 2005; XIII и XIV Симпозиумах по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул, Санкт-Петербург, 2006, Челябинск, 2008; Международной конференции «Теоретические аспекты использования сорбционных и хроматографических процессов в металлургии и химической технологии», Екатеринбург, 2006; II и III региональных конференциях молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем», Иваново, 2007, 2008; III Международной конференции «Сорбенты как фактор качества жизни и здоровья», Белгород, 2008; Всероссийской конференции «Химия твёрдого тела и функциональные материалы», Екатеринбург, 2008.

Финансовая поддержка. Исследовательские работы проводились при поддержке грантов РФФИ-Урал (проекты №№ 04-03-96050, 04-03-96060, 07-03-96056), а также грантов Правительства Челябинской области для молодых учёных (№004.03.06-04.АГ и №005.03.06-05.БХ).

Публикации. Основные результаты диссертации опубликованы в 7 статьях (из которых 6 – в научных журналах, рекомендованных ВАК для публикации результатов диссертационных исследований), 1 патенте, 14 тезисах докладов.

Структура и объём работы. Диссертация состоит из введения, четырёх глав, общих выводов, списка использованных источников из 125 наименований, 4 приложений, содержит 150 страниц общего текста, включая 88 рисунков и 16 таблиц, 31 страницу приложений.

Благодарности. За многолетнее сотрудничество и помощь в выполнении работы автор выражает благодарность кандидатам химических наук А.В. Батист, В.А. Потёмкину, Ю.В. Матвейчуку, И.В. Антоненко. Отдельно автор благодарит кандидата химических наук А.А. Лымаря за разработку программного обеспечения для обработки результатов синхронного термического анализа, ИК спектров и рентгеновских дифрактограмм, а также за методическое руководство при проведении компьютерного моделирования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

В первой главе приведён обзор литературных сведений, касающихся основных свойств рассматриваемых соединений. Дана общая характеристика ионов циркония и оксигидратов циркония. Сделан обзор основных методов получения оксигидратных материалов, проанализированы приведённые в научной литературе сорбционные, термолитические, оптические и структурно-морфологические характеристики оксигидратных гелей. Рассмотрены различные пути образования неорганических полимерных материалов и основные концепции их формирования, а именно: перколяция, кинетическое гелеобразование, диффузионно-ограниченная агрегация и др., то есть, «модели случайной среды». Описаны различные способы прогнозирования строения вещества, включая вероятностное и квантово-химическое моделирования; приведены результаты теоретических исследований структуры оксигидратных соединений, полученные этими методами. В конце первой главы на основании анализа литературных данных сформулированы цель и задачи исследования.

Во второй главе представлены методики проведения эксперимента и обработки результатов.

2.1 Оксигидраты циркония синтезировали при помощи гидролиза 0,1М аммиаком или едким натром водных растворов оксихлорида циркония (0,015 М). Время введения щелочного агента составило для быстрого гидролиза – 5 с, для медленного – 5 суток, для сверхмедленного – 5 месяцев. Все растворы готовили с использованием декарбонизированной воды. Реакторы герметизировали.

Введение аммиака в синтезах с медленным и сверхмедленным гидролизом осуществляли при помощи специального приспособления, состоящего из расходного бака (колбы Вульфа), перепускного клапана и тонкой иглы из нержавеющей стали. Расходный бак располагался на высоте около 1,5 м над уровнем жидкости в реакторе. Большой диаметр расходного бака и значительная высота, на которой он был расположен, обеспечили небольшое (менее 10 %) изменение скорости введения

аммиака в процессе синтеза. Скорость подачи регулировали зажимом и контролировали по перепускному клапану. Конец иглы погружён в маточный раствор. Для улучшения распределения вводимого реагента конец иглы снабжён раструбом и срезан под углом около 20° . Диаметр иглы выбран таким, чтобы обеспечить равномерную непрерывную подачу аммиака в маточный раствор тонкой струёй при скорости не более 0,5 мкл/с.

Для замедления скорости гелеобразования в систему с медленным гидролизом вводили неионогенное ПАВ – ОП-10 (моноалкилфениловый эфир полиэтиленгликоля $C_nH_{2n+1}C_6H_4O(C_2H_4O)_mH$, где $n = 8 \dots 10$, $m = 10 \dots 12$) [3]. ПАВ, как известно [4], создаёт структурно-механический барьер, препятствующий коагуляции гидрофобных золь гидроксидов металлов, то есть замедляет гелеобразование. ПАВ добавляли в исходный раствор оксихлорида циркония и в раствор аммиака до концентрации 1 % (по массе), что значительно выше критической концентрации мицеллообразования ОП-10 (0,15 г/л).

Согласно литературным данным [5], при малых скоростях гидролиза существенное влияние на гелеобразование оказывает электромагнитное излучение, которое может как ускорять, так и замедлять гелеобразование. Ряд синтезов, полученных методом медленного гидролиза, осуществляли при облучении маточного раствора светом натриевой лампы (1500 лк, 120 ч). Все остальные образцы получали при освещённости <10 лк.

Образцы, полученные при низких скоростях гидролиза в присутствии ПАВ, отмывали изопропиловым спиртом. Цирконогели, полученные при быстром гидролизе, отмывали дистиллированной водой. Гели, полученные при низких и сверхнизких скоростях гидролиза без ПАВ, не отмывали, так как в данных условиях окклюзии примесей из маточного раствора не происходит [5].

Все образцы для исследований сушили при комнатной температуре над гранулированным едким натром (≈ 1 мес.) и доводили до постоянной массы над плавным хлоридом кальция (≈ 1 мес.).

2.2 Термолиз изучали на синхронном термическом анализаторе Netzsch STA 449C, совмещённом с ИК (TGA-IR “Bruker” Tensor 27) и масс-спектрометрами (QMS 403C), позволяющими анализировать продукты термолиза. Термодеструкцию проводили со скоростью нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$. в атмосфере собственных паров.

Для анализа термолитических данных воспользовались идеей, предложенной в работе [6] – минимумы (или максимумы) на кривых ДТА, соответствующие термолитическим процессам, протекающим при близких температурах, могут перекрываться, образуя уширенные эндо- (или экзоэффекты). Аппроксимация кривых ДТА кривыми Гаусса позволяет разделить перекрывающиеся минимумы (или максимумы). Для аппроксимации использовали минимальное количество кривых Гаусса, позволяющих получить коэффициент корреляции между расчётной (сумма полученных гауссиан) и экспериментальной кривыми более 0,99. Процедуру проводили методом покоординатного спуска Гаусса-Зейделя с использованием в качестве минимизируемого функционала суммы квадратов отклонений от аппроксимируемой кривой. Переменными аппроксимации являлись положение вершины гауссиана, его среднеквадратическое отклонение и площадь под кривой. Аппроксимацию проводили с помощью специально разработанной программы [7].

2.3 Дифракцию рентгеновских лучей ($\text{CuK}\alpha$) изучили при помощи дифрактометра D8 Advance «Bruker». По дифрактограммам методом функции пар атомов [8, 9] рассчитали усреднённые по объёму радиусы первой и второй координационных сфер и координационное число циркония.

2.4. Инфракрасные спектры получили на ИК-Фурье спектрометре Nicolet-380 (суспензия в среде вазелинового масла). ИК спектры аппроксимировали кривыми Лоренца общепринятым способом [10]. Количество лоренцианов для аппроксимации выбирали минимальным. Для интерпретации спектров использовали данные, приведённые в литературе [11–14] и полученные методом компьютерного моделирования. Так как частоты колебаний в основном определяются ближайшим окружением [14], предположили, что спектр полимерной частицы будет определяться колебаниями низкомолекулярных фрагментов, доступных для моделирования современными вычислительными средствами (см. п. 2.9). Методом ZINDO/1 рассчитали ИК спектры низкомолекулярных агрегатов оксигидратов циркония, структуры которых вычислены *ab initio*. Экспериментально обнаруженные частоты сопоставили с частотами, приведёнными в литературе и полученными расчётным путём.

2.5 Электронную микроскопию провели стандартным методом на сканирующем электронном микроскопе «Jeol» JSM-6460 LV. Использованные кратности увеличения: от $\times 150$ до $\times 40000$.

2.6 Спектры ядерного магнитного резонанса ($\text{ЯМР}^1\text{H}$) получили на спектрометре ЯМР BS-467A «Tesla», модифицированном для регистрации широких линий, позволяющем регистрировать первую производную линий поглощения ЯМР в твердом теле в температурном интервале от -155 до 30°C . По спектрам $\text{ЯМР}^1\text{H}$ были рассчитаны средние значения количества сильносвязанных и слабосвязанных протонов, усреднённые по объёму доли групп H_2O и H_3O и расстояния между протонами в этих группах.

2.7 Сорбционные свойства изучили стандартным методом изомолярных серий [15] в статических условиях.

2.8 Плотность определили пикнометрическим методом, брутто-состав (число моль брутто-воды k , приходящееся на моль оксида $\text{ZrO}_2 \cdot k\text{H}_2\text{O}$) – по данным термogravиметрии.

2.9 Компьютерное моделирование низкомолекулярных агрегатов оксигидрата циркония состава $[\text{ZrO}(\text{OH})_2]_n \cdot k\text{H}_2\text{O}$ с различной степенью полимеризации ($n = 1 \dots 10$) и гидратации ($k = 0 \dots 20$) производили при помощи комбинированной методологии, включающей вероятностное моделирование структуры с использованием метода Монте-Карло [16] и последующей оптимизацией геометрии *ab initio* (UHF, 3-21G, midi [17] в программе GAMESS [18, 19]). Расчёт электронных спектров поглощения (ЭСП) оптимизированных структур проведен в программе GAMESS методом TD DFT [20] с использованием тех же параметров, которые применяли для оптимизации. Расчёт колебательных спектров проводили стандартным полуэмпирическим методом ZINDO/1. Моделирование гидратации олигомерных агрегатов выполнено с использованием стандартных методов Монте-Карло с последующей оптимизацией в программе GAMESS с использованием тех же параметров, что и при моделировании соответствующих безводных структур.

В третьей главе представлены результаты экспериментального исследования влияния скорости гидролиза на структурные и сорбционные характеристики гелей оксигидратов циркония. Показано, что изменение скорости гелеобразования немонотонно влияет на структуру и свойства цирконогелей. Наиболее показательны образцы, полученные быстрым, сверхмедленным, а также медленным гидролизом в присутствии ПАВ (с отмывкой, без облучения). Эти условия синтеза далее по тексту обозначены соответственно цифрами I, III, II.

На рис. 1 приведены наиболее характерные кривые ДТА образцов, полученных с разной скоростью гелеобразования. Аппроксимация кривых ДТА гауссианами показала, что термическое разложение цирконогелей протекает максимум в 7 стадий. Пример аппроксимации показан на рис. 2 для образца, полученного с использованием медленного гидролиза в присутствии ПАВ. Там же приведены кривые масс-спектрометрии продуктов термолиза для воды и углекислого газа. Усреднённые результаты аппроксимации для наиболее показательных условий синтеза представлены в табл. 1.

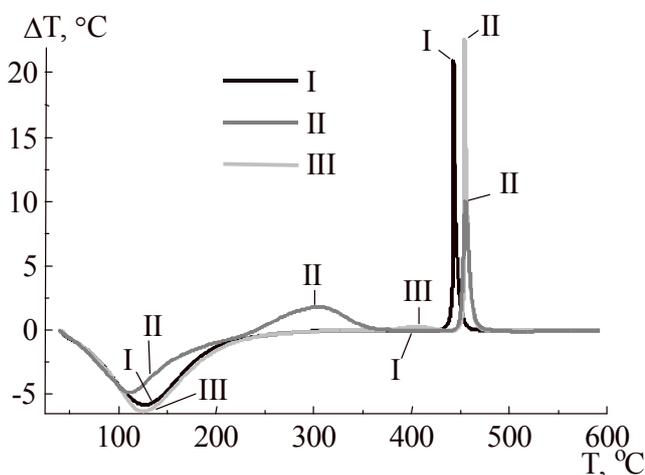


Рисунок 1 – Кривые ДТА цирконогелей, полученных разными методами

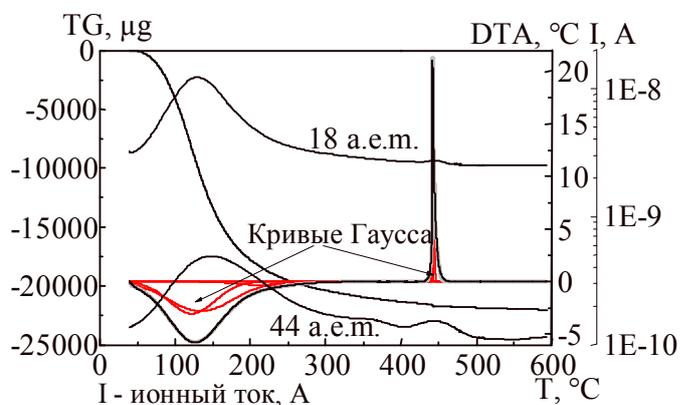


Рисунок 2 – Термограмма цирконогеля, полученного методом I

На основании литературных данных и собственных результатов определили, что эндозффект с вершиной в области температур 105...132°C соответствует отщеплению воды от ОН-групп, а в области 147...166°C – от ол-групп. Экзостадии, наблюдающиеся при температуре 300...410°C, соответствуют выделению углекислого газа и наблюдаются во всех образцах, полученных медленным гидролизом с использованием ПАВ, и в гелях, синтезированных методом сверхмедленного гидролиза. В первом случае, скорее всего, «выгорает» не отмывое ПАВ, во втором – разрушаются примесные карбонаты (и гидрокарбонаты) циркония. Остальные 3 экзостадии соответствуют образованию зародышей кристаллов в аморфной массе, кристаллизации упорядоченных и затем неупорядоченных областей.

Вид дифрактограмм свидетельствует, что оксигидраты циркония являются рентгеноаморфными и практически не содержат кристаллических областей. Вычисленные усреднённые по объёму радиусы первой (r_1) и второй (r_2) координационных сфер и

координационные числа циркония (K_{ZrO}) приведены в таблице 2. Там же помещены средняя пикнометрическая плотность ($\rho_{\text{пикн}}$) и количество брутто-воды ($k_{\text{H}_2\text{O}}$).

Таблица 1 – Результаты аппроксимации экспериментальных кривых ДТА кривыми Гаусса

Метод синтеза	Параметры	Значения параметров аппроксимации						
		T_i	S	ΔT	T_i	S	ΔT	T_i
I	T_i	123,99	163,92	—	—	442,01	443,24	445,14
	S	407,26	158,03	—	—	13,74	24,69	42,57
	ΔT	33,40	56,80	—	—	0,41	1,162	3,78
II	T_i	107,38	166,92	298,97	—	454,21	455,68	458,91
	S	297,77	137,05	139,38	—	23,44	32,93	21,16
	ΔT	28,24	40,70	30,10	—	1,81	3,24	5,90
III	T_i	123,13	163,92	—	403,80	453,81	455,48	458,61
	S	402,59	204,44	—	10,16	24,58	31,66	25,69
	ΔT	32,22	50,40	—	14,43	0,61	1,64	3,80

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

Таблица 2 – Пикнометрическая плотность, количество брутто воды и структурные характеристики, вычисленные по дифрактограммам

Метод синтеза	$k_{\text{H}_2\text{O}}$	$\rho_{\text{пикн}}$, кг/м ³	r_1 , Å	r_2 , Å	K_{ZrO}
I	2,84	2600	2,02	3,64	7,84
II	2,50	2700	2,02	3,58	8,61
III	3,20	2700	2,07	3,67	6,64

ИК спектры образцов, полученных разными методами, представлены на рисунке 3. Результаты расшифровки ИК-спектров представлены в таблице 3.

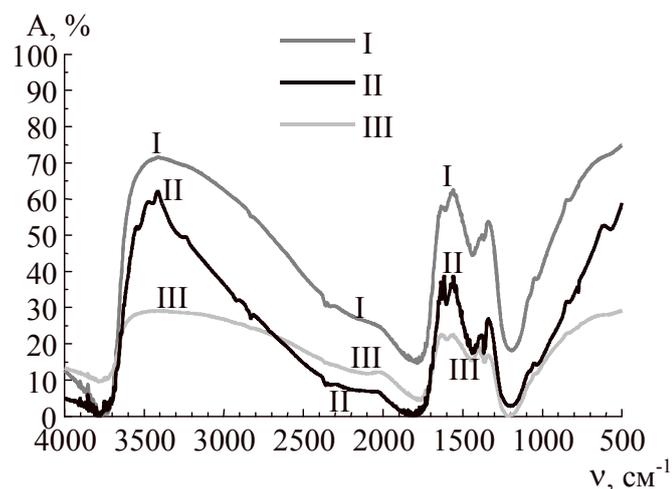


Рисунок 3 – ИК-спектры воздушно-сухих цирконогелей

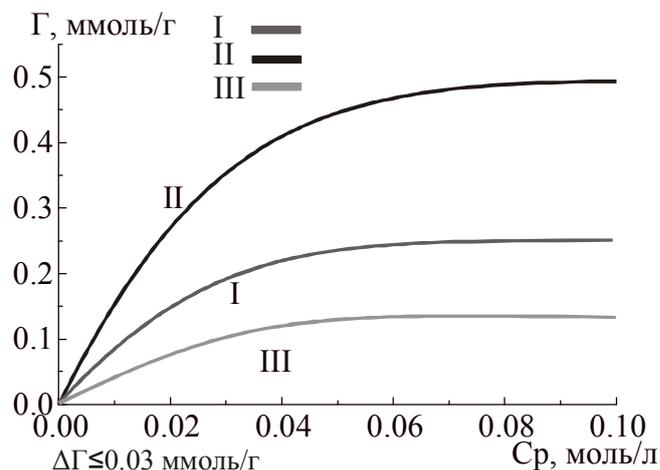


Рисунок 4 – Изотермы сорбции ионов иттрия на цирконогелях

Результаты расшифровки спектров ЯМР¹H представлены в табл. 4. Сопоставление с результатами интерпретации ИК спектров позволяет сделать вывод, что сильносвязанные протоны в основном принадлежат внутримицеллярным о-группам, а слабосвязанные – межмицеллярным. Концевые ОН-группы этим методом не определяются.

Таблица 3 – Результаты расшифровки ИК-спектров цирконогелей

Метод синтеза	Параметры	Виды колебаний										
		1	2	3	4		5	6	7	8	9	
I	ν, cm^{-1}	460,1	—	818,9	1328,1	1403	1543,7	1641	2499,5	2998,6	3337,1	3536,1
	s	56069	—	23757	3058	3300	9808	3582	34519	39988	21652	9686
	η, cm^{-1}	549,3	—	424,1	67,9	104	144,5	77,2	855,2	569,7	308	147,5
II	ν, cm^{-1}	430,6	657,4	863,7	1329,9	1401,1	1548,8	1635,7	—	2863,9	3249,3	3480,2
	s	26130	11684	5175	1500	1300	5400	2183	—	22908	19829	14855
	η, cm^{-1}	310,6	262,5	228	49,9	75	113	58,1	—	612,1	364	210
III	ν, cm^{-1}	434,3	643,9	865,5	1332,7	1401	1533,1	1633,7	2589,8	3088,8	—	3485,3
	s	7430	9284	5175	600	1000	3000	1783	21708	18629	—	13755
	η, cm^{-1}	221,6	300,5	240	37,9	59	126	80,1	1034,1	738	—	469

ν – вершина, s – площадь, η – полуширина расчётного максимума поглощения; 1 – либрационные и/или крутильные колебания молекул воды, либо деформационные колебания связи Zr=O, 2 – деформационные колебания мостиковой Zr-O-Zr, 3 – деформационные колебания мостиковой связи Zr-OH-Zr, 4 – Валентные колебания сорбированного CO₂, 5 – деформационные колебания аква-групп (связь Zr-H₂O-Zr), 6 – внутримицеллярные жестко связанные OH-группы, 7 – валентные колебания аква-групп, стоящих между небольшими частицами, 8 – колебания OH-групп межмолекулярных водородных связей, 9 – валентные колебания несвязанной группы OH

Таблица 4 – Результаты расшифровки спектров ПМР цирконогелей

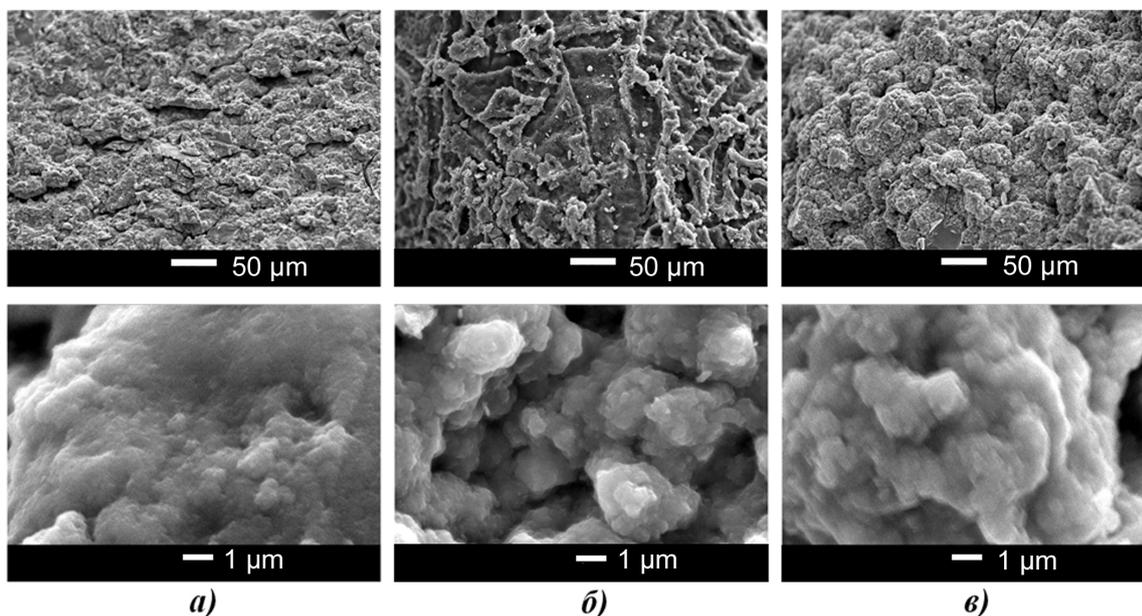
Метод синтеза	Т, °С	Н		Н		H ₂ O		H ₃ O	
		b ₁	%	b ₂	%	R _{H-H} , Å	%	R _{H-H} , Å	%
I	-155	2,2	29,9	0,7	1,9	1,61	60,8	1,66	7,5
II	-155	2,0	17,7	0,7	0,8	1,63	81,5	—	—
	22	—	—	—	—	—	66,3	—	—
III	-155	2,4	25,5	0,7	1,0	1,59	44,8	1,73	28,6

b₁, b₂ – значения полуширины интегральных кривых, по которым рассчитаны средние значения количеств сильносвязанных и слабосвязанных протонов, R_{H-H} – расстояния между протонами, проценты показывают долю таких частиц

Изучение сорбции ионов ряда металлов показало, что сорбируемость снижается в ряду Ni²⁺>Mn²⁺>Cu²⁺>Y³⁺>Ca²⁺ для образцов, полученных быстрым, медленным и сверхмедленным гидролизом. По сорбционной активности наиболее выделяются цирконогели, полученные медленным гидролизом с применением ПАВ (рис. 4). На электронных микрофотографиях (рис. 5) видно, что данные гели имеют сетчатую высокопористую структуру, состоящую из упорядоченных плоскостных агрегатов размером 100...500 нм. Агрегаты гелей, полученных сверхмедленным гидролизом, имеют близкие размеры, но формируют менее упорядоченные макроструктуры. При быстром гидролизе образуются малоупорядоченные структуры размером 50...100 нм, что согласуется с литературными данными [1]. За счёт небольших размеров данных структур сорбционная активность данных гелей довольно высока, но она ниже, чем у гелей, полученных медленным гидролизом в присутствии ПАВ.

В четвёртой главе представлены результаты компьютерного моделирования. Рассмотрены процессы полимеризации низкомолекулярных частиц, обоснованы выбор начального мономерного звена и принцип позвенного формирования структур. Подробно рассмотрен и проанализирован процесс гидратации полученных полимерных цепей. Установлено, что для 20-водных форм цирконогелей КЧ зависит от геометрии молекул и не зависит от степени полимеризации.

Приведены результаты расчёта электронных спектров поглощения. Показано, что при увеличении степени гидратации наблюдается, как правило, гипсохромный сдвиг спектра поглощения и сужение диапазона наиболее интенсивных линий. Показано, что присутствие в гелях низкомолекулярных слабогидратированных частиц может обуславливать окраску оксигидратов циркония.



а) быстрый гидролиз, б) медленный гидролиз с применением ПАВ, в) сверхмедленный гидролиз
Рисунок 5 – Электронные микрофотографии цирконогелей

Представлены результаты расчёта ИК спектров. Сопоставление экспериментальных спектральных данных с результатами расчёта позволили идентифицировать экспериментально обнаруженные частоты. Проанализированы изменения частот колебаний конкретных связей в зависимости от степени полимеризации и гидратации. Установлено, что количество мостиковых оловых связей и концевых ОН-групп резко возрастает с увеличением степени полимеризации. Расчёт подтверждает, что в области $500 - 1000 \text{ см}^{-1}$ колебания этих связей очень чувствительны к окружению. В высокочастотной области спектра (выше 6000 см^{-1}) влияние окружения на оловые мостиковые связи снижается. Полосы в интервале $6200 - 6400 \text{ см}^{-1}$, соответствующие колебаниям концевых ОН-групп, завершают высокочастотную область расчётного спектра.

Различие положения в структуре частицы одного и того же типа связи приводит к появлению набора спектральных линий. Так, мостиковые ол-связи Zr-OH-Zr могут находиться как на поверхности полимерного агрегата, так и внутри него, что приводит к различию волновых чисел деформационных колебаний на $50-100 \text{ см}^{-1}$.

В конце четвёртой главы проведён анализ результатов, полученных различными методами исследования, в том числе методами компьютерного моделирования. Установлено, что при быстром гидролизе формируются частицы с большим структурным разнообразием и невысокой степенью полимеризации. В них высоко содержание меж- и внутримицеллярной воды, количество ол-связей невелико. Минимальное, по сравнению с другими методами, количество брутто-воды говорит о том, что вода в основном адсорбированная, не входящая в структуру полимерных цепей. Результаты компьютерного моделирования позволяют предположить, что формирование таких гелей происходит из частиц с различной степенью полимеризации и гидратации.

Цирконогели, полученные сверхмедленным гидролизом, имеют большую долю ол-связей, особенно внутримицеллярных. Для данных образцов характерна высокая полимерная связанность, в том числе за счёт мостиковых ол- и аква-связей ($Zr-H_2O-Zr$), что определяет максимальную термическую устойчивость гелей, в сравнении с другими методами синтеза. Согласно расчётам, такие свойства характерны для частиц, полученных позвенным формированием структуры.

Облучение видимым светом повышает полимерную связанность. В облучённых образцах, вероятно, образуется каркас из атомов циркония, связанных ол-связями. Содержание брутто-воды в данных образцах небольшое, плотность – максимальная из всех гелей. Отличительной особенностью данных образцов является незначительное количество связей $Zr=O$, которые не обнаружены на ИК спектрах. Возможно, при облучении эти связи образуют оксо-мостики, доля которых в данных гелях максимальна из всех исследованных образцов. Подобным строением и свойствами обладают агрегаты, полученные при моделировании взаимодействия одинаковых частиц.

Наиболее сбалансированы по соотношению полимерной связанности, упорядоченности, структурному разнообразию, термической устойчивости, плотности и количеству несвязанных ОН-групп цирконогели, полученные при медленном гидролизе с применением ПАВ. Вероятно, ПАВ, замедляя гелеобразование, способствует формированию наиболее упорядоченных структур, имеющих большое количество доступных сорбционных центров. Характерной особенностью данных гелей является наличие сильносвязанных молекул воды, которые обнаруживаются методом ЯМР¹H даже при комнатной температуре. Высокие доли внутримицеллярных мостиковых ол- и аква-связей и координационные числа циркония при небольшой плотности и значительном влагосодержании говорят о существовании жёсткого упорядоченного каркаса. Анализ дифрактограмм показывает, что образцы не содержат кристаллических фаз. Матрица геля может состоять из частиц с плоскостной или спиралеобразной упорядоченностью, структуры которых получены ранее расчётами *ab initio* [2].

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Высокая скорость образования гелей способствуют формированию преимущественно неупорядоченных фракций геля. Низкая скорость гелеобразования приводит к возрастанию доли упорядоченных частиц за счёт формирования наиболее стабильных структур.

2. Сверхнизкие скорости структурообразования способствуют возникновению большого количества связей между гелевыми агрегатами, что, по-видимому, вызывает разрушение малых упорядоченных структур и образование более крупных структур с меньшей упорядоченностью.

3. Сорбционные и термолитические характеристики гелей определяются соотношением упорядоченных и неупорядоченных областей. Это соотношение можно изменять регулированием скорости гелеобразования, что позволяет получать цирконогели с заданными свойствами.

4. Перспективными для дальнейшего изучения и внедрения в технологические водоочистные процессы являются оксигидраты циркония, полученные с небольшой скоростью гидролиза с применением ПАВ. Такие цирконогели обладают максимальными сорбционными свойствами и высокой воспроизводимостью физико-химических характеристик.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шабанова, Н.А. Химия и технология нанодисперсных оксидов / Н.А. Шабанова, В.В. Попов, П.Д. Саркисов. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. – 309 с.
2. Авдин, В.В. Особенности структурообразования оксигидратов тяжёлых металлов при малых скоростях формирования гелей / В.В. Авдин, А.А. Лымарь, А.В. Батист и др. // Журн. структ. химии, 2007. – Т. 48, №4. – С. 796–801.
3. Поверхностно-активные вещества: справочник / под ред. А.А. Абрамзона и Г.М. Гаевского. – Л.: Химия, 1979. С. 305.
4. Фридрихсберг, Д.А. Курс коллоидной химии / Д.А. Фридрихсберг. – М.: Химия, 1984. – 368 с.
5. Авдин, В.В. Влияние излучения видимого и ультрафиолетового диапазона на сорбционные и термолитические характеристики оксигидратов циркония, иттрия и лантана / В.В. Авдин, А.В. Батист, А.А. Лымарь // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2006. – Т. 6, Ч. 3. – С. 1104–1109.
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. 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.
8. Скрышевский, А.Ф. Структурный анализ жидкостей и аморфных тел / А.Ф. Скрышевский. – М.: Высш. шк., 1980. – 328 с.
9. Уманский, Я.С. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия / Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков, А.Н. Иванов, Л.Н. Расторгуев. – М.: Металлургия, 1982. – 631 с.
10. Несмелова, Л.И. Контур спектральной линии и межмолекулярное взаимодействие / Л.И. Несмелова, О.Б. Родимова, С.Д. Творогов. – Новосибирск: Наука, 1986. – 216 с.
11. Кузнецова Т.Ф., Еременко С.И., Лемешонок Г.С. // Неорг. материалы, 1998., Т.34, № 5. С. 571-574
12. Беллами, Л. Инфракрасные спектры сложных молекул / Л. Беллами. – М.: Иностран. литература, 1963. – 120 с.
13. Беллами, Л. Новые данные по ИК спектрам сложных молекул / Л. Беллами. – М.: Мир, 1971. – 318 с.
14. Накамото, К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / К. Накамото. – М.: Мир, 1991. – 536 с.
15. Амфлетт, Ч. Неорганические иониты / Ч. Амфлетт; пер. с англ. – М.: Мир. 1966. – 188 с.
16. Гришина, М.А. Генетический алгоритм для прогноза строения и свойств молекулярных агломератов в органических веществах / М.А. Гришина, Е.В. Барташевич, В.А. Потёмкин и др. // Журн. структурн. химии, 2002. – Т. 43, № 6. – С. 1120–1125.
17. Huzinaga, S. Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations / S. Huzinaga, J. Andzelm, M. Klobukowski, E. Radzio-Andzelm, Y. Sakai, H. Tatewaki. – Amsterdam: Elsevier, 1984. – 240 p.
18. <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>.
19. Schmidt, M.W. The General Atomic and Molecular Electronic Structure System / M.W. Schmidt, K.K. Baldridge, J.A. Boatz et al. // J. Comput. Chem., 1993. – V.14. – P. 1347–1363.
20. Кон, В. Электронная структура вещества – волновые функции и функционалы плотности. (Нобелевская лекция) / В. Кон // Успехи физ. наук, 2002. – Т. 172, № 3. – С. 336–348.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Авдин, В.В. Влияние скорости гидролиза на структуру и свойства оксигидратов циркония / В.В. Авдин, Е.А. Никитин, А.А. Лымарь, А.В. Батист // Журн. структ. химии, 2009. – Т. 50, № 4. – С. 816–823.
2. Авдин, В.В. Особенности структурообразования оксигидратов тяжёлых металлов при малых скоростях формирования гелей / В.В. Авдин, А.А. Лымарь, А.В. Батист, Е.А. Никитин и др. // Журн. структ. химии, 2007. – Т. 48, №4. – С. 796–801.
3. Пат. 2359752 Российская Федерация, МПК В01J20/06 (2006.01). Способ получения сорбентов на основе гелей оксигидратов тяжелых металлов / А.В. Батист. – № 2008117737/15; заявл. 25.07.2008; опубл. 27.06.2009, 4 с.
4. Никитин, Е.А. Направленное структурообразование в гелях оксигидрата циркония, полученного в особых условиях / Е.А. Никитин, В.В. Авдин, Ю.И. Сухарев, А.А. Лымарь // Сорбционные и хроматографические процессы, 2006. – Вып. 6, Ч. 3, С.1236–1241.
5. Авдин, В.В. Изучение явления окрашивания сорбентов на основе гелей оксигидратов циркония / В.В. Авдин, Ю.И. Сухарев, А.А. Лымарь, Е.А. Никитин // Вестник УГТУ-УПИ, 2004. – №17(47). – С.158-162.
6. Авдин, В.В. Синтез и свойства окрашенных гелей оксигидрата циркония / В.В. Авдин, Ю.И. Сухарев, Т.В. Мосунова, Е.А. Никитин // Известия Челябинского научного центра УрО РАН, 2003. – № 2. – С. 68-73.
7. Сухарев, Ю.И. Исследование особенностей структурообразования конформеров оксигидрата циркония / Ю.И. Сухарев, А.А. Лымарь, Е.А. Никитин, М.А. Власова // Известия Челябинского научного центра УрО РАН, 2003. – № 3. – С. 77-81.
8. Авдин, В.В. Влияние скорости гелеобразования на термолиз оксигидрата циркония / В.В. Авдин, Е.А. Никитин // Вестник ЮУрГУ. – Серия «Математика, физика, химия», 2008. – Вып. 10, №7(107). – С. 60-64.
9. Лымарь, А.А. Компьютерное моделирование процессов формообразования гидратированного диоксида циркония / А.А. Лымарь, Е.А. Никитин // Тез. XIV Российской студенческой конференции, 2004: Тез. докл. – Екатеринбург: Изд-во УрГУ, 2004.– С. 152.
10. Авдин, В.В. Изучение явлений направленного структурообразования под действием УФ излучения в оксигидратах иттрия и циркония / Авдин В.В., А.В. Батист, Е.А. Никитин, А.Е. Крюкова // Тез. XV Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии»: Тез. докл. – Екатеринбург: Изд-во УрГУ, 2005. – С. 151.
11. Авдин, В.В. Особенности структурообразования оксигидратов тяжёлых металлов при малых скоростях формирования гелей / В.В. Авдин, А.А. Лымарь, Ю.И. Сухарев, Е.А. Никитин и др. // Тез. докл. XIII симпозиума по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул: Тез. докл. – Санкт-Петербург: изд. СПбГУ, 2006. – С. 91.
12. Лымарь, А.А. Вероятностное и квантовохимическое моделирование процессов структурообразования оксигидратов тяжёлых металлов / А.А. Лымарь, В.В. Авдин, Ю.И. Сухарев, Е.А. Никитин и др. // Тез. докл. XIII симпозиума по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул: Тез. докл. – Санкт-Петербург: изд. СПбГУ, 2006. – С. 92.
13. Никитин, Е.А. Направленное структурообразование в гелях оксигидрата циркония, полученного в особых условиях / Е.А. Никитин, В.В. Авдин, Ю.И. Сухарев, А.А. Лымарь // Тез. докл. межд. конф. «Теоретические аспекты использования

- сорбционных и хроматографических процессов в металлургии и химической технологии»: Тез. докл. – Екатеринбург: Изд-во ГОУ ВПО УГТУ–УПИ, 2006. – С. 43.
14. Лымарь, А.А. Экспериментальное и квантово-химическое исследование сорбции ионов марганца (II) и кальция на гелях оксигидрата циркония / А.А. Лымарь, В.В. Авдин, А.В. Батист, Е.А. Никитин // Тез. докл. конф. «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем»: Тез. докл. – Иваново: изд. Иваново, 2007. – С.12.
15. Авдин, В.В. Влияние скорости гелеобразования на структуру и свойства оксигидратов циркония / В.В. Авдин, Е.А. Никитин, А.А. Лымарь, А.В. Батист А.В. // Тез. докл. XIV симпозиума по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул: Тез. докл. – Челябинск: Изд. МГУ, 2008. – С. 100.
16. Лымарь, А.А. Моделирование сорбции некоторых металлов на фрагментах оксигидратов циркония / А.А. Лымарь, В.В. Авдин, А.В. Батист, Е.А. Никитин // Тез. докл. XIV симпозиума по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул: Тез. докл. – Челябинск: Изд. МГУ, 2008. – С. 101.
17. Авдин, В.В. Влияние скорости гелеобразования на структурно-морфологические характеристики оксигидрата циркония / В.В. Авдин, Е.А. Никитин, А.А. Лымарь, А.В. Батист // Тез. докл. III Международной конференции «Сорбенты как фактор качества жизни и здоровья»: Тез. докл. – Белгород: изд. БелГУ, 2008. – С.118-122.
18. Лымарь, А.А. Изучение сорбции меди и никеля на фрагментах оксигидрата циркония / А.А. Лымарь, Е.А. Никитин, Д.А. Золин // Тез. докл. III Международной конференции «Сорбенты как фактор качества жизни и здоровья»: Тез. докл. – Белгород: изд. БелГУ, 2008. – С.125-127.
19. Авдин, В.В. Влияние скорости гидролиза на структурные и сорбционные свойства цирконогелей / В.В. Авдин, Е.А. Никитин, А.А. Лымарь // Тез. докл. Всероссийской конференции «Химия твёрдого тела и функциональные материалы»: Тез. докл. – Екатеринбург: УрО РАН, 2008. – С. 4.
20. Авдин, В.В. Влияние скорости гидролиза на структурные и сорбционные свойства цирконогелей / В.В. Авдин, Е.А. Никитин, А.А. Лымарь // Тез. докл. конф. «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем»: Тез. докл. – Иваново: Изд. «Иваново», 2008. – С.12.
21. Никитин, Е.А. Изучение структурных особенностей цирконогелей квантово-химическим и ИК-спектроскопическим методами / Е.А. Никитин, В.В. Авдин, А.А. Лымарь, М.Ю. Белканова // Тез. докл. конф. «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем»: Тез. докл. – Иваново: изд. Иваново, 2008. – С.14-15.
22. Авдин, В.В. Новые сорбенты для извлечения тяжёлых металлов и радионуклидов из природных и сточных вод / В.В. Авдин, Е.А. Никитин, А.А. Лымарь, А.В. Батист // Охрана природы Южного Урала. Областной экологический альманах. – Изд. Общ. совета Госкорпорации «Росатом», 2008. – С.133-139.

Подписано в печать 05.08.2009.

Формат 60×84/16. Объем 1 п. л. Заказ № 6. Тираж 80 экз.

Отпечатано в мастерской «Верстак».

Челябинск, ул. Тернопольская, д. 6, оф. 303.