

## Мезоструктура ксерогелей гидратированного диоксида циркония

Г. П. Копица<sup>1)</sup>, В. К. Иванов<sup>1\*</sup>, С. В. Григорьев, П. Е. Мескин\*, О. С. Полежаева<sup>+</sup>, В. М. Гарамус<sup>∇</sup>

Петербургский институт ядерной физики им. Б. П. Константинова РАН, 188300 Гатчина, Ленинградская обл., Россия

<sup>+</sup> Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, 199991 Москва, Россия

\* Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, 119899 Москва, Россия

<sup>∇</sup> GKSS Research Centre D-21502 Geesthacht, Germany

Поступила в редакцию 12 декабря 2006 г.

Работа посвящена изучению фрактальных свойств ксерогелей гидратированного диоксида циркония  $ZrO_2$ , синтезированных осаждением из раствора нитрата цирконила при различных значениях  $pH$  среды. Анализ данных малоуглового рассеяния нейтронов и низкотемпературной адсорбции азота позволил выявить существенное влияние кислотности среды на фрактальную размерность ксерогелей и размер образующих их мономерных частиц. Показано, что данный эффект характерен и для ксерогелей гидратированного диоксида гафния  $HfO_2$ , являющегося химическим аналогом циркония.

PACS: 61.12.Ex, 61.43.Nv

**Введение.** Для получения современных оксидных наноматериалов в последнее время наиболее широко используются так называемые методы “мягкой химии”, основанные на синтезе наноструктур из водных растворов солей соответствующих металлов при относительно низких (до 200–300 °С) температурах [1, 2]. Механизм формирования наночастиц в указанных условиях является достаточно сложным с физико-химической точки зрения и включает как минимум несколько последовательных стадий [3, 4], в том числе стадию образования аморфных гидроксидов металлов, впоследствии отщепляющих воду с образованием оксидных продуктов. Структура получаемых таким образом материалов в существенной степени предопределяется структурой промежуточных аморфных веществ. К сожалению, в настоящее время информация о структуре аморфных гидроксидов металлов является фрагментарной (см. например, [5, 6]), при этом сведения о влиянии условий осаждения на их структуру практически отсутствуют, что в первую очередь связано с неприменимостью классических методов исследования кристаллических материалов (таких, как рентгеновская дифракция, электронная микроскопия и др.) к анализу аморфных веществ.

Особый интерес представляет анализ фрактальных характеристик аморфных гидроксидов металлов. Хорошо известно, что агрегация коллоидных частиц в растворах с образованием фрактальных кластеров является достаточно распространенным

явлением [7, 8]. В ряде работ было показано, что ксерогели и аэрогели, образующиеся при удалении растворителя из гелей гидроксидов металлов, сохраняют фрактальные свойства, присущие коллоидным кластерам в растворах [9]. Тем не менее, анализ влияния условий получения ксерогелей на их фрактальную размерность в литературе практически отсутствует.

В связи с этим, целью настоящей работы стало изучение влияния кислотности ( $pH$ ) среды на структуру аморфных ксерогелей гидратированного диоксида циркония, синтезированных из растворов нитрата цирконила. В качестве основного использовали метод малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН), который широко применяется при изучении ядерных и магнитных неоднородностей в различных материалах, в том числе при исследовании пористых сред, сплавов и т.п., в которых присутствует сильная дисперсность контрастирующих неоднородностей в масштабе от десятков ангстрем до сотен микрон. В экспериментах по малоугловому рассеянию нейтронов в этих материалах обычно наблюдается степенная зависимость интенсивности рассеяния от переданного импульса вида  $I(q) \propto q^{-n}$  ( $n \leq 6$ ) в определенном диапазоне переданных импульсов  $q > 1/R$ , где  $R$  – характерный масштаб рассеивающей системы. По величине  $n$ , вернее, по отклонению от асимптотики Порода ( $n = 4$ ), судят о фрактальности системы и о корреляторе рассеивающих неоднородностей (подробнее см. [10]).

Для объемных и массовых фракталов  $n$  совпадает с фрактальной размерностью  $D_V$ , причем  $1 \leq n \leq D_V \leq 3$ . Для рассеяния от трехмерных объектов

<sup>1)</sup> e-mail: kopitsa@mail.pnpi.spb.ru

с фрактальными поверхностями  $3 < n = 6 - D_S \leq 4$ , где  $D_S$  – фрактальная размерность поверхности,  $2 \leq D_S < 3$ . Кроме того, для фрактальных пористых материалов  $n = 7 - \gamma$ , где  $\gamma$  – показатель, характеризующий распределение пор по размерам  $P(r) \propto r^{-\gamma}$ .

**1. Эксперимент.** **1.1. Приготовление образцов.** Для получения образцов ксерогелей гидратированного  $ZrO_2$  к водному раствору нитрата циркония  $ZrO(NO_3)_2$  (0.25M) при перемешивании медленно добавляли водный раствор аммиака (2.7M) вплоть до достижения заданного значения  $pH$  (2.95, 7.09 и 9.05). Полученные осадки отделяли от маточного раствора центрифугированием, промывали дистиллированной водой и высушивали при  $60^\circ C$  в течение 6 ч.

**1.2. Нейтронные измерения.** МУРН измерения были выполнены на установке SANS-1 (реактор FRG1, GKSS, Геестхахт, Германия) [11], работающей в близкой к точечной геометрии. Измерения проводились на длине волны нейтронов  $\lambda = 8.1 \text{ \AA}$  с  $\Delta\lambda/\lambda = 10\%$ . Измерения проводились на четырех дистанциях образец-детектор  $SD = 0.7; 1.8, 4.5$  и  $9$  м, что позволяло измерять интенсивность рассеяния нейтронов в диапазоне переданных импульсов  $5 \cdot 10^{-3} < q < 2.5 \cdot 10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$ . Рассеянные нейтроны регистрировались двухмерным позиционно-чувствительным  $^3He$  детектором.

Образцы ксерогелей гидратированного  $ZrO_2$  помещали в кварцевую кювету толщиной 1 мм. Исходные спектры для каждого интервала по  $q$  корректировались с учетом рассеяния арматурой установки и кюветой, а также фона зала с применением стандартной процедуры [12]. Полученные двухмерные изотропные спектры были азимутально усреднены и приведены к абсолютным значениям путем нормировки на сечение некогерентного рассеяния 1 мм воды  $H_2O$  с учетом эффективности детектора [12] и насыпной плотности  $\rho_H$  для каждого из образцов. Все измерения проходили при комнатной температуре.

Анализируемая в данной работе интенсивность  $I_s$  МУРН определялась как

$$I_s(q) = I(q) - I_0(q) \cdot T, \quad (1)$$

где  $I(q)$  и  $I_0(q)$  –  $q$ -распределение рассеянных нейтронов после образца и пучка без образца, соответственно, а  $T = I/I_0 = \exp(-\Sigma \cdot L)$  – коэффициент трансмиссии прошедших через образец нейтронов, где  $L$  – толщина образца,  $\Sigma$  – интегральное сечение рассеяния.

Функция разрешения установки аппроксимировалась функцией Гаусса и рассчитывалась отдельно для каждого расстояния  $SD$  с использованием стандартной процедуры [13].

**1.3. Сорбционные измерения и термический анализ.** Измерения удельной площади поверхности порошков  $ZrO_2$  проводили методом низкотемпературной адсорбции азота  $N_2$  с использованием анализатора QuantaChrome Nova 4200B. Перед измерениями образцы дегазировали в сушильном отделении при  $40^\circ C$  в течение 5 ч. Анализ поверхности ксерогелей проводили многоточечным методом Брюнауэра-Эммета-Теллера (ВЕТ) по 28 точкам. Расчет распределения пор по размерам осуществляли на основании изотерм десорбции азота по методу Баррета-Джойнера-Халенды (ВЖН).

Термогравиметрический анализ (ТГА) осуществляли в политермическом режиме (нагрев на воздухе до температуры  $900^\circ C$  со скоростью  $10 \text{ град/мин}$ ) с использованием анализатора Perkin Elmer TG7. Состав образцов определяли по потере массы в различных температурных интервалах в предположении о том, что общая условная формула этих соединений может быть записана как  $ZrO_x(OH)_{4-2x}(H_2O)_y$ .

**2. Результаты измерений и их обсуждение.** На рис.1 представлены кривые рассеяния  $d\Sigma(q)/d\Omega$  аморфными ксерогелями гидратированного  $ZrO_2$ , полученными при различных значениях  $pH$  среды. Из данного рисунка ясно видно, что как понижение, так увеличение значения  $pH$  относительно  $pH = 7.09$ , соответствующего нейтральной среде, приводит к уменьшению малоуглового рассеяния нейтронов, что явно свидетельствует о повышении гомогенности данных ксерогелей по ядерной плотности в масштабе  $10-1000 \text{ \AA}$ .

В то же время, общим для всех образцов является то, что на соответствующих кривых рассеяния (рис.1) имеются два разных диапазона по  $q$ , в которых характер поведения сечения малоуглового рассеяния  $d\Sigma(q)/d\Omega$  резко различается. Так, в области малых  $q < q_c$  (где  $q_c \approx 0.025 \text{ \AA}^{-1}$  – точка перехода из одного режима рассеяния в другой) для всех образцов сечение рассеяния  $d\Sigma(q)/d\Omega$  подчиняется степенному закону  $q^{-n}$ . Как известно, такая степенная зависимость наблюдается в случае широкого распределения рассеивающих неоднородностей в области размеров  $R_{max} \gg R_{min}$ , если выполняется условие

$$R_{max}^{-1} \ll q \ll R_{min}^{-1}. \quad (2)$$

Кроме того, степенной закон рассеяния означает, что неоднородности, дающие основной вклад в рассеяние, достаточно велики, так что выполнено условие  $q_{min}R \gg 1$ . В работе [14] был предложен более точный практический критерий для определения характерного размера неоднородностей:  $q_{min}R \approx 3.5$ . В

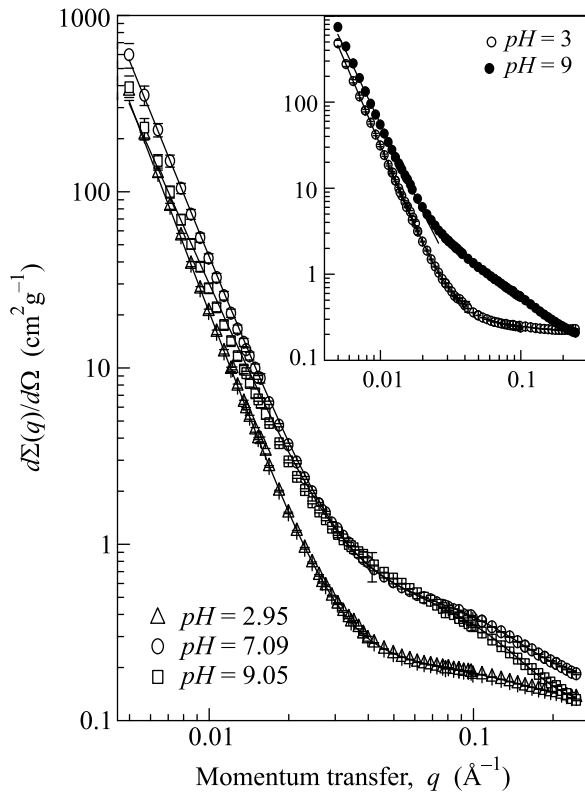


Рис.1. Импульсные зависимости сечения рассеяния  $d\Sigma(q)/d\Omega$  МУРН образцами аморфных ксерогелей гидратированного  $ZrO_2$  с разными значениями  $pH$  от переданного импульса  $q$ . Сплошные линии – результат подгонки экспериментальных данных по формуле (3). На вставке показаны аналогичные зависимости для ксерогелей гидратированного  $HfO_2$

нашем случае  $q_{\min} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ , и для характерного размера неоднородностей получаем  $R \approx 700 \text{ \AA}$ .

Значения показателя степени  $n$ , найденные из наклона прямолинейных участков экспериментальных кривых  $d\Sigma(q)/d\Omega$ , построенных в двойном логарифмическом масштабе, лежат в интервале от 3.4 до 3.97. Как было отмечено ранее, величина показателя степени  $3 < n \leq 4$  означает, что для всех исследуемых образцов имеет место рассеяние на фрактальной поверхности с размерностью  $2 \leq D_S = 6 - n < 3$ .

Таким образом, в дальнейшем при анализе рассеяния в диапазоне  $q < q_c$  использовалась модель двухфазной пористой структуры (твердая фаза–пора) с фрактальной поверхностью раздела фаз [10]. Согласно этой модели, объект состоит из неоднородностей (пор) с сильно развитой поверхностью, так что если полная площадь поверхности неоднородности (поры), измеряемая в масштабе размера неоднородности (поры)  $R$ , пропорциональна  $R^2$ , то при измерении поверхности масштабом  $r \ll R$  площадь поверхнос-

ти оказывается порядка  $R^2(R/r)^D$ , где  $0 < D < 1$  и  $n = 4 - D$ . При этом фрактальная размерность поверхности,  $D_S = 2 + D$ , больше двух.

В диапазоне  $q > q_c$  наблюдается появление так называемого “плеча” на кривых рассеяния, который свидетельствует о наличии в системе небольших монодисперсных неоднородностей с эффективным радиусом гирации  $R_g$ .

Таким образом, наблюдаемая картина рассеяния свидетельствует о том, что в исследуемых ксерогелях существуют два типа рассеивающих неоднородностей, очень сильно отличающихся по характерному масштабу. Возможно, что это две независимые структуры, однако более вероятно, что данные ксерогели состоят из агрегатов с сильно развитой поверхностью, построенных из исходных небольших монодисперсных мономерных частиц.

Обычно степенная зависимость сечения рассеяния  $d\Sigma(q)/d\Omega$  наблюдается при больших  $q$ , а выход в режим Гинье, из которого можно получить верхнюю оценку масштаба рассеивающих неоднородностей, – в области малых  $q$ . Отсутствие области Гинье на кривых рассеяния при малых  $q$  означает, что радиус гирации  $R_g$  или, в случае фрактальных систем, верхняя граница самоподобия превышают максимальный размер неоднородностей  $R_{\max}$ , рассеяние на которых может быть зарегистрировано в эксперименте с данным разрешением прибора. В свою очередь, нижняя граница самоподобия, по-видимому, определяется размером монодисперсных неоднородностей  $r_0$ , обычно лежащим в пределах от  $2R_g$  до  $3R_g$  (в случае сфер –  $2.6R_g$ ) [15].

В связи с этим, для анализа рассеяния аморфными ксерогелями гидратированного  $ZrO_2$  во всем исследуемом диапазоне по  $q$  мы использовали следующее выражение [15]:

$$\frac{d\Sigma(q)}{d\Omega} = \frac{A_1(D_S)}{q^n} + A_2 \cdot \exp\left(-\frac{q^2 R_g^2}{3}\right) + I_{inc}, \quad (3)$$

где  $A_1(D_S)$  и  $A_2$  – свободные параметры, первый из которых зависит от фрактальной размерности системы [14], а второй прямо пропорционален произведению числа монодисперсных неоднородностей в рассеивающем объеме и плотности амплитуды рассеяния нейтронов  $\rho$  на них [16]. Параметр  $I_{inc}$  – некоторая, не зависящая от  $q$ , константа, обусловленная некогерентным рассеянием на атомах водорода, входящих в состав ксерогелей (см. таблицу).

Для получения окончательных результатов выражение (3) сворачивалось с функцией разрешения установки. Экспериментальные данные зависимости дифференциального сечения рассеяния  $d\Sigma(q)/d\Omega$  об-

Состав и параметры пористой структуры аморфных ксерогелей гидратированного  $ZrO_2$ , полученные из анализа данных ТГА, МУРН и низкотемпературной адсорбции азота

Состав ксерогеля	$ZrO_{0.54}(OH)_{2.92}(H_2O)_{3.30}$	$ZrO_{0.69}(OH)_{2.62}(H_2O)_{1.83}$	$ZrO_{1.09}(OH)_{1.82}(H_2O)_{2.21}$
pH	2.95	7.09	9.05
$\rho_0$ (г/см <sup>3</sup> )	$1.49 \pm 0.05$	$1.08 \pm 0.05$	$1.33 \pm 0.05$
$\rho \cdot 10^{19}$ (см <sup>-4</sup> )	2.1	2.4	3.6
$A_1 \cdot 10^{-6}$ (см <sup>2</sup> /г)	$0.24 \pm 0.05$	$1.69 \pm 0.05$	$4.68 \pm 0.05$
$D_S = 6 - n$	$2.03 \pm 0.01$	$2.3 \pm 0.04$	$2.6 \pm 0.04$
$A_2 \cdot 10^{-1}$ (см <sup>2</sup> /г)	$0.83 \pm 0.02$	$3.61 \pm 0.02$	$4.15 \pm 0.02$
$R_g$ (Å)	$11.7 \pm 0.1$	$13.5 \pm 0.1$	$14.3 \pm 0.1$
$I_{inc} \cdot 10^{-2}$ (см <sup>2</sup> /г)	$0.13 \pm 0.01$	$0.18 \pm 0.01$	$0.13 \pm 0.01$
$N_0$ (см <sup>D<sub>S</sub></sup> /г)	114495	6944	92
$S_0$ (м <sup>2</sup> /г)	18.6	87.4	145.7
$S_{BET}$ (м <sup>2</sup> /г)	$2.0 \pm 2.0$	$153.1 \pm 3.1$	$206.1 \pm 4.1$
$V_{JBH}$ (см <sup>3</sup> /г)	$0.01 \pm 0.01$	$0.09 \pm 0.01$	$0.13 \pm 0.01$

рабатывались по МНК во всем исследуемом диапазоне  $q$ . Результаты данного анализа представлены на рис.1, 2 и в таблице.

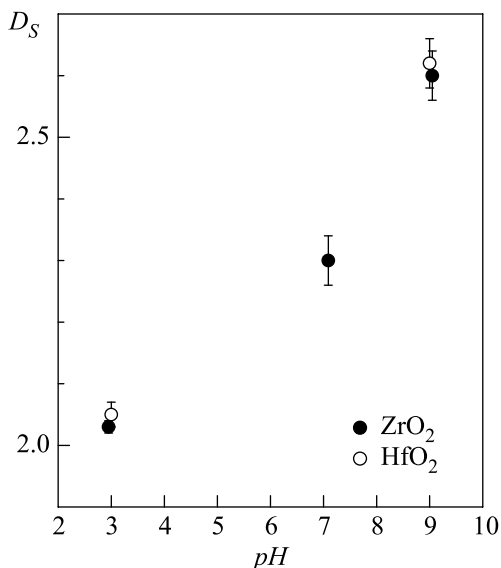


Рис.2. Фрактальные размерности  $D_S$  аморфных ксерогелей гидратированных  $ZrO_2$  и  $HfO_2$  с разными значениями  $pH$

Из приведенных данных ясно видно, что как  $D_S$ , так и  $A_1(D_S)$  исследуемых аморфных ксерогелей возрастают с ростом  $pH$ . Следует отметить, что фрактальная размерность поверхности ксерогеля, полученного осаждением при наиболее низком значении  $pH$  (2.95), близка к 2, то есть в данном случае мономерные частицы образуют практически нефрактальные агрегаты. Напротив, при повышении  $pH$  осаждения до нейтрального (7.09) и слабощелочного (9.05) значения фрактальной размерности поверхности существенно увеличиваются, что свидетельствует о резком изменении характера агрегации мономеров.

Интересно, что подобная картина (см. рис.1 (вставка) и 2) наблюдается и для полученных по такой же методике ксерогелей гидратированного  $HfO_2$ , который по своим химическим свойствам является аналогом циркония. Полученные результаты хорошо коррелируют с изменением удельной поверхности образцов  $S_{BET}$ , фиксируемым по данным низкотемпературной адсорбции азота. Как следует из таблицы, увеличение  $pH$  осаждения приводит к скачкообразному (примерно на 2 порядка) увеличению площади поверхности образцов, что косвенно свидетельствует об образовании существенно более разветвленных агрегатов. Аналогичным образом увеличению  $D_S$  от 2.3 до 2.6 соответствует увеличение  $S_{BET}$  от 156.1 до 206.1 м<sup>2</sup>/г.

Известно [14], что в пористых материалах, состоящих из двух гомогенных фаз, амплитуда  $A_1(D_S)$  связана с поверхностью раздела фаз как

$$A_1(D_S) = \pi \frac{\rho^2}{\rho_0} \Gamma(5 - D_S) \sin [(D_S - 1) (\pi/2)] N_0, \quad (4)$$

где  $N_0$  — характеристика фрактальной границы,  $\Gamma$  — гамма-функция,  $\rho_0$  — плотность твердой фазы, а  $\rho$  для молекулы, содержащей несколько элементов, определяется как

$$\rho = \sum_i b_i N_i \frac{\rho_0 N_A}{M}, \quad (5)$$

где  $N_A$  — число Авогадро,  $M$  — молярная масса,  $b_i$  — длина рассеяния элементом  $i$  в молекуле и  $N_i$  — число атомов данного элемента. Константа  $N_0$  связана с удельной поверхностью поверхностного фрактала в соответствии с  $S_0 = N_0 \cdot r^{2-D_S}$ , где  $r^{2-D_S}$  определяется масштабом измерений. Для гладких поверхностей  $D_S = 2$  и  $N_0 = S_0$ .

Заметим, что величины удельной поверхности, определенные по данным МУРН и ВЕТ, различаются. Наиболее вероятное объяснение данного расхождения заключается в том, что измерения методом низкотемпературной адсорбции азота проводились после обязательного дегазирования образцов ксерогелей в вакууме. Очевидно, что подобная обработка приводила к удалению части сорбированной и химически связанной воды и, соответственно, нарушению структуры ксерогелей и образованию дополнительных микропор (см. рис.3). Интересно, что в ксеро-

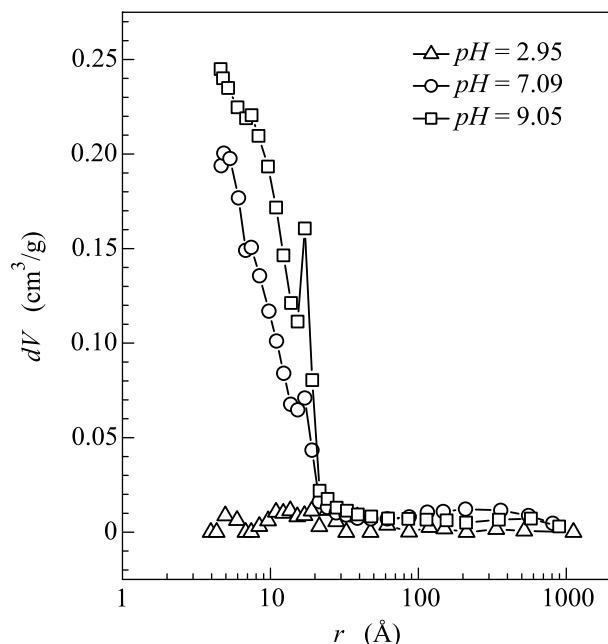


Рис.3. Кривые распределения пор по размерам для образцов аморфных ксерогелей гидратированного  $ZrO_2$ , рассчитанные по методу ВЖН

геле, синтезированном при  $pH = 2.95$ , практически отсутствуют как микро-, так и мезопоры, что дополнительно свидетельствует о том, что в этом случае имеет место компактная (нефрактальная) упаковка мономерных частиц.

В свою очередь, полученные из величины радиуса гирации  $R_g$  размеры моносферных неоднородностей  $r_0 \approx 30; 35$  и  $37 \text{ \AA}$ , определяющие нижнюю границу самоподобия поверхностного фрактала, закономерно меняются по мере увеличения  $pH$  среды от 2.95 до 7.09 и 9.05, соответственно. Таким образом, условия осаждения ксерогелей гидратированного  $ZrO_2$  оказывают влияние как на фрактальную размерность агрегатов, так и на размер мономеров  $r_0$ , составляющих эти агрегаты.

**3. Заключение.** В работе установлено влияние кислотности ( $pH$ ) среды на структуру аморфных ксе-

рогелей гидратированного диоксида циркония  $ZrO_2$ . Показано, что при увеличении  $pH$  осаждения от 2.95 до нейтрального 7.09 и слабощелочного 9.05 происходит переход от пористой структуры с практически гладкими границами ( $D_S \approx 2$ ) к структуре, состоящей из агрегатов с сильно развитой фрактальной поверхностью ( $D_S = 2.3$  и  $2.6$  для  $pH = 7.09$  и  $9.05$ , соответственно) с одновременным ростом размера  $r_0$  и концентрации мономерных частиц, образующих агрегаты. Аналогичный эффект обнаружен для гидратированного диоксида гафния  $HfO_2$ , это позволяет говорить о том, что подобное влияние может являться закономерным для целого ряда ксерогелей гидроксидов переходных элементов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда содействия отечественной науке и программы ОХНМ РАН № 8, Российского фонда фундаментальных исследований (проект # 04-02-16342), а также в рамках гранта Госконтракт # 40.012.1.1.1149. Российские авторы благодарны научному центру GKSS (Германия) за гостеприимство.

1. D. Kuo, C. Chien, and C. Huang, *Thin Solid Films* **420-421**, 47 (2002).
2. Y. Zhang, J. Gao, G. Meng, and X. Liu, *J. App. Electrochem.* **34**, 637 (2004).
3. B. Hulm and J. Parker, *J. Mater. Sci.* **35**, 1845 (2000).
4. Ф. Ю. Шариков, В. К. Иванов, Ю. В. Шариков, Ю. Д. Третьяков, *Журн. неорганической химии* **51**, 1957 (2006).
5. A. C. Geiculescu and H. J. Rack, *J. Non-Cryst. Solids* **306**, 30 (2002).
6. M. C. Silva, G. Trolliard, O. Masson et al., *J. Sol-Gel Sci. Tech.* **8**, 419 (1997).
7. A. Harrison, *Fractals in Chemistry*, Oxford: Oxford University Press, 1995.
8. W. G. Rotschild, *Fractals in Chemistry*, N.Y.: John Wiley Sons, Inc., 1998.
9. A. A. Vertegel, S. V. Kalinin, N. N. Oleynikov, and Yu. D. Tretyakov, *J. Non-Cryst. Solids* **181**, 146 (1995).
10. J. Teixeira, *On Growth and Form-Fractal and Non-Fractal Pattern in Physics*, Eds. H. E. Stanley and N. Ostrovsky, Boston: Martinus Nijhoff Publ., 1986, p. 145.
11. H. B. Shuhrmann et al., *Nucl. Instrum. Methods A* **356**, 133 (1995).
12. G. D. Wignall and F. S. Bates, *J. Appl. Crystallogr.* **20**, 28 (1986).
13. W. Schmatz et al., *J. Appl. Cryst.* **7**, 96 (1974).
14. H. D. Bale and P. W. Schmidt, *Phys. Rev. Lett.* **38**, 596 (1984).
15. A. Guinier et al., *Small-Angle Scattering of X-rays*, New York: Wiley, 1955, p. 17.
16. P. W. Schmidt, *Modern Aspects of Small-Angle Scattering*, Ed. H. Brumberger, Kluwer Academic Publishers, 1995, p. 30.