

УДК 546.654–3:541.18+547+532.783+532.14

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ ОКСИГИДРАТОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ПРИ МАЛЫХ СКОРОСТЯХ ФОРМИРОВАНИЯ ГЕЛЕЙ© 2007 В.В. Авдин^{1*}, А.А. Лымарь¹, А.В. Батист¹, Е.А. Никитин¹,
М.Ю. Белканова¹, В.А. Потемкин²¹Южно-Уральский государственный университет, Челябинск²Челябинский государственный университет, химический факультет

Статья поступила 16 марта 2007 г.

Оксигидратные гели имеют гидрофильную поверхность, поэтому в водной среде претерпевают деструкцию и вторичную полимеризацию. При длительном созревании в водной среде в геле появляются области, имеющие самоподобную спиралевидную упорядоченность. Подобное структурирование наблюдается и при синтезе в условиях, обеспечивающих низкие скорости гелеобразования. Другим средством воздействия на структуру гелей является электромагнитное излучение ультрафиолетового и видимого диапазонов, которое переводит олигомерные частицы в возбужденное состояние и способствует доминированию одного из направлений структурирования. В работе кратко охарактеризованы результаты компьютерного моделирования гелевых агломератов. Обнаружено, что для оксигидратной системы одним из локальных энергетических минимумов является спиральная упорядоченность. Звенья макроспирали могут находиться под разными углами относительно друг друга и при поглощении энергии менять шаг спирали или порядок расположения ее элементов.

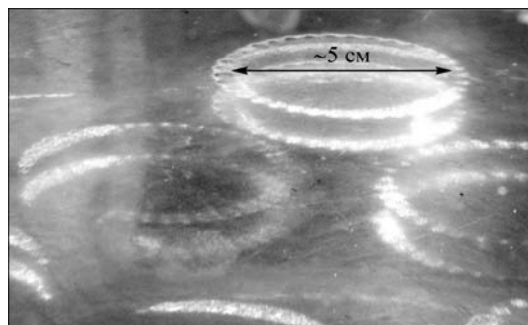
Ключевые слова: оксигидраты тяжелых металлов, процессы структурирования, низкая скорость гелеобразования, спиральная упорядоченность, влияние ультрафиолетового и видимого излучения.

Оксигидраты тяжелых металлов при нормальных условиях образуются, как правило, в виде аморфного геля состава $MO_x \cdot kH_2O$, где значение x зависит от валентности металла, а количество молекул воды k — от способа получения, условий хранения (старения) и возраста осадка [1–6]. Большинство исследователей структуре геля уделяют мало внимания, оценивая лишь "макроструктурные" характеристики, такие как размер и форма зерен, пористость и др. Вероятно, с этим связаны общепринятые приемы синтеза (быстрый щелочной/аммиачный гидролиз) и освобождения оксигидратных образцов от примесей солей, образующихся при нейтрализации — отмывка дистиллированной водой с использованием встряхивателя и центрифуги.

Однако при синтезе оксигидратных гелей необходимо учесть, что данные вещества, как любые малорастворимые осадки, имеющие гидрофильную поверхность, склонны к некоторой деструкции (растворению) в водной среде. Так как структура гелей, получаемых при быстром гидролизе растворов солей металлов, далека от термодинамически наиболее стабильной, в водной среде протекают процессы, аналогичные известному для кристаллических веществ остальдову созреванию, — наименее упорядоченные участки гелевой матрицы претерпевают деструкцию, а упорядоченные области растут (сорбция с последующей полимеризацией). Такие процессы деструкции/полимеризации приводят к значительным изменениям широкого круга физико-химических характеристик, в частности, морфологических особенностей, сорбционных

* E-mail: avdin@susu.ru

Рис. 1. Самоподобные образования гелей оксигидрата циркония



и термолитических свойств. При длительном созревании осадка под слоем маточного раствора или дистиллированной воды в геле появляются области, имеющие самоподобную спиралевидную упорядоченность: спиралевидные частицы состоят из аналогичных по форме спиралей меньшего размера, которые, в свою очередь, построены из еще более мелких спиралевидных частиц. В работе [7] были представлены самоподобные спиральные образования оксигидратов лантана, иттрия и железа, полученные экспериментально при длительном созревании образцов в маточном растворе.

Подобное структурирование наблюдается при синтезе в условиях, обеспечивающих низкие скорости гелеобразования. На рис. 1 приведена фотография оксигидрата циркония, образовавшего осадок на дне реактора. Низкая скорость гелеобразования в данном случае обеспечивалась сильным разбавлением исходной соли (концентрация в маточнике — 0,014 моль/л), аммиака (1:100) и малой скоростью прибавления аммиака к маточному раствору (20 мкл/с). При появлении легкой опалесценции, соответствующей началу коагуляции (при этом значение pH достигало 2,20), введение аммиака прекращали. Смесь перемешивали до прекращения опалесценции и снижения pH до значения 1,90...2,00, затем вновь начинали прибавлять аммиак. Такой цикл повторяли несколько раз до тех пор, пока перемешивание в течение 5 ч не приводило к исчезновению опалесценции и снижению pH. Далее вводили аммиак с прежней скоростью до pH 9,05. Общее время прибавления аммиака к маточному раствору составляло примерно 40 ч, время созревания геля в маточнике — 6 месяцев. Следует отметить, что гели при таком способе получения образуются без примеси окклюзированных солей.

Формирование структур, не имеющих примесей и обладающих спиральной упорядоченностью, аналогично медленному образованию крупных беспримесных кристаллов из маточных растворов или расплавов [8].

Для ответа на вопрос о том, насколько термодинамически выгодно образование спиралевидных частиц, проведено комбинированное вероятностное и квантовохимическое моделирование формирования гелевых агрегатов оксигидратов циркония, иттрия, железа, лантана, иттербия и гадолиния. Для вероятностного моделирования был использован генетический алгоритм Mesh, являющийся вариантом методов Монте—Карло [9]. Квантовохимические исследования проведены *ab initio* (UHF 3-21G midi). Моделирование роста полимерных цепей проведено из мономерных, олигомерных (вплоть до декамеров) частиц (с учетом структурного разнообразия) и их конгломератов с молекулами воды.

Согласно результатам моделирования, уже на стадии образования димеров существует несколько путей развития системы. На рис. 2 приведен пример обобщенной схемы рассчитанного начального этапа полимеризации оксигидрата гадолиния (при последовательном присоединении мономеров). Уже при образовании димеров существуют три различные по составу частицы с теплотой образования $\Delta H < 0$, кДж/моль: $Gd(OH)_3 \cdot GdOOH$ (–1934), $(Gd(OH)_3)_2$ (–2664) и $(GdOOH)_2$ (–2873). Каждая из них может вести к образованию нескольких разновидностей более крупных частиц. Низкие значения теплот образования данных структур и небольшая разница между ними обуславливают в общем случае наличие нескольких направлений дальнейшей полимеризации. В условиях далеких от равновесных в гелевой системе выбор направления эволюции происходит за счет не столько термодинамических, сколько кинетических факторов, поэтому в ней возможно сосуществование множества "взаимопересекающихся" ветвей эволюции. Вероятностное моделирование показывает, что образующиеся при этом структуры термодинамически нестабильны. При низких скоростях формирования гелей возможности структурных перестроек очень высоки, что способствует доминированию одного из направлений струк-

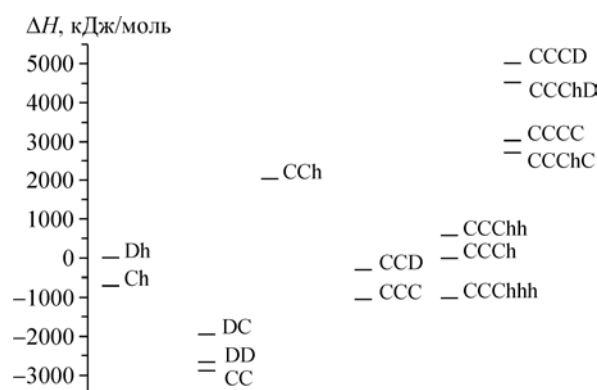


Рис. 2. Расчетные значения теплоты реакции образования олигомерных фрагментов оксигидрата гадолиния ($C = \text{GdOOH}$, $D = \text{Gd}(\text{OH})_3$, $h = \text{H}_2\text{O}$)

турообразования, которое приводит к формированию наиболее стабильных (в данных условиях) частиц, имеющих спиральную упорядоченность.

Логично предположить, что, оказав какое-либо специальное воздействие на формирующуюся оксигидратную систему, можно

способствовать развитию одного из направлений полимеризации. Для проверки данной гипотезы исследовали воздействие на формирующийся гель электромагнитного излучения оптического диапазона. Электромагнитное излучение, поглощаясь олигомерными частицами, переводит их в возбужденное состояние и способствует полимеризации или деструкции. Если облучать формирующийся гель излучением с узким диапазоном длин волн, то возбуждению будут подвергаться в основном частицы определенного строения и размеров. Следовательно, облучение может способствовать доминированию одного из направлений структурообразования.

В качестве источников изучения использовали ртутную и натриевую лампы высокого давления. В первом случае лампу снабдили фильтром УФС-6, имеющим узкую полосу пропускания (340...380 нм). В этой полосе длин волн ртутная лампа имеет одну интенсивную линию — 365 нм. Интенсивность прочих линий источника при использовании фильтра — менее 5%. Натриевую лампу использовали вместе с фильтром ЖЗС-18 с полосой пропускания 520...620 нм. Натриевая лампа имеет дуплет 589 и 589,6 нм. Интенсивность прочих линий источника со светофильтром — менее 10%. Освещенность (150 лк) контролировали с помощью люксметра с учетом снижения его чувствительности в УФ области. Для сравнения синтезировали гели в темноте (освещенность < 10 лк) при прочих равных условиях. Облучение проводили в течение 10 ч, затем все гели хранили в темноте. Гели одного возраста исследовали методом дифференциального термического анализа (ДТА) на дериватографе Paulik-Paulik-Erdey 3434-C при скорости нагрева печи 10 °С/мин в атмосфере собственных паров. Сорбционные свойства изучали после созревания геля в течение 6 месяцев в статическом режиме в системе "гель—сорбат", используя в качестве сорбата растворы собственной соли (а для оксигидрата циркония — нитрат иттрия); время контакта геля с сорбатом составляло 24 ч.

Олигомерные частицы с одинаковой степенью полимеризации могут значительно отличаться по конфигурации. Логично предположить, что термодинамически невыгодные изомеры будут больше подвержены деструкции, чем выгодные. Расчеты, проведенные нами ранее [10], показывают, что ультрафиолетовое излучение может поглощаться олигомерными частицами как с низкой, так и с высокой степенью полимеризации. Свет видимого диапазона в основном должен поглощаться ОН- и H_2O -группами, которыми богаты частицы с невысокой степенью полимеризации. Следовательно, видимое излучение в большей мере воздействует на небольшие частицы. Возможность для перемещений и структурных перестроек для данных частиц очень высока. В результате образуются полимерные области с высокой полимерной связанностью, доля низкомолекулярных олигомерных частиц в фазе геля уменьшается и снижается его склонность к деструкции.

Изменение условий облучения и низкая скорость гелеобразования (при прочих равных параметрах синтеза) приводит к необычным эффектам, в частности, к окраске оксигидратных гелей, к изменению сорбционных и термолитических свойств. Оксигидраты циркония, полученные при УФ облучении, обладают устойчивой зеленой или сиреневой окраской (в зависимости от дозы облучения), оксигидраты иттрия — розовой, оксигидраты лантана — желтой. Некоторые цветные гели можно посмотреть в работах [11, 12], свободно представленных в сети интернет.

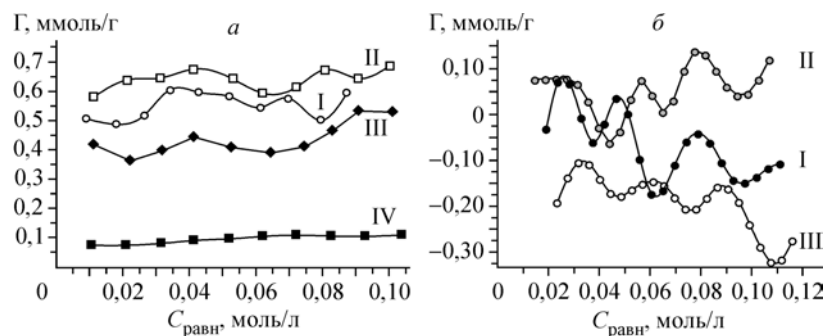


Рис. 3. Изотермы сорбции образцов ионов иттрия в статическом режиме: *a* — оксигидрат циркония, *б* — оксигидрат иттрия; I — облучение видимым светом, II — облучение ультрафиолетовым излучением, III — без облучения, IV — синтез быстрым щелочным гидролизом

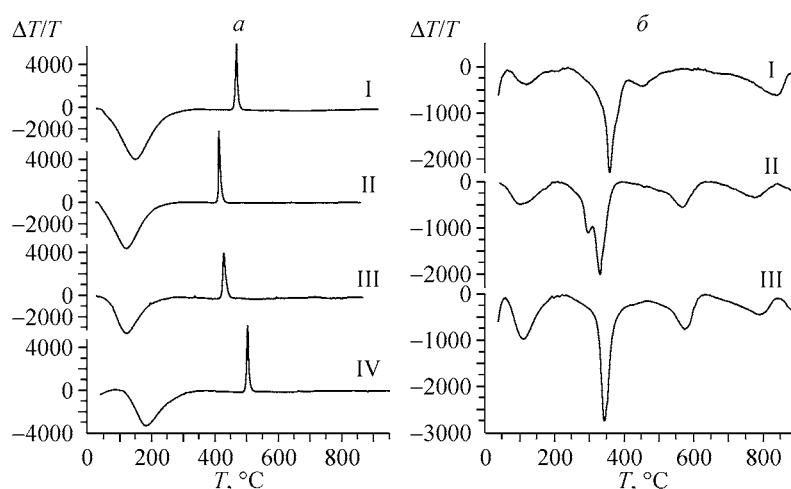


Рис. 4. Кривые ДТА образцов оксигидрата циркония и лантана: *a* — оксигидраты циркония, *б* — оксигидраты лантана; I — облучение видимым светом, II — облучение ультрафиолетовым излучением, III — без облучения, IV — синтез быстрым щелочным гидролизом

В качестве примера изменения свойств при облучении на рис. 3 приведены изотермы сорбции ионов иттрия на оксигидратах циркония и иттрия в статическом режиме, на рис. 4 — кривые ДТА оксигидратов циркония и лантана. Несмотря на значительные отличия как в химических свойствах металлов, так и в строении образованных ими оксигидратных систем, снижение скорости гелеобразования и облучение оказывают сходное влияние на изменение сорбционных и термолитических характеристик образцов. Низкая скорость гелеобразования и облучение приводят к тому, что профиль изотерм сорбции собственных ионов становится волнообразным, что не свойственно данным системам; значительно возрастает сорбционная активность (см. рис. 3, *a*) и снижается разброс сорбционных характеристик [13]. Наибольшая сорбируемость собственных ионов наблюдается в гелях, облученных при синтезе ультрафиолетом (для оксигидратов циркония) или видимым светом (для оксигидратов лантана и иттрия). На термолитических кривых изменяется количество и положение максимумов дегидратации (эндозффекты), изменяются характеристики экзотермических эфффектов.

Сорбционные свойства оксигидратных материалов, как известно [1—3], определяются количеством и доступностью активных центров — концевых OH- и H₂O-групп. Согласно квантовохимическим расчетам, спиралеобразные частицы геля содержат больше доступных сорбционных центров, чем неупорядоченные гелевые агрегаты, так как, во-первых, в упорядоченных спиральных элементах OH- и H₂O-группы находятся преимущественно на поверхности полимерных частиц; во-вторых, вихреобразные структуры обладают высокой пористостью, обеспечивающей доступ сорбата внутрь полимерного фрагмента [14].

Поверхностное расположение концевых ОН-групп в спиралеобразных частицах облегчает их окисление при термолитизе, что приводит к снижению температуры соответствующих максимумов дегидратации. Оловые группы в спиралеобразных частицах находятся внутри полимерных образований, что затрудняет их термодеструкцию и повышает температуру соответствующих эндоэффектов. Экзоэффект, наблюдаемый в оксигидратах циркония, соответствует переходу образца из аморфного в кристаллическое состояние. Чем выше доля упорядоченных областей в геле, тем при меньшей температуре протекает кристаллизация. Таким образом, сопоставляя характер облучения с изменением сорбционных и термолитических свойств, можно предположить, как облучение влияет на соотношение упорядоченных и неупорядоченных частиц в геле. Подробно данный анализ проведен в работах [15, 16]. Сделанные там основные выводы следующие: облучение как ультрафиолетовым излучением, так и видимым светом повышает долю упорядоченных областей, но ультрафиолет увеличивает полимерную связанность частиц геля.

Анализ результатов экспериментальных и квантовохимических исследований позволяет предположить, что одному из локальных энергетических минимумов, к которому стремится оксигидратная система, соответствует спиральная упорядоченность. Различные по строению и степени полимеризации олигомерные частицы формируют аналогичные по морфологии самоподобные спиралеобразные надструктуры. Например, для оксигидрата лантана из пентамеров и гексамеров получены спиралевидные образования с диаметром $\sim 20 \text{ \AA}$ и межвитковым расстоянием $\sim 10 \text{ \AA}$ (по продольной оси спирали). Иерархия самоподобия прослеживается вплоть до макроскопического уровня, поэтому варьирование параметров синтеза приводит к периодическому получению близких по брутто-характеристикам гелей. На рис. 5 показаны графики зависимости кислотного разложения оксигидрата лантана (полученного при медленной скорости гелеобразования) от pH синтеза и количества матрицеобразующего элемента, взятого для синтеза. Варьирование в небольших пределах этих параметров синтеза приводит к повторению профиля кривой кислотного разложения. Эта кажущаяся воспроизводимость обусловлена подобием морфологии структур, сформированных из разных олигомерных частиц.

Спиральная упорядоченность оксигидратных гелей подобна жидкокристаллической, т.е. характеризует способ преимущественного расположения олигомерных частиц без определения конкретных параметров структуры вещества. Результаты моделирования показывают, что звенья макроспирали могут находиться под разными углами относительно друг друга, при этом меняется шаг спирали или порядок расположения ее элементов. Это соответствует неравновесному характеру системы, для которой всегда существует вариант более упорядоченного расположения структурных элементов. Кроме того, такая система, изменяя свое строение, может поглощать энергию извне до некоторого предела (накапливать дозу) без заметного изменения макроскопических свойств. Превышение этого предела ведет к существенным перестройкам структуры, выражающимся в устойчивости к термодеструкции, повышении/понижении сорбционной емкости и пр., что наблюдается экспериментально, например, при облучении гелей ультрафиолетовым излучением (рис. 6). Это позволяет управлять процессами эволюции как на

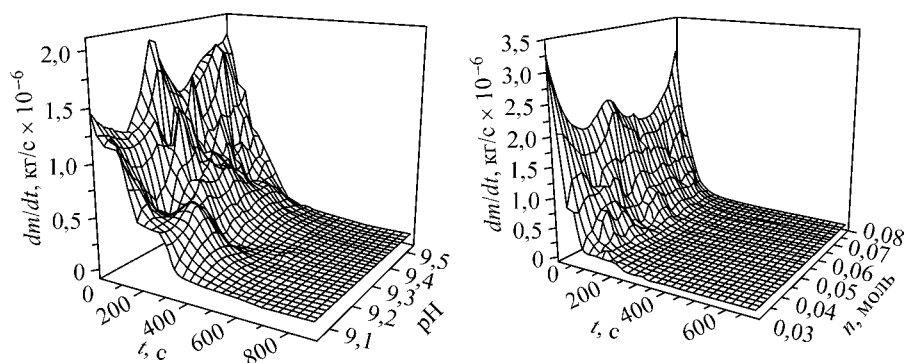
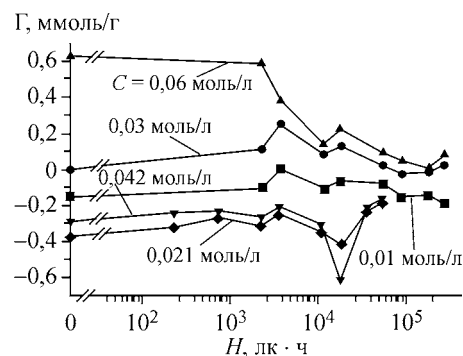


Рис. 5. Изменение кривых кислотного разложения оксигидрата иттрия при варьировании pH синтеза и количества матрицеобразующего элемента n

Рис. 6. Зависимости сорбции ионов иттрия оксигидратом иттрия от дозы облучения для разных исходных концентраций сорбата C



стадии формирования образца, так и при его "старении". Для управления эволюционными процессами достаточно превысить количество энергии, необходимое для структурной перестройки оксигидратного геля.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и правительства Челябинской области (грант № 04-03-96050), а также при поддержке суперкомпьютерной программы СКИФ Союзного Государства России и Белоруссии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Егоров Ю.В. Статика сорбции микрокомпонентов оксигидратами. – М.: Атомиздат, 1975.
2. Печенюк С.И. // Изв. РАН. – 1999. – № 2. – С. 229 – 238.
3. Pechenyuk S.I., Kuz'mich L.P., Matveenko S.I., Kalinkina E.V. // Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects. – 1998. – **144**. – Р. 43 – 48.
4. Глушкова Б.В. Полиморфизм окислов редкоземельных элементов. – Л.: Наука, 1967.
5. Чалый В.П. Гидроокиси металлов. – Киев: Наукова думка, 1972.
6. Sancher C., Livage J. // New J. Chem. – 1990. – **14**, N 6-7. – Р. 513 – 521.
7. Сухарев Ю.И., Авдин В.В., Лымарь А.А. и др. // Журн. структур. химии. – 2006. – **47**, № 1. – С. 146 – 151.
8. Гельперин Н.И., Носов Г.А. Основы техники фракционной кристаллизации. – М.: Химия, 1986.
9. Гришина М.А., Барташевич Е.В., Потемкин В.А., Белик А.В. // Журн. структур. химии. – 2002. – **43**, № 6. – С. 1128 – 1133.
10. Сухарев Ю.И., Лымарь А.А., Авдин В.В. // Изв. Челяб. НЦ УрО РАН, 2001. – № 4. – С. 53 – 57. (http://csc.ac.ru/news/2001_4/2001_4_10_3.pdf).
11. Сухарев Ю.И., Авдин В.В., Крупнова Т.Г., Кузнецова В.А. // Там же. – 2000. – № 2. – С. 67 – 71. (http://csc.ac.ru/news/2000_2/2000_2_9_3.pdf).
12. Авдин В.В., Сухарев Ю.И., Мосунова Т.В., Никитин Е.А. // Там же. – 2003. – № 2. – С. 68 – 73. (http://csc.ac.ru/news/2003_2/2003_2_10_3.zip).
13. Авдин В.В., Сухарев Ю.И., Батист А.В. // Там же. – 2006. – № 1. – С. 50 – 55. (<http://csc.ac.ru/ej/file/1844>).
14. Лымарь А.А. Квантовохимическое моделирование процессов формообразования оксигидратов циркония: Дис. ... канд. хим. наук. – Челябинск: ЮУрГУ, 2003.
15. Авдин В.В., Батист А.В., Лымарь А.А. // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2006. – Т. 6. – Ч. 3. – С. 1104 – 1109.
16. Авдин В.В., Батист А.В. // Там же. – Ч. 3. – С. 1157 – 1162.