

## Реферат работы

Студентки 213 группы Химического факультета МГУ им. М.В.Ломоносова  
Чувашовой Ирины Геннадьевны

### «Синтез и исследование микроморфологии монодисперсных порошков гидроксокарбоната иттрия с частицами сферической формы»

Научный руководитель: с.н.с., к.х.н. Ванецев А.С.

#### 1. Введение.

Разработка новых перспективных методов синтеза монодисперсных коллоидных частиц является одной из важнейших ступеней на пути к получению ряда различных продуктов промышленного типа, таких как чернила, краски, косметика, продукты питания, покрытия, разнообразные смазки, бумажные изделия. Важнейшим приложением монодисперсных коллоидных частиц является создание люминофорных покрытий и высокоэффективных источников света. Синтез порошков люминофоров с высокой степенью монодисперсности привлекает внимание ученых не только с фундаментальной, но с прикладной точки зрения, поскольку является перспективным путем создания таких высокотехнологичных устройств как плазменные панели, дисплеи с автоэлектронной эмиссией, высокоэффективные источники света будущего поколения, термолюминесцентные дозиметры.

В настоящее время было создано большое число различных люминесцентных материалов в попытках удовлетворить всем требованиям, однако, одним из наиболее изучаемых и перспективных на данный момент является порошок оксида иттрия, активированный ионами РЗЭ (например,  $Y_2O_3:Eu$ ). Исследователи ведут разработки для получения частиц с контролируемым размером экономичным и эффективным методом. Также проводятся эксперименты по повышению квантового выхода люминесценции и изменения положения и ширины полос испускания и поглощения. При этом используются такие подходы как золь-гель синтез, термическое разложение аэрозолей, СВС, синтез в солевых матрицах, синтез в микроэмульсиях и т.д. Следует отметить, что перечисленные методы включают использование дорогостоящих реагентов и оборудования, что препятствует их практическому применению. Кроме того, использование таких методов не всегда приводит к получению химически и морфологически однородного конечного материала.

В связи с этим важнейшей задачей химического материаловедения является разработка новых методов синтеза, позволяющих контролировать микроморфологию получаемых порошкообразных материалов, поскольку именно микроморфология во многом определяет функциональные характеристики. Одной из перспективных методик синтеза монодисперсных порошков различных оксидов РЗЭ, включая люминесцентные материалы и композиты, является высокотемпературный микроволновой гидролиз водных растворов нитратов соответствующих металлов в присутствии мочевины. Данный метод позволяет получать порошки, характеризующиеся весьма высокой степенью морфологической однородности. Следует, однако, отметить, что в настоящее время использование данной методики весьма ограничено тем, что практически нет исследований, посвященных изучению влияния параметров синтеза на микроморфологические параметры формирующихся порошков.

В связи с этим целью настоящей работы является исследование влияния параметров синтеза, включая рН раствора и мольное соотношение реагентов, на микро- и мезоструктуру монодисперсных порошков  $Y(OH)CO_3 \cdot xH_2O$ , характеризующиеся частицами сферической формы.

Работа выполнена в лаборатории Химической синергетики Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН (зав. лаб., академик РАН Ю.Д. Третьяков).

## 2. Литературный обзор.

### 2.1. Условия формирования монодисперсных коллоидных частиц. Модель ЛаМера

Коллоидные частицы (т.е. компоненты коллоидных систем с характерным размером в диапазоне от 1 нм до 1 мм) уже давно используются в промышленности при производстве продуктов питания, лакокрасочных изделий, покрытий, бумажных изделий, косметики, а также разнообразных смазок и реологических жидкостей. Естественным образом широкий спектр промышленных и хозяйственных применений коллоидных частиц стимулирует научные работы, связанные с исследованиями коллоидных систем с использованием подходов естественных наук, в особенности физики, химии, материаловедения и биологии. Яркими примерами коллоидных систем, привлекающих особый интерес исследователей, являются полупроводниковые нанокристаллы, наночастицы  $\text{SiO}_2$ , аэрозоли, а также пены в материаловедении; макромолекулы (в том числе дендримеры), растворы ПАВ, золи металлов и полимеров в химии, а также белки, вирусы, бактерии и клеточные системы в биологии.

На рисунке 1 представлен частичный перечень этих коллоидных систем и соответствующая им шкала размеров.

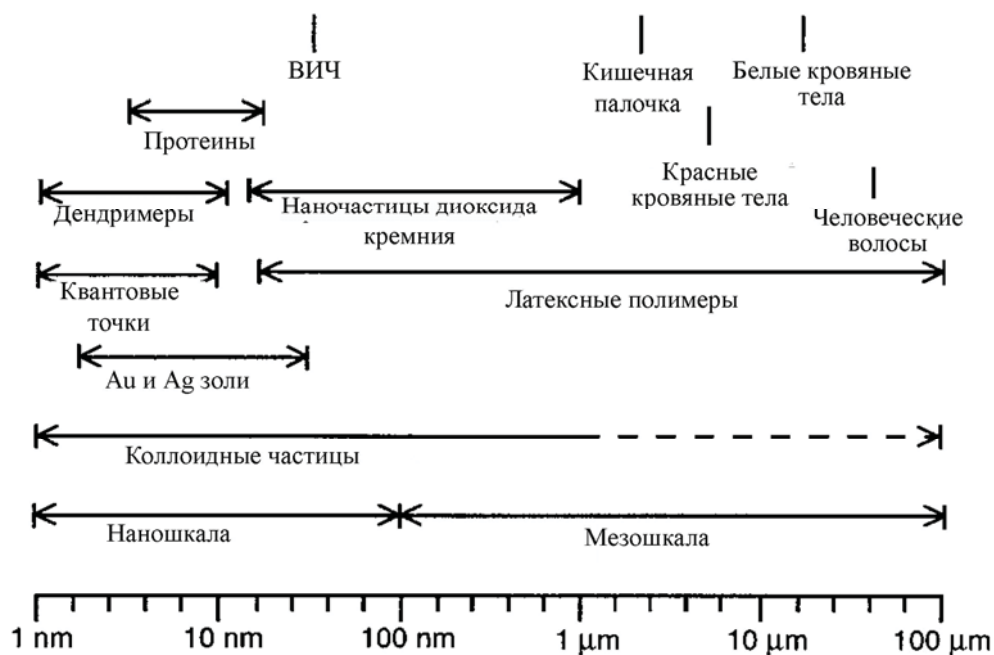


Рис. 1. Примеры коллоидных систем с указанием характерных размеров частиц дисперсной фазы.

Среди большого многообразия коллоидных систем особый интерес представляют те из них, в которых дисперсная фаза состоит из частиц с очень узким распределением по размерам, которые зачастую именуются монодисперсными коллоидными системами. В большинстве случаев монодисперсными считаются системы коллоидных частиц с

дисперсией размеров не превышающей 15-20%. Главным преимуществом монодисперсных коллоидных систем является однородность физико-химических свойств по всему объему образца, которая позволяет непосредственно сопоставлять свойства всего ансамбля со свойствами индивидуальной частицы и решать разнообразные фундаментальные проблемы физики и химии твердого тела, используя подобные порошки в качестве модельных объектов [1]. Монодисперсные коллоидные системы находят широкое применение при создании 1D, 2D и 3D фотонных кристаллов, а также упорядоченных массивов люминесцентных и магнитных наночастиц.[2].

В последнее время были сделаны значительные открытия в области синтеза и исследования систем монодисперсных частиц, как в виде порошков, так и в виде коллоидных растворов. Одной из первых работ в данном направлении является [3], в которой описывается приготовление монодисперсного галида серебра медленным перемешиванием реагентов. В этот же период были разработаны методики синтеза широкого круга оксидных и гидроксидных порошкообразных материалов, однородных по микроморфологии, с использованием гомогенного гидролиза водных и неводных растворов солей соответствующих металлов [4].

В работе [11] были синтезированы монодисперсные сферические частицы гидроксида хрома ( $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ) путем гидролиза солей хрома в кислой среде. В дальнейшем, аналогичным образом в гомогенных системах были синтезированы гидроксид алюминия ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ , сферические частицы), бемит ( $\alpha\text{-AlOOH}$ , кристаллические агрегаты), гематит ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , частицы с контролируемой формой), сульфат железа ( $\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , кубические и сферические частицы), рутил ( $\text{TiO}_2$ , сферические частицы), основной сульфат тория ( $\text{Th}(\text{OH})_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , сферические частицы), гидроксид галлия ( $\text{GaOOH}$ , сферические частицы и стержни), диоксид марганца ( $\delta\text{-MnO}_2$ ) и диоксид циркония ( $\text{ZrO}_2$ , сферические частицы).

Большинство данных материалов были синтезированы при помощи нагревания разбавленных растворов ( $10^{-4}$  -  $10^{-2}\text{M}$ ) солей металлов от 50 до  $150^\circ\text{C}$  при низком значении pH (1.0 - 4.0) в течение весьма продолжительного времени (от десятков часов до нескольких дней). В данном методе синтеза агрегация частиц предотвращается главным образом за счет двойного электрического слоя. Подобные реакции протекают, как правило, с низкой скоростью. Таким образом, абсолютное стандартное отклонение гранулометрического состава остается приблизительно постоянным на все протяжении процесса роста частиц, несмотря на то, что относительное стандартное отклонение по сравнению со средним радиусом частицы уменьшается. Низкое значение pH,

используемое в этих процессах, очень важно для того, чтобы сохранить относительно низкое пересыщение по гидроксид-ионам.

В связи с многочисленными попытками получения коллоидных растворов монодисперсных частиц, стала очевидной необходимость детального исследования механизма их формирования и условий, соблюдение которых необходимо для синтеза коллоидных систем, состоящих из монодисперсных частиц. Пионерской в этой области стала работа [5], в которой был предложен первый механизм формирования ансамбля монодисперсных коллоидных частиц в гомогенной жидкой среде (модель ЛаМера). Данная модель исходит из следующих основных предпосылок:

1) Зародышеобразование является гомогенным, причем формирование зародышей происходит за счет выделения «мономера» без участия второй фазы (осадитель, комплексон и т.п.)

2) Рост формирующихся зародышей происходит только за счет питающей среды. Агрегация и срастание зародышей не рассматривается.

В силу указанных ограничений модель ЛаМера необходимым образом оказывается чисто качественной, но, тем не менее, позволяет в первом приближении оценить влияние параметров синтеза на процессы образования частиц и сформулировать основные условия, необходимые для формирования ансамбля монодисперсных частиц.

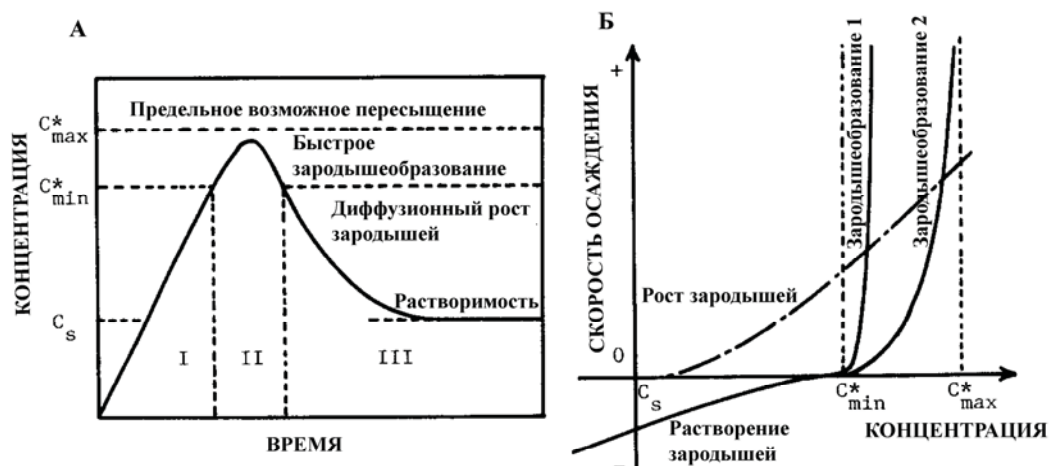
Рассмотрим вкратце эти условия:

#### 1. Разделение процессов зародышеобразования и роста (агрегации) зародышей.

На рис. 2А представлена так называемая диаграмма ЛаМера. На первой стадии увеличивается концентрация растворенного вещества (мономеров) как, например, при медленном разложении инертного соединения, образующего мономеры. В таком состоянии осадок не выпадает. Когда концентрация растворенного вещества  $C$  достигает значения  $C^*_{\min}$ , начинается процесс зародышеобразования (стадия II). На этой стадии  $C$  какое-то время еще увеличивается, а затем уменьшается в результате расходования растворенного вещества на интенсивное зародышеобразование. Когда  $C$  снова достигает значения  $C^*_{\min}$ , завершается процесс зародышеобразования. На последнем этапе процесса, до тех пор, пока концентрация растворенного вещества не понизится до значения растворимости, близкого к  $C_s$ , происходит рост и агрегация сформированных зародышей (стадия III).

Если скорость зародышеобразования недостаточно высока, и таким образом, значение концентрации вещества  $C$  сохраняется между  $C^*_{\min}$  и  $C^*_{\max}$ , одновременно с процессом зародышеобразования происходит заметный рост частиц и агрегация зародышей. В таком случае невозможно формирование ансамбля монодисперсных частиц. Таким образом,

определенное разделение стадий зародышеобразования и роста – первое и необходимое условие для формирования одинаковых частиц.



**Рис. 2. Диаграмма ЛаМера и зависимость скорости процессов зародышеобразования и роста зародышей от степени пересыщения.**

На рис 2Б представлен график зависимости скорости осаждения от концентрации вещества. Если скорость зародышеобразования увеличивается достаточно резко (Зародышеобразование 1), непосредственно после того, как  $C$  превышает  $C^*_{min}$ , и зависимость скорости роста от степени пересыщения достаточно полого, необходимое условие будет идеально выполняться. Не приходится говорить, что самой идеальной ситуацией будет сочетание сильной зависимости скорости зародышеобразования при пересыщении и низкой скорости роста. Вот почему скорости роста монодисперсных частиц обычно низки.

Одним из альтернативных методов разделения стадий роста и зародышеобразования является введение в систему центров кристаллизации, например, в работе [6] для синтеза золотых коллоидов в раствор мономера при относительно низком пересыщении ниже  $C^*_{min}$  вводили затравочные кристаллы Au.

По мнению [1], аналогичного эффекта можно добиться путем понижения pH при гидролизе ионов металлов, разбавления растворителем, добавления комплексообразующего агента или быстрой смены температуры непосредственно после ограниченного зародышеобразования.

## 2. Предотвращение агрегации.

При контакте первичных частиц за счет контактной рекристаллизации возможно необратимое формирование агрегатов. В этом случае агрегация происходит с участием молекул растворителя выступающих в роли «катализатора» агрегации. Как правило, для приготовления монодисперсных частиц необходимо предотвращение агрегации. В

качестве способов предотвращения агрегации в экспериментальных работах часто предлагается следующее:

#### 2) Использование двойного электрического слоя

Наиболее распространенным приемом предотвращения агломерации осаждаемых частиц является создание на их поверхности двойного электрического слоя. В связи с этим, осаждение из гомогенного раствора, как правило, выполняется в области рН, далекой от точки нулевого заряда, и при низкой ионной силе.

#### 3) Использование гелей.

Если вслед за осаждением гелеобразного прекурсора следует зародышеобразование конечного продукта, можно ожидать, что все зародыши окажутся изолированными в сетке геля, и таким образом, агрегация будет подавлена.

#### 4) Использование реагентов, препятствующих агрегации.

Одним из наиболее эффективных способов стабилизации коллоидных частиц является использование реагентов, препятствующих агрегации, таких как полимеры, ПАВ и комплексные соединения, адсорбирующие на частицах. При этом стабилизация происходит главным образом за счет силы отталкивания, возникающей благодаря кулоновскому взаимодействию, капиллярным эффектам и пространственному разделению коллоидных частиц.[7]

### 3. Постоянная низкая скорость образования мономеров.

Чтобы согласовать два противоположных условия: малого пересыщения и непрерывного выделения мономеров (для повышения выхода продукта), в отдельных случаях в системе искусственно создают запасы мономеров. Например, комплексообразователи, такие как лимонная кислота, ЭДТА, триэтаноламин, связывают практически любые катионы металлов. Таким образом, если подобные комплексы металлов использовать в качестве источника «мономеров», то можно одновременно снизить ионную силу раствора и избежать высоких степеней пересыщения без уменьшения выхода продукта.

#### 4. Контроль формы.

Важным аспектом синтеза монодисперсных порошков является контроль формы частиц, поскольку зачастую именно форма частиц определяет их функциональные характеристики, включая за каталитическую активность, оптические и магнитные свойства и т.д. В связи с коагуляционным давлением внутреннюю структуру монодисперсной частицы можно представить как плотное ядро (которое в некоторых случаях претерпевает кристаллизацию) [2] и диффузная аморфная оболочка, плотность которой может понижаться по мере приближения к края частицы. Толщина оболочки

может колебаться от почти нулевой до полного радиуса и зависит от природы частиц и условий синтеза [1].

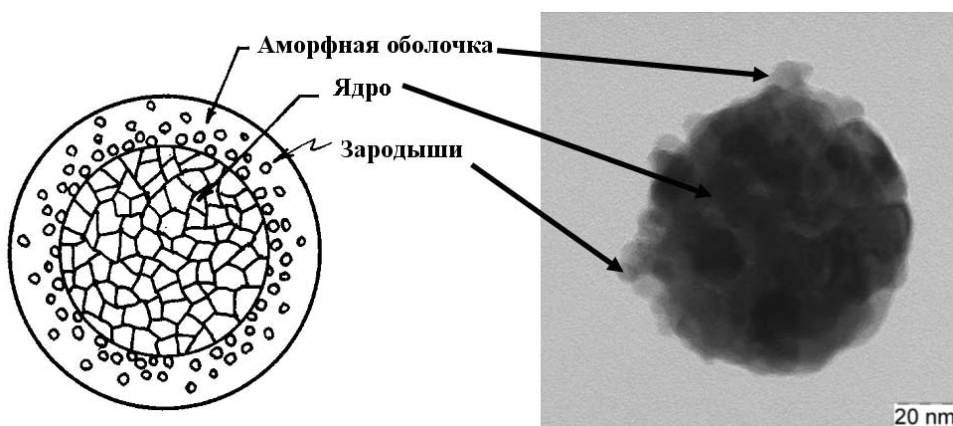


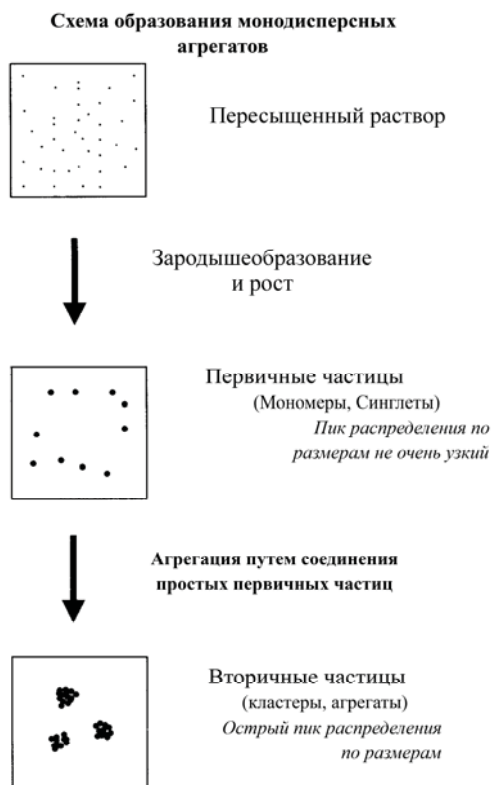
Рис. 3. Схема структуры сферического агрегата.

## 2.2. Двухстадийная агрегация. Модель Матиевича

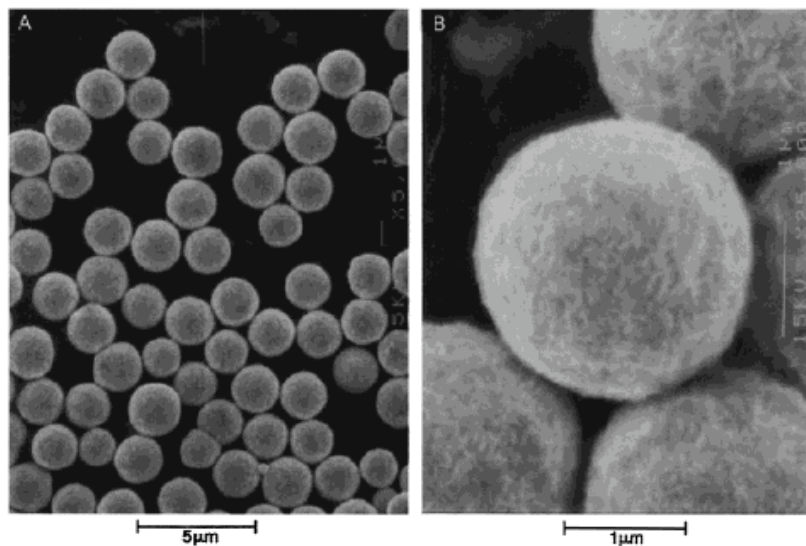
За последние десятилетия накоплен огромный материал, демонстрирующий, что образование монодисперсных коллоидных веществ проходит по более сложному механизму, чем принятый ранее модель быстрой нуклеации и роста зародышей за счет питающей среды. С помощью рентгенографии, электронной микроскопии, рентгеновского рассеивания и других методов исследования было доказано, что многие сферические частицы, полученные осаждением из растворов, характеризуются поликристаллической структурой, например, сульфиды цинка [9], кадмия [10] и т.д. Более того, эксперименты показали, что полученные кристаллические частицы имеют такой же диаметр, что и первичные частицы, образованные в растворе.

В соответствии с более сложной моделью, предложенной Э. Матиевичем и др. в работе [8], механизм формирования ансамбля монодисперсных частиц включает в себя две стадии (рис. 4). Первичные частицы образуются в пересыщенном растворе, растут за счет питающей среды, а затем претерпевают агрегацию, приводящую к формированию более крупных частиц, называемых вторичными агрегатами. Первая стадия сильно зависит от значения поверхностного натяжения жидкости и степени пересыщения раствора, тогда как вторая стадия определяется в основном двойным электрическим слоем на поверхности первичных зародышей и количеством этих зародышей. В работе [8] было проведено количественное моделирование процесса агрегации и показано, что только введение замедляющего фактора при образовании димеров позволяет смоделировать распределение по размерам, с разумной точностью коррелирующее с данными эксперимента. Для проверки разработанной модели на экспериментальной системе в работе [8] был проведен синтез коллоидных частиц золота (рис. 5).





**Рис.4.** Двухстадийный процесс формирования ансамбля монодисперсных частиц.



**Рис. 5.** Микрофотографии РЭМ вторичных частиц, образованных быстрым добавлением 100 мл водного раствора  $\text{HAuCl}_4$  (0,5 М) к 400 мл водного раствора аскорбиновой кислоты (0,5 М) при комнатной температуре.

Главное достижение работы [8] заключалось в полуколичественном описании процесса образования вторичных агрегатов. На простейших моделях в работе было

получено уравнение, содержащее только один параметр - поверхностное напряжение, которое можно определить экспериментально.

В соответствии с моделью, в начальный момент концентрация раствора  $c(t)$  больше равновесной концентрации  $c_0$  и стремиться к ее значению с течением времени. Тогда скорость образования критического зародыша можно записать как:

$$\rho(t) = 4\pi a n_c^{1/3} \mathcal{D} c^2 e^{-\Delta G_c/kT}, \quad (1)$$

где  $a$  – эффективный радиус зародыша,  $D$  – коэффициент диффузии, а  $n$  – число «мономеров» в одном зародыше.

Для зародышей размером меньшим  $n_c$  «мономеры» осаждаются и растворяются в питающей среде со скоростью, достаточной для того, чтобы распределение по размерам можно было считать равновесным. Так, выражение  $c e^{-\Delta G_c/kT}$  подразумевает, что зародыши, с размерами близкими к  $n_c$ , термодинамически разделимы благодаря фактору Больцмана. Для зародышей с размерами большими  $n_c$ , считается, что динамический фактор действует необратимо, т.е. данный зародыш уже не может раствориться в питающей среде. Предполагается, что у кластеров из  $n$ -растворенных частиц радиус  $an^{1/3}$ , что определяет эффективный радиус растворенных частиц  $a$ . Выражение  $4\pi a n_c^{1/3} \mathcal{D} c$  относится к скорости роста по Смолуховскому.

В соответствии с предложенной в работе моделью вторым происходящим в системе процессом является агрегация сформировавшихся зародышей. Считается, что агрегаты сферической формы обладают плотностью, близкой к монокристаллу. Размер агрегата будет определяться числом первичных частиц, агрегирующих в одну вторичный агрегат ( $s=1, 2\dots n$ ). Зародыши могут как присоединятся к растущим агрегатам, так и отсоединяться от них. Очевидно, что коэффициент диффузии зародыша заметно выше, чем у агрегата, состоящего из большого числа зародышей, поэтому процесс поглощения зародышей доминирует не только над процессом роста агрегата за счет питающей среды, но и над процессом роста за счет слипания агрегатов друг с другом:

$$\frac{dN_s}{dt} = K_{s-1} N_1 N_{s-1} - K_s N_1 N_s \quad (s \geq 3). \quad (2)$$

Здесь  $N_s(t)$  – удельное количество вторичных частиц, состоящих из  $s$  первичных частиц;  $K_s$  – константа скорости присоединения.

Из уравнения Смолуховского получаем:

$$K_s = 4\pi(R_1 + R_s)(D_1 + D_s) \quad (3)$$

где  $R_s$  – радиус частиц, состоящих из  $s$  первичных частиц, такой что  $R_s = 1.2rs^{1/3}$ ,  $D_s$  – коэффициент диффузии вторичных частиц размера  $s$ ,  $D_s = D_1s^{-1/3}$ .

Это выражение можно упростить, пренебрегая размером единичного зародыша и скоростью диффузии крупного агрегата:

$$K_s = 4\pi R_s D_1. \quad (4)$$

Можно отметить, что в обоих случаях радиусы агрегатов пропорциональны радиусу зародыша ( $r$ ). Константы диффузии обратно пропорциональны  $r$  благодаря отношению Стокса-Эйнштейна.

Следует отметить, что несмотря на полуколичественный характер предложенных моделей, в связи со сложностью экспериментального контроля используемых в них параметров на основе данных моделей практически невозможно разработать методики синтеза монодисперсных порошков конкретных соединений. В связи с этим большой фундаментальный и прикладной интерес имеют работы, посвященные выявлению корреляций между контролируруемыми экспериментатором условиями синтеза и микро- и мезоструктурой порошков, формирующихся в данных заданных условиях.

### **3. Экспериментальная часть.**

#### **3.1. Синтез монодисперсных порошков $Y(OH)CO_3 \cdot xH_2O$**

В качестве исходных использовали следующие реагенты:  $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  (ч.д.а.),  $(NH_2)_2CO$  (ч.), NaOH (х.ч.),  $H_2SO_4$  (х.ч.).

Для исследования влияния параметров синтеза на микро- и мезоструктуру монодисперсных порошков  $Y(OH)CO_3 \cdot xH_2O$  было проведено две серии экспериментов:

1. Для исследования влияния pH в водные растворы  $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  (0,03M) добавляли мочевины в мольном соотношении 1:2 доводили полученный раствор (pH = 5.6) до pH = 3, 4, 5, 6, 7, добавлением из бюретки 0.01M раствора, соответственно,  $H_2SO_4$  или NaOH. pH раствора контролировали с использованием pH-метра Crison GLP 22+ (погрешность измерений  $\pm 0.02$ ).
2. Для исследования влияния мольного соотношения «нитрат иттрия:мочевина» в водные растворы  $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  (0,03M) добавляли мочевины в мольном соотношении 1:1; 1:5; 1:10; 1:15 без изменения pH.

В каждой серии полученные растворы (500 мл) нагревали в инверторной микроволновой печи Panasonic (выходная мощность 150 Вт, частота излучения 2,45 ГГц) до кипения и выдерживали при кипении в течение 3 часов.

Полученные осадки центрифугировали (8000 об/мин), многократно промывали дистиллированной водой, высушивали при 80°C в сушильном шкафу в течение 5 часов, а затем удаляли адсорбированную воду прокаливанием в муфельной печи при 200°C в течение 10 часов.

#### **3.2. Физико-химические методы исследования синтезированных образцов.**

##### **3.2.1. Метод низкотемпературной адсорбции азота.**

Измерения удельной площади поверхности порошков  $Y(OH)CO_3 \cdot H_2O$  проводили методом низкотемпературной адсорбции азота с использованием анализатора АТХ-06 (Россия). В качестве газа-носителя использовали гелий марки А. Перед измерениями образцы дегазировали при 150°C на воздухе в течение 30 минут. Парциальное давление азота определяли с использованием катарометра, температуру которого поддерживали равной 45.00°C. Перед измерениями проводили калибровку прибора для повышения точности определения давления. На основании полученных данных рассчитывали величину удельной поверхности образцов с использованием модели Брюнауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) по 8 точкам.

### 3.2.2. Метод малоуглового рассеяния нейтронов.

Измерения МУРН были проведены на установке малоуглового рассеяния нейтронов SANS-1 (реактор FRG1, GKSS Research Centre, Geesthacht, Germany), работающей в геометрии, близкой к точечной. Длина волны нейтронов  $\lambda = 8.19 \text{ \AA}$ ,  $\Delta\lambda/\lambda = 10\%$ . Измерения проводили на четырех дистанциях образец-детектор ( $SD = 0.7, 1.8, 4.5$  и  $9 \text{ м}$ ), что позволяло измерять интенсивность рассеяния нейтронов в диапазоне переданных импульсов  $4.5 \cdot 10^{-3} < q < 2.5 \cdot 10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$ . Рассеянные нейтроны регистрировали двумерным позиционно-чувствительным  $^3\text{He}$  детектором.

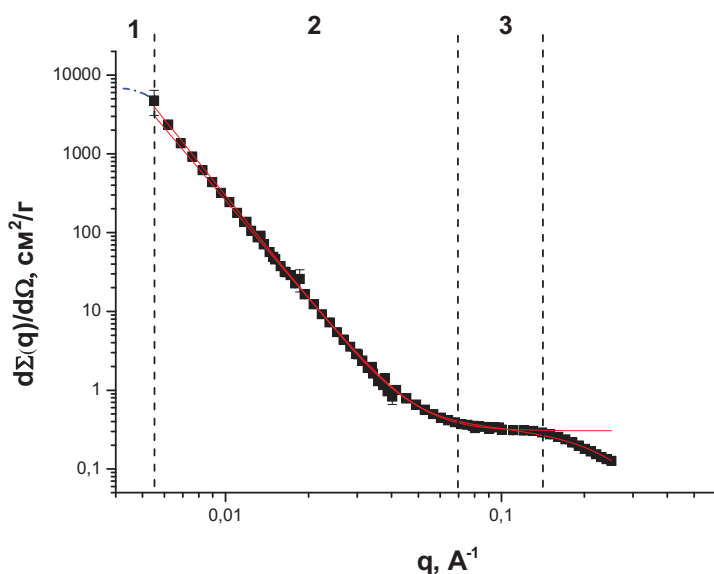


Рис. 6. Характерный вид кривой МУРН.

На рис. 6 представлена характерная кривая МУРН в координатах сечение рассеяния ( $d\Sigma(q)/d\Omega$ ) от переданного импульса ( $q$ ). На данной кривой в первом приближении можно выделить три основных участка. Участок (1) – малые значения переданного импульса, –соответствует рассеянию от крупных частиц. Среди исследованных образцов в рабочий диапазон установки SANS-1, на которой проводились измерения, попали только частицы образца, синтезированного при  $\text{pH} = 3$ . Участок (2) соответствует рассеянию поверхности крупных частиц. Угол наклона ( $n$ ) кривой МУРН на данном участке соответствует размерности поверхности частиц по формуле  $D_s = 6-n$ . Участок (3) соответствует рассеянию от первичных зародышей.

Обработку данных МУРН проводили с использованием следующей аппроксимационной модели:

$$\frac{d\Sigma(q)}{d\Omega} = \frac{A_1}{q^n} + A_2 \cdot \exp\left(-\frac{q^2 r_g^2}{3}\right) + I_{inc} \quad (5)$$

где  $r_g$  – радиус гирации,  $n$  – угол наклона кривой на участке (2),  $A_1$  и  $A_2$  – свободные параметры, а параметр  $I_{inc}$  – не зависящая от  $q$  константа, обусловленная некогерентным рассеянием на атомах водорода, входящих в состав образцов в виде химически связанной воды.

### 3.2.3. Измерения параметров распределения частиц по размерам методом статического рассеяния лазерного излучения.

Анализ распределения частиц по размерам проводили по методике статического рассеяния лазерного излучения с использованием установки FRITSCH ANALYSETTE 22 MicroTec plus (Германия) с двумя лазерами и системой диспергирования в жидкой среде. Продолжительность диспергирования составляла 1 минуту на максимальной мощности ультразвукового воздействия. Измерение проводили в воде, анализ данных проводился в модели Ми (с учетом коэффициента преломления). Значение коэффициента преломления  $n$  брали равным 1.90 (безводный гидрокарбонат алюминия). Для обсчета данных дифракции закладывали тип распределения "narrow" (высокой монодисперсности).

На рис. 7 приведена характерная кривая распределения частиц по размерам по данным лазерного светорассеяния. Для расчета среднего размера частиц и ширины распределения частиц по размерам использовали аппроксимацию экспериментального массива данных с использованием функции Гаусса. Вторую функцию Гаусса (см. рис. 7) использовали для вычитания вклада парных агрегатов в распределение частиц по размерам.

При сравнении данных по средним размерам частиц, полученным по результатам лазерного светорассеяния и РЭМ для одних и тех же образцов, было установлено, что для всех исследованных образцов средний размер частиц, определенный по методу лазерного светорассеяния, больше такового по данным РЭМ в 1.4 раза. Данный эффект по всей видимости связан с различием в коэффициентах преломления безводного гидрокарбоната алюминия, взятого за основу, и экспериментальных образцов, коэффициент преломления которых неизвестен. В связи с этим при расчете средних размеров по методу лазерного светорассеяния в работе была введена соответствующая поправка.

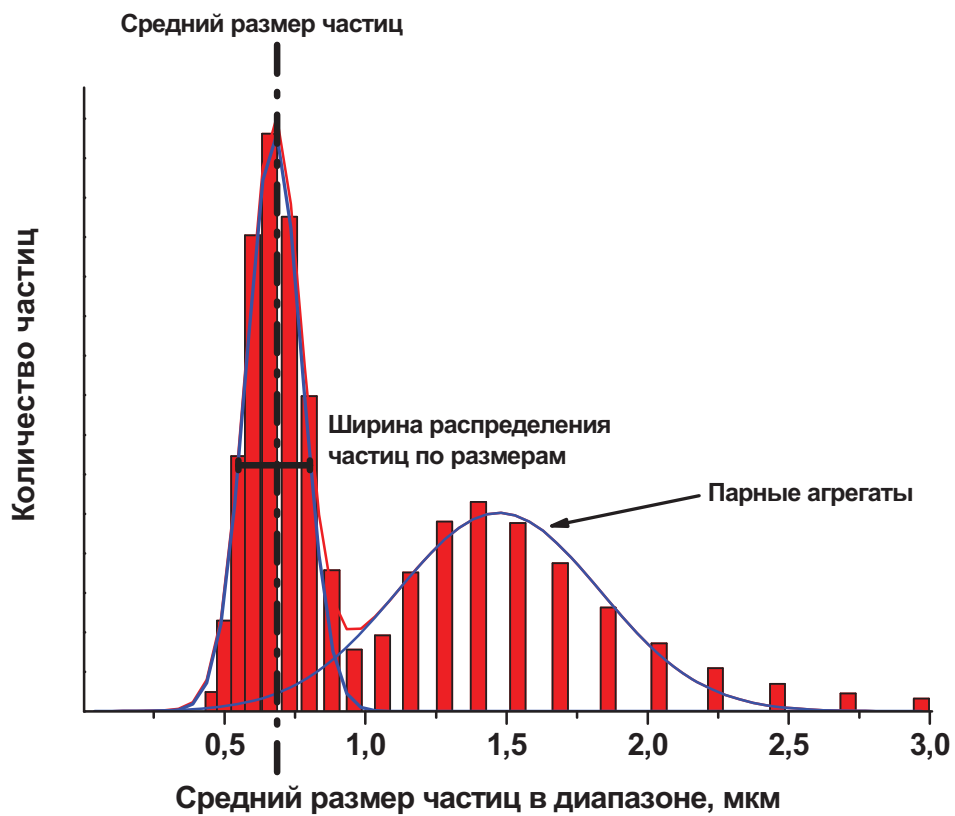


Рис. 7. Характерный вид распределения частиц по размерам.

#### 3.2.4. Растровая электронная микроскопия

Для анализа микроморфологии полученных порошков оксида иттрия методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) использовали электронный микроскоп Leo Supra 50 VP (диапазон увеличений  $\times 5000 - \times 200000$ ) при ускоряющем напряжении 1-10 кВ.

## 4. Обсуждение результатов

В связи с тем, что ранее [12] в нашей лаборатории было проведено детальное исследование состава осадка, формирующегося в ходе высокотемпературного микроволнового гидролиза нитрата иттрия в присутствии мочевины в различных условиях, в настоящей работе не проводили анализа фазового состава получаемых порошков, подразумевая, что все полученные образцы отвечают составу  $Y(OH)CO_3 \cdot xH_2O$  ( $x = 1.7-1.9$ ).

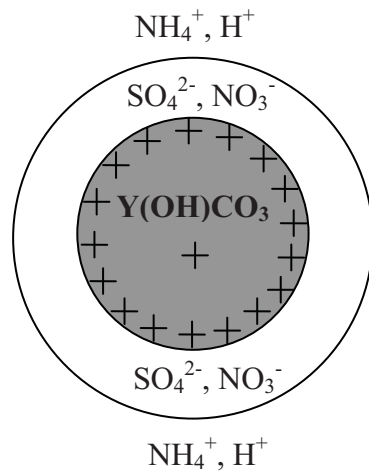
### 4.1. Влияние pH раствора

Хорошо известно, что ключевую роль в процессах агрегации играет заряд поверхности частицы и определяемые им параметры двойного электрического слоя. Ранее нами было показано [12], что pH, соответствующий точке нулевого заряда для осадков гидрокарбоната иттрия, получаемых методом высокотемпературного гидролиза из разбавленных растворов в присутствии мочевины, составляет  $6.3 \pm 0.2$ . При этом pH исходных растворов в выбранном нами диапазоне концентраций и соотношений «нитрат иттрия:мочевина» составлял 5.4-5.7, то есть лежал ниже точки нулевого заряда. В связи с этим было решено провести серию экспериментов по осаждению осадков гидрокарбонатов из растворов с различным исходным pH в диапазоне от 3 до 7. Выбранный диапазон определялся тем, что при pH ниже 3 осаждения гидрокарбоната не происходило, а при pH выше 7.2 осаждение происходило до начала процесса высокотемпературного гидролиза. Выбор серной кислоты связан с тем, что при нагревании растворов, содержащих азотную кислоту, происходит ее интенсивное испарение, что приводит к повышению pH реакционной смеси в ходе синтеза.

На рис. 8 схематически представлен состав двойного электрического слоя ниже (А) и выше (Б) точки нулевого заряда. Можно предположить, что в последнем случае, благодаря меньшему размеру катионов, формирующих ближний к частице слой, плотность этого слоя, а соответственно и его эффективный заряд, будут выше, чем в случае А. В связи с этим силы отталкивания между частицами, осаждаемыми выше изоэлектрической точки будут больше, чем между частицами, осаждаемыми ниже изоэлектрической точки, и агрегация будет затруднена.



А



Б

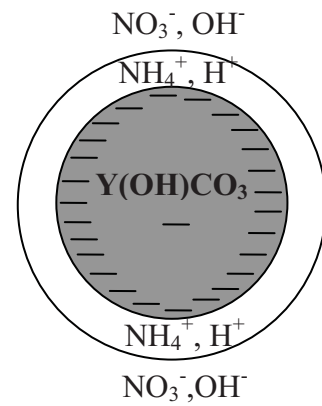
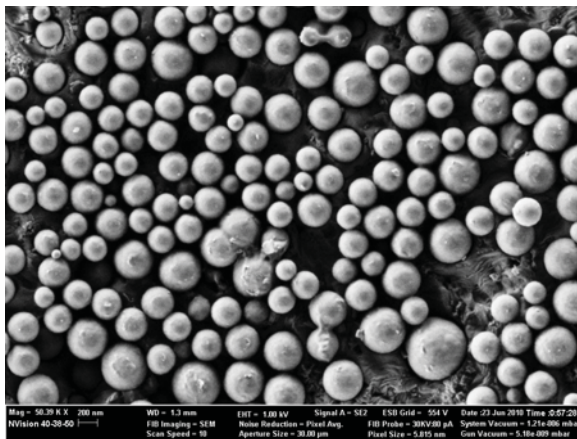


Рис. 8. Схематическое изображение двойного электрического слоя на частице  $\text{Y(OH)CO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ниже (А) и выше (Б) точки нулевого заряда.

На рис. 9 и 10 представлены, соответственно, микрофотографии образцов, осажденных при  $\text{pH} = 3$  и  $\text{pH} = 7$ , и зависимости средних размеров частиц и ширины распределения по размерам по данным лазерного светорассеяния.

А



Б

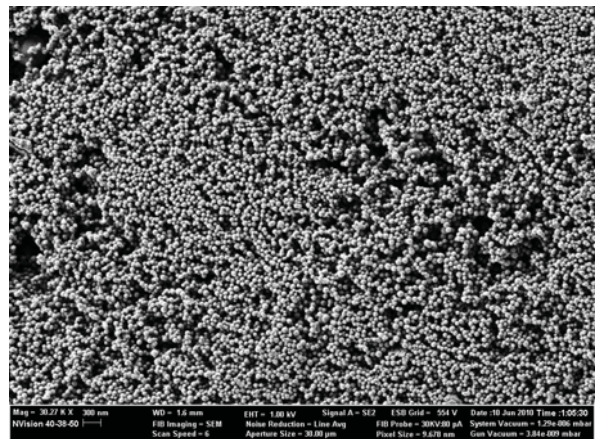
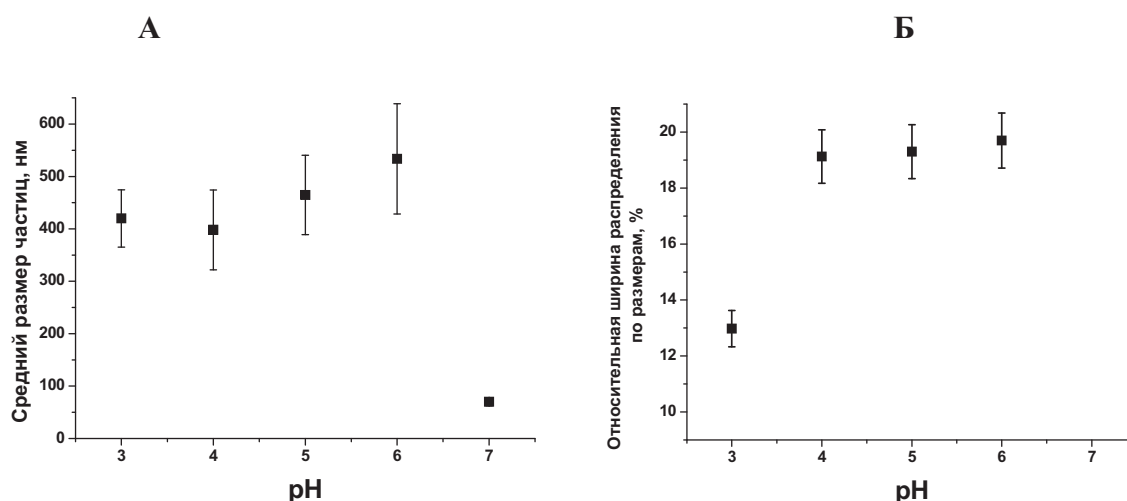


Рис. 9. Микрофотография образца, осажденного при (А)  $\text{pH}=3$  и (Б)  $\text{pH} = 7$ .



**Рис. 10. Зависимость (А) среднего размера и (Б) ширины распределения по размерам частиц для образцов, синтезированных из растворов с различным рН**

Как видно из представленных результатов, по мере удаления от изоэлектрической точки средний размер частиц закономерно уменьшается в связи с тем, что растет эффективный заряд поверхности частиц и, соответственно, плотность и эффективный заряд двойного электрического слоя. Это приводит к увеличению сил отталкивания между формирующимися зародышами и препятствует их агрегации. Однако, следует отметить, что по мере удаления от изоэлектрической точки в сторону низких рН значения среднего размера формирующихся агрегатов уменьшается достаточно плавно, тогда как при повышении рН происходит резкое падение среднего размера частиц почти на порядок. Этот результат по всей видимости связан именно с изменением заряда поверхности и резким сжатием двойного электрического слоя. Если обратиться к данным об изменении ширины распределения по размерам (рис 10Б), то хорошо видно, что по мере удаления от изоэлектрической точки происходит постепенное уменьшение ширины распределения по размерам, что вероятно также связано с замедлением процессов агрегации. К сожалению, качество микрофотографий для образца, полученного при рН = 7, не позволяет с разумной точностью рассчитать ширину распределения частиц по размерам для данного порошка.

Данные, полученные методами РЭМ и лазерного светорассеяния, подтверждаются результатами низкотемпературной адсорбции азота, представленными в таблице 1.

Как видно, все образцы, полученные при рН ниже изоэлектрической точки, характеризуются фактически равными значениями удельной площади поверхности, что, в совокупности с данными о среднем размере частиц, позволяет сделать вывод о том, что характер агрегации не изменяется в диапазоне рН 3-6. С другой стороны, образец,

полученный при  $pH = 7$ , характеризуется значительно более высокой площадью поверхности, отражающей меньший средний размер частиц данного порошка.

**Табл. 1. Величина удельной поверхности образцов, синтезированных из растворов с различным pH**

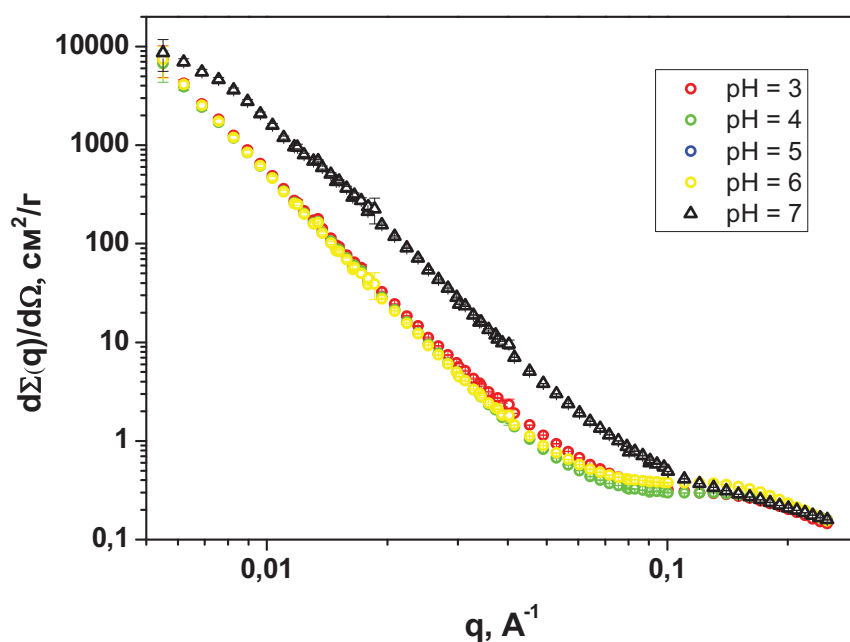
Значение pH	$S_{уд}, м^2/г$
3	3,5
4	3,3
5	2,6
6	2,8
7	18

Особый интерес представляют данные малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН) для образцов данной серии, представленные в таблице 2 и на рис. 11.

**Табл. 2. Данные МУРН для образцов, синтезированных из растворов с различным pH**

pH	Угол наклона, $\theta$	$r$ , нм
3	4,25	0,65
4	4,25	0,65
5	4,24	0,7
6	4,25	0,75
7	4,01	0,85

Как видно из рис. 11 у большинства образцов средний размер сферических агрегатов слишком велик и не попадает в рабочий диапазон прибора. Тем не менее, для образца, полученного при  $pH = 7$ , оказалось возможным рассчитать размер сферических агрегатов, который составил  $72 \pm 5$  нм, что с высокой точностью соответствует данным растровой электронной микроскопии.



**Рис. 11. Кривые МУРН для образцов, синтезированных из растворов с различным рН.**

Угол наклона ( $n$ ) средней части кривой МУРН, характеризующий размерность поверхности ( $D_s$ ) сферических агрегатов в соответствии с формулой  $D_s = 6 - n$ , для большинства образцов по величине превышает 4, что соответствует кажущейся размерности поверхности  $< 2$ . Данный результат свидетельствует о том, что плотность сферических агрегатов неоднородна по толщине, т.е. поверхностный слой отличается по плотности от объема агрегата. Это хорошо соответствует представлениям о коагуляционном уплотнении агрегатов в ходе их формирования, в соответствии с которым агрегат состоит из плотного ядра и рыхлой оболочки (см рис. 3 в литературном обзоре). С другой стороны, образец, полученный при  $\text{pH} = 7$ , характеризуется гладкой поверхностью ( $D_s = 2$ ). По всей видимости это означает, что, в связи с большим энергетическим выигрышем при формировании агрегатов меньшего размера, данные агрегаты не имеют рыхлой оболочки и, таким образом, состоят только из ядра.

Если обратиться к результатам расчетов радиусов гирации (см. табл. 2), соответствующих размерам первичных зародышей, сформировавших сферический агрегат, то можно отметить, что с увеличением  $\text{pH}$  размер этих зародышей монотонно возрастает, причем переход через изоэлектрическую точку не оказывает влияния на данную зависимость. По всей видимости данный результат связан с тем, что рост первичных зародышей до агрегации происходит только за счет питающей среды и, таким

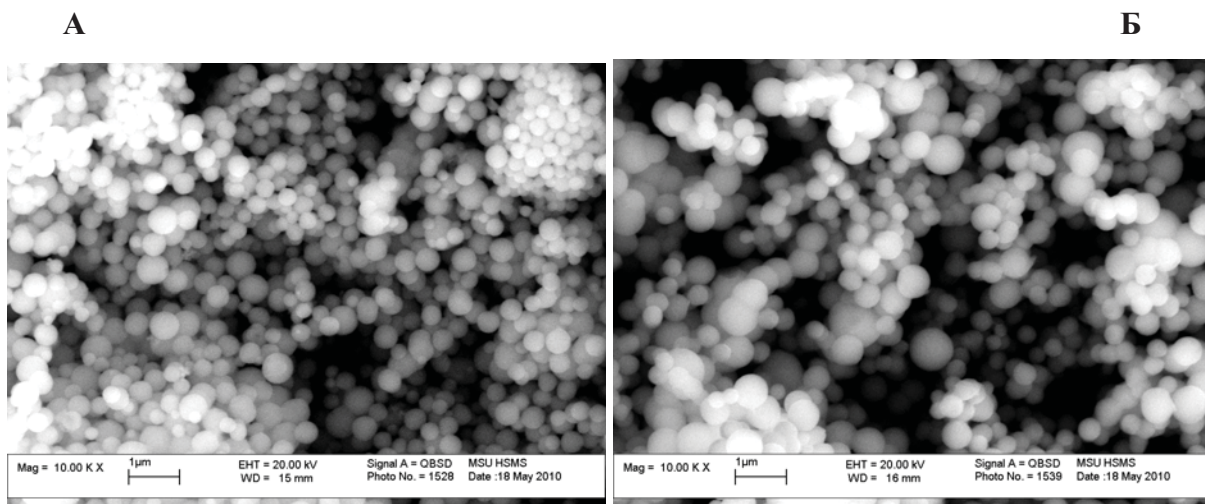
образом, эффективный заряд поверхности зародыша и параметры двойного электрического слоя оказывают незначительное влияние на этот процесс. В условиях равных исходных концентраций осаждаемого вещества размер данного зародыша будет определяться тем насколько быстро происходит агрегация этих зародышей в более крупные частицы, поскольку после начала агрегации вклад диффузионного роста частиц за счет питающей среды становится пренебрежимо малым. Таким образом, больший размер первичных зародышей в образцах, синтезированных при более высоких рН, означает более низкую скорость агрегации при их синтезе. Можно предположить, что в первом приближении скорость агрегации пропорциональна количеству образовавшихся зародышей в единице объема, таким образом, по всей видимости понижение рН раствора приводит к формированию большего числа зародышей. Это предположение подтверждается данными о механизме разложения мочевины в водных растворах при нагревании, которое по данным [12] включает в себя стадию протонирования атома кислорода в молекуле мочевины. Таким образом, понижение рН сдвигает данную реакцию в сторону формирования продуктов и соответствует увеличению концентрации осадителя в растворе, что закономерно приводит к интенсификации процесса зародышеобразования.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что изменение рН реакционного раствора существенным образом влияет как на процессы формирования и роста первичных зародышей, так и их агрегации, и позволяет направленно формировать микроморфологию и мезоструктуру синтезируемых порошков  $Y(OH)CO_3$ .

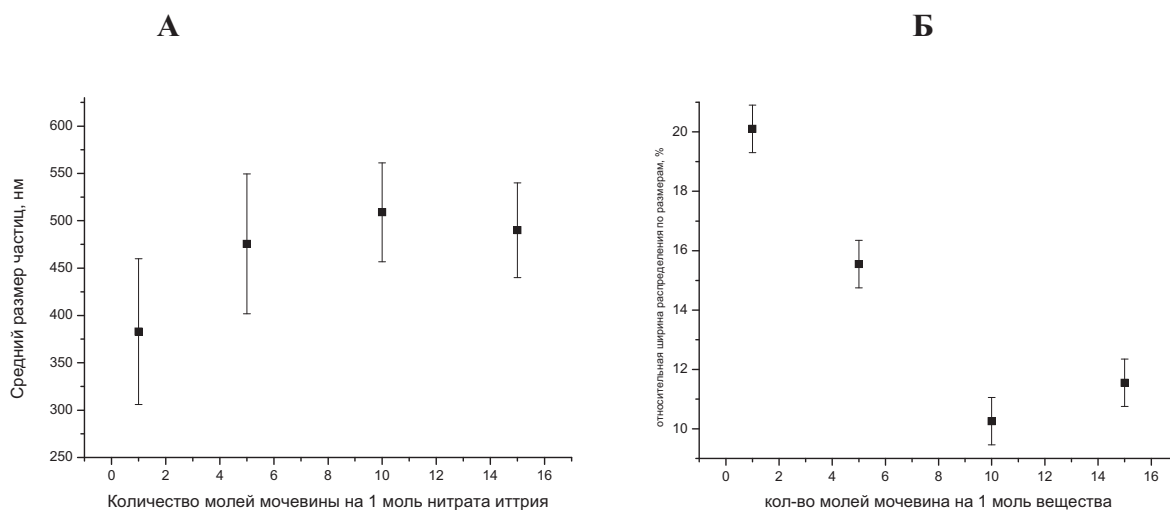
#### **4.2. Влияние соотношения нитрата иттрия и мочевины в исходном растворе.**

Изначально предполагалось, что увеличение количества мочевины по отношению к нитрату иттрия в исходном растворе, как и понижение рН, соответствует увеличению концентрации осадителя и, таким образом, должно приводить к увеличению скорости процесса зародышеобразования и агрегации зародышей.

Как видно из данных растровой электронной микроскопии (рис. 12) и лазерного светорассеяния (рис. 13 и 14) увеличение мольного отношения мочевины к нитрату иттрия действительно приводит к формированию более крупных агрегатов, однако после достижения некоторого мольного избытка мочевины дальнейшее увеличение ее содержания уже не оказывает влияния на средний размер сформировавшихся агрегатов. Данные низкотемпературной адсорбции азота подтверждают этот вывод – значения удельной поверхности образцов до некоторого предела монотонно убывает с увеличением мольного избытка мочевины, а затем остается фактически неизменным.

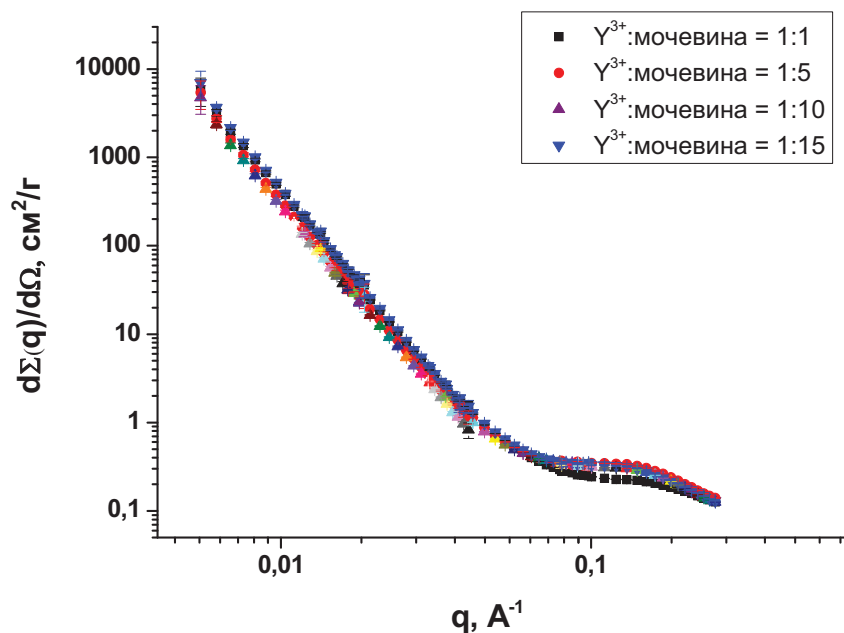


**Рис. 12. Микрофотография образца, осажденного при мольном соотношении с мочевиной (А) 1:1 и (Б) 1:15.**



**Рис. 13. Зависимость (А) среднего размера и (Б) ширины распределения по размерам частиц от мольного соотношения с мочевиной.**

Если обратиться к данным МУРН (рис. 14 и табл. 3.), то можно отметить, что размерность поверхности меньше 2 для всех синтезированных образцов, таким образом, частицы всех синтезированных образцов состоят из плотного ядра и более рыхлой оболочки. При этом радиусы гирации, соответствующие размерам первичных зародышей, сформировавших сферический агрегат, оказываются практически одинаковыми для всех образцов серии и лежат в пределах величин радиусов гирации для образцов, полученных при  $pH = 5$  и  $pH = 6$ , что хорошо коррелирует с  $pH$  исходных растворов этой серии (5.5-5.7).



**Рис 14. Кривые МУРН для образцов, синтезированных из растворов с различным молярным соотношением с мочевиной**

**Табл. 3. Данные МУРН для образцов, синтезированных из растворов с различным молярным соотношением с мочевиной**

Соотношение «Y <sup>3+</sup> :мочевина»	Угол наклона, n	г, нм
1:1	4,29	0,71
1:5	4,15	0,71
1:10	4,12	0,69
1:15	4,15	0,69

Данные результаты позволяют сделать вывод о том, что увеличение молярного избытка мочевины оказывает значительно более слабое влияние на процессы формирования сферических агрегатов, чем pH исходного раствора. По всей видимости данный факт свидетельствует о том, что концентрация мочевины в растворе оказывает слабое влияние на скорость ее разложения при нагревании.

## 5. Выводы

- 1) Проведено исследование влияния рН раствора и мольного избытка мочевины на микроморфологию и мезоструктуру монодисперсных порошков  $Y(OH)CO_3 \cdot xH_2O$ , синтезируемых высокотемпературным микроволновым гидролизом водных растворов нитрата иттрия в присутствии мочевины.
- 2) Показано, что изменение рН реакционного раствора существенным образом влияет как на процессы формирования и роста первичных зародышей, так и их агрегации, и позволяет направленно формировать микроморфологию и мезоструктуру синтезируемых порошков  $Y(OH)CO_3 \cdot xH_2O$ .
- 3) Установлено, что увеличение мольного избытка мочевины приводит к повышению скорости агрегации и, таким образом, к увеличению среднего размера частиц синтезируемых порошков. При этом показано, что увеличение мольного избытка мочевины оказывает значительно более слабое влияние на процессы формирования сферических агрегатов, чем изменение рН исходного раствора.



## 6. Список литературы.

- [1] T. Sugimoto // *Adv. Coll. Int. Sci.* 1987. 28. P. 65-108.
- [2] Y. Xia, B.Gates, Y. Yin, Yu Lu // *Adv. Mater.* 2000. 12 (10). P. 693-713
- [3] E. Moisar, E. Klein // *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 1989. 67. P. 949-953.
- [4] E. Matijevic // *Langmuir.* 1986. 2. P. 12-18.
- [5] V.K. LaMer, R.H. Dinegar // *J. Am. Chem. Soc.* 1950. 72. P. 4847-4852.
- [6] R. Zsigmondy // *Z. Anorg. Allffem. Chem.* 1917. 99. P. 105-112.
- [7] F. T. Hesselink, A. Vrij and J. Th. G. Overbeek // *J. Phys. Chem.* 1992. 75. P. 227-234.
- [8] J. Park, V. Privman, E. Matijevic // *J. Phys. Chem. B.* 2001. 105. P. 11630-11635.
- [9] D. Murphy-Wilhelmy, E. Matijevic // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1.* 1984. 80. P. 563-569.
- [10] E. Matijevic, D. Murphy-Wilhelmy // *J. Coll. Inter. Sci.* 1982. 86. P. 476-481.
- [11] R. Demchak, E. Matijevic // *J. Colloid Interface Sci.* 1969. 31. P. 257-263.
- [12] А.С.Ванецев, Е.П. Буткина, А.Е. Баранчиков, А.С. Шапорев, А.В. Дзубан, М.А. Солдатов, Цзен Хао, Ю.Д. Третьяков // *Доклады АН.* 2009. Т. 424. №5. С. 627-630.

### Список публикаций автора по теме работы

- 1) А.С. Ванецев, Е.А. Карпухина, И.Г. Чувашова, О.М. Гайтко, А.Е. Баранчиков, Ю.В. Орловский, В.В. Осико, Ю.Д. Третьяков Микроволновой синтез монодисперсных люминесцентных порошков  $Y_{2-x}Eu_xO_3$  с частицами сферической формы и заданного размера // Доклады РАН «Химия». 2010. Т. 435. № 3 (в печати).
- 2) A.S. Vanetsev, A.E. Barantchikov, G.P. Kopitsa, I.G. Chuvashova, A.S. Shaporev, V. Haramus. Study of formation and mesostructure of yttrium hydroxocarbonate monodisperse spherical particles // Theses of 12<sup>th</sup> Annual Conference “YUCOMAT-2010”. Herceg Novi, Montenegro, September 6–10, 2010. P. 39.
- 3) A.S. Vanetsev, E.A. Karpukhina, A.E. Barantchikov, Y.V. Orlovskii, V.V. Osiko, O.M. Gaitko, I.G. Chuvashova. Nanocomposites  $Y_2O_3:RE@SiO_2$  and  $Gd_2O_3:RE@SiO_2$ : microwave synthesis and luminescent properties // Theses of 12<sup>th</sup> Annual Conference “YUCOMAT-2010”. Herceg Novi, Montenegro, September 6–10, 2010. P. 72.
- 4) A.S. Vanetsev, E.A. Karpukhina, I.G. Chuvashova, G.P. Kopitsa. Microwave synthesis of monodisperse luminescent oxides powders // Theses of 2<sup>nd</sup> Japanese-Russian Young Scientists Conference on Nanomaterials and Nanotechnology. Tokyo, Japan, 21-22 September 2010, P. 47.
- 5) Ванецев А.С., Баранчиков А.Е., Чувашова И.Г., Карпухина Е.А., Копица Г.П., Третьяков Ю.Д. Синтез и исследование мезоструктуры монодисперсных сферических частиц гидрокарбоната иттрия // Тезисы VI-ой Международной научной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации. Самоорганизация при фазообразовании», г. Иваново, 21-24 сентября 2010 г., С. 154.
- 6) Баранчиков А.С., Ванецев А.С., Карпухина Е.А., Чувашова И.Г., Гайтко О.М., Третьяков Ю.Д. Синтез люминесцентных нанокompозитов на основе распределенных в аморфном диоксиде кремния монодисперсных частиц  $Y_2O_3:PЗЭ$  и  $Gd_2O_3:PЗЭ$  // Тезисы V-ой Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах — ФАГРАН-2010», г. Воронеж, 3-8 октября 2010 г., С. 49.
- 7) Ванецев А.С., Карпухина Е.А., Чувашова И.Г., Гайтко О.М., Третьяков Ю.Д. Микроволновой синтез монодисперсных люминесцентных материалов на основе  $Y_2O_3:Eu$  // Тезисы V-ой Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах — ФАГРАН-2010», г. Воронеж, 3-8 октября 2010 г., С. 54.