

PACS numbers: 07.35.+k, 61.46.-w, 61.72.Nh, 76.30.-v, 78.30.-j, 81.07.Wx, 82.80.Gk

## Еволюція гидратної оболочки гидроксида системы $ZrO_2-3\% Y_2O_3-xOH_n$ в условиях высокого гидростатического давления

О. А. Горбань, С. А. Синякина, С. В. Горбань\*, И. А. Даниленко,  
Т. Е. Константинова

*Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина НАН Украины,  
ул. Р. Люксембург, 72,  
83114 Донецк, Украина*

*\*Донецкий национальный университет экономики и торговли,  
ул. Щорса, 31,  
83050 Донецк, Украина*

Методами ИК-спектроскопии диффузного отражения и ЭПР-спектроскопии проведено исследование эволюции гидратной оболочки ксерогеля нанопорошковой системы  $ZrO_2-3\% Y_2O_3-xHO_n$  ( $n = 1, 2$ ) в условиях высокого гидростатического воздействия (диапазон 100–1000 МПа). Выявлена немонотонная зависимость изменения состояния гидратной оболочки ксерогелей, подвергнутых высокому гидростатическому давлению, с экстремумом в области 600 МПа от величины приложенного давления.

Методами ІЧ-спектроскопії дифузного відбиття та спектроскопії ЕПР виконано дослідження еволюції гидратної оболонки ксерогелю нанопорошкової системи  $ZrO_2-3\% Y_2O_3-xHO_n$  ( $n = 1, 2$ ) в умовах високого гидростатичного тиску (діапазон 100–1000 МПа). Виявлено немонотонну залежність зміни стану гидратної оболонки ксерогелів, які були піддані високому гидростатичному тиску, з екстремумом біля 600 МПа від величини тиску.

The study of evolution of hydrate shell of xerogel of nanopowder  $ZrO_2-3\% Y_2O_3-xHO_n$  ( $n = 1, 2$ ) system under high hydrostatic pressure (from 100 to 1000 MPa) is carried out using infrared spectroscopy of diffuse reflection and EPR spectroscopy. As shown, the dependence of a change in hydrate shell of xerogel on pressure is non-monotonic with an extremum at 600 MPa.

**Ключевые слова:** система  $ZrO_2-3\% Y_2O_3-xOH_n$ , гидратная оболочка, метод ИК-спектроскопии.

*(Получено 30 ноября 2007 г.)*

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Оксидные нанопорошки на основе диоксида циркония имеют широкий спектр применения, обусловленный многообразием функциональных свойств этих материалов. Последние, в первую очередь, определяются морфологическими, структурными характеристиками и состоянием поверхности оксидных нанопорошковых материалов [1, 2]. Известно, что структурно-морфологические особенности ксерогелей и синтезируемых на их основе оксидных нанопорошков есть результат действия множества процессов: дегидрогенизации, дегидратации, деструкции и кристаллизации, происходящих в процессе их формирования [3]. Эволюция структуры гидратной оболочки ксерогеля является ключевым моментом в этом процессе, поскольку, как известно для многих оксидных систем [4–6], именно динамика ухода воды в процессе сушки гидрогелей в дальнейшем оказывает влияние на их морфологию и структуру. Так, ранее показано, что применение различных физических воздействий, таких как температура, обработка сверхвысокими частотами (СВЧ-сушка), импульсное магнитное поле (ИМП) на стадии формирования ксерогеля позволяет увеличить дисперсность и снизить агрегируемость синтезируемых оксидных нанопорошков [7, 8].

Цель данной работы изучить структуру гидратной оболочки и состояние поверхности ксерогелей, сформированных в условиях экстремальных воздействий высокого гидростатического давления.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нанопорошки ксерогеля гидроксида системы  $ZrO_2-3\% Y_2O_3-xOH_n$  ( $n = 1-3$ ) синтезированы методом совместного осаждения по нитратной технологии с использованием СВЧ-излучения с частотой 2,45 ГГц и мощностью 500 Вт. Порошки ксерогеля обрабатывались высоким гидростатическим давлением в диапазоне от 100 до 1000 МПа.

ИК-спектры диффузного отражения порошков были сняты в интервале  $1000-4000\text{ см}^{-1}$  с разрешением  $4\text{ см}^{-1}$  на ИК-фурье-спектрометре «Tensor 27» фирмы «Bruker» с приставкой диффузного отражения.

ЭПР-исследования ксерогелей были выполнены на серийном радиоспектрометре с высокочастотной модуляцией РЭ-1306 на частоте 9 ГГц при комнатной температуре. Мощность СВЧ выбиралась далекой от насыщения изучаемых линий. В качестве репера концентрации парамагнитных центров (ПМЦ) была использована пятая линия СТС иона двухвалентного марганца в кубической окиси магния прокаленного образца. Интегральная интенсивность изучаемых спектральных линий определялась по отношению площадей под кривыми поглощения образца и линией репера, которые вычислялись методом двойного интегрирования производных ли-

ний поглощения. Относительная ошибка измерений содержания ПМЦ не превышала 20%.

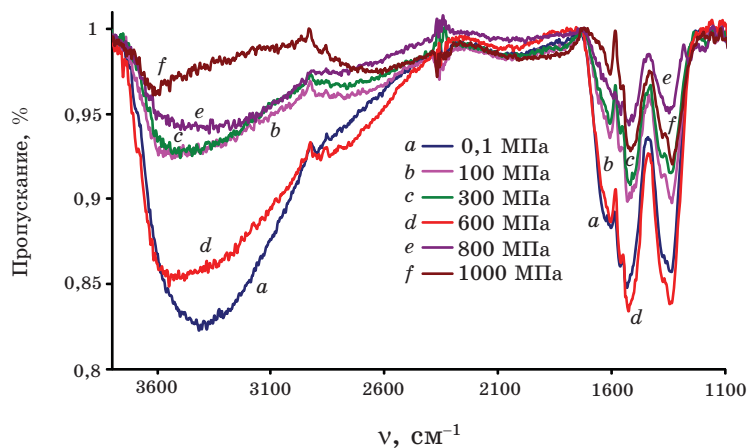
### 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ РАБОТЫ

На рисунке 1 представлены ИК-спектры диффузного отражения просушенных при  $120^\circ C$  порошков исследуемых ксерогелей.

Как видно из представленных данных, ИК-спектры диффузного отражения ксерогелей системы  $ZrO_2-3\% Y_2O_3-xOH_n$  ( $n = 1-3$ ) имеют сложную структуру в области валентных и деформационных колебаний, связанную с присутствием нескольких типов гидроксогрупп и воды разной степени связности в гидратной оболочке. В области валентных колебаний ОН-групп ( $\nu_s$ ) наблюдается широкая спектральная полоса  $2500-3700\text{ см}^{-1}$ , при этом смещение валентных колебаний в низкочастотную область связано с возникновением водородной связи.

Объектом детального исследования и сопоставления была выбрана область деформационных колебаний ОН-групп. Так, согласно имеющимся в литературе данным, диапазон  $1580-1680\text{ см}^{-1}$  ИК-спектра можно отнести к деформационным колебаниям адсорбированной воды, область  $1500-1580\text{ см}^{-1}$  к деформационным колебаниям гидроксильных групп, связанных с металлом  $M-OH$  ( $\delta(MOH)$ ), а область  $1300-1400\text{ см}^{-1}$  приписать колебаниям гидроксогрупп прочно связанных между собой водородной связью и структурированной гидроксильными воды —  $\gamma(OH)$  [4, 9,10].

Метод аппроксимации гауссианами экспериментальных ИК-спектров диффузного отражения позволил выделить в области деформаци-



**Рис.** ИК-спектры диффузного отражения ксерогелей системы  $ZrO_2-3\% Y_2O_3-xOH_n$  ( $n = 1-3$ ).

**ТАБЛИЦА.** Вклады (%) полос деформационных колебаний ОН-групп воды, М-ОН и связанных водородной связью в ИК-спектр диффузного отражения ксерогеля и результаты нормировки спектра отражения ( $N$ ) по полосе деформационного колебания  $\delta(\text{МОН})$ .

Область спектра	Давление обжата ксерогеля, МПа					
	0,1	100	300	600	800	1000
1300–1400 $\text{см}^{-1}$	36,2% (0,80)	43,8% (1,30)	43,3% (1,12)	39,2% (0,89)	36,7% (1,16)	52,6% (1,32)
1500–1580 $\text{см}^{-1}$	45,1%	33,9%	38,9%	43,8%	31,6%	40%
1580–1680 $\text{см}^{-1}$	18,7% (0,41)	23,3% (0,69)	16,8% (0,43)	16,8% (0,38)	31,7% (1,00)	7,4% (0,19)

онных колебаний ОН-групп вклады различных типов структурированной воды и гидроксидов в структуру гидратной оболочки ксерогеля. В таблице приведены величины вкладов указанных диапазонов деформационных колебаний и результаты нормировки спектров отражения по полосе деформационного колебания  $\delta(\text{МОН})$ .

Анализ представленных данных позволил проследить эволюцию гидратной оболочки под действием высокого гидростатического воздействия в диапазоне 100–1000 МПа. Показано, что происходит немонокотное изменение доли адсорбированной воды в структуре гидратной оболочки. Это проявляется в уменьшении доли физически адсорбированной воды в ксерогелях обжатых при 600 МПа и 1000 МПа относительно доли гидроксильных групп связанных с металлом М-ОН. При этом, в структурах исходного (не подвергнутого ВГД) ксерогеля и подвергнутого действию ГД при 600 МПа ксерогелей адсорбционная вода более лабильна (положение полосы отражения деформационного колебания ОН-группы воды — 1640  $\text{см}^{-1}$ ), тогда как для всех других исследованных ксерогелей она становится более прочно связанной (1630  $\text{см}^{-1}$ ).

Заметим, что в ксерогелях, обжатых высоким гидростатическим давлением, усиливается доля прочно связанных водородной связью гидроксильных групп в гидратной оболочке и структурированной гидроксидами воды. Об этом также свидетельствует появление в ИК-спектре широкой слабоинтенсивной полосы в области 2000–2150  $\text{см}^{-1}$  [11]. Наблюдается немонотонная зависимость доли прочно связанных водородной связью фрагментов структуры гидратной оболочки ксерогеля системы  $\text{ZrO}_2\text{-}3\% \text{Y}_2\text{O}_3\text{-}x\text{НО}_n$  ( $n = 1, 2$ ) от величины приложенного давления с экстремумом в области 600 МПа. В тоже время, как видно из представленных данных, обжатие ксерогеля давлением 600 МПа практически не изменяет состояния и структуры гидратной оболочки.

ЭПР-исследования ксерогелей, просушенных при 140°C, показали, что для образцов обжатых высоким гидростатическим давлением в

спектре ЭПР регистрируется изотропный сигнал с  $g$ -фактором 2,003, который обычно связывают с появлением  $F$ -центра в результате ухода молекул воды и ОН-групп с поверхности частиц [12]. Отметим, что для необжатого ксерогеля, просушенного в таких же условиях, парамагнитные центры не фиксируются. Так, для ксерогелей, обжатых при 100, 600, 800 и 1000 МПа, концентрации парамагнитного центра соответственно составляют  $4,38 \cdot 10^{13}$ ,  $9,27 \cdot 10^{12}$ ,  $2,35 \cdot 10^{13}$  и  $1,75 \cdot 10^{13}$  спин/мг. Наблюдается неплохое согласие между оцененными концентрациями регистрируемых кислородных вакансий в просушенных образцах обжатых ксерогелей и долей адсорбированной воды ( $1630-1640 \text{ см}^{-1}$ ) в структуре гидратной оболочки ксерогеля. Как и в предыдущих экспериментах, изменение интенсивности указанной линии в ЭПР-спектрах обжатых систем с увеличением приложенного давления носит экстремальный характер.

Таким образом, показано, что высокое гидростатическое давление приводит к изменению состояния гидратной оболочки ксерогеля. При этом наблюдается немонотонная зависимость изменения состояния гидратной оболочки исследуемого ксерогеля системы  $ZrO_2-3\% Y_2O_3-xHO_n$  ( $n = 1, 2$ ) от величины приложенного гидростатического давления с экстремумом в области 600 МПа. Показано, что оцененные концентрации регистрируемых парамагнитных центров с  $g$ -фактором 2,003 в просушенных образцах обжатых ксерогелей коррелируют с долей адсорбированной воды ( $1630-1640 \text{ см}^{-1}$ ) в структуре гидратной оболочки ксерогеля.

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. А. С. Иванова, *Кинетика и катализ*, **42**, № 3: 394 (2001).
2. К. Танабе, *Катализаторы и каталитические процессы* (Москва: Мир: 1993).
3. В. Б. Фенелонов, *Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов* (Новосибирск: Изд-во Сибирского отделения РАН: 2002).
4. A. G. Belous, E. V. Pashkova, and A. N. Makarenko, *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*, **1**, № 1: 85 (2003).
5. W. Luan, L. Gao, and J. Guo, *Nanostructured Mat.*, **10**, No. 7: 1119 (1998).
6. О. А. Шилова, В. В. Шилов, *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*, **1**, вып. 1: 9 (2003).
7. N. P. Pilipenko, Y. A. Danilenko, T. E. Konstantinova et al., *Functional Materials*, **5**, No. 6: 221 (1998).
8. N. P. Pilipenko, T. E. Konstantinova, V. V. Tokiy et al., *Functional Materials*, **9**, No. 3: 545 (2002).
9. Н. Накамото, *Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений* (Москва: Мир: 1996).
10. Cho Yueong-Ok, Sandy X. Lao, and Jane P. Chang, *J. Appl. Phys.*, **93**, No. 11: (2003).
11. М. И. Шахпаронов, *Введение в современную теорию растворов* (Москва: Высшая школа: 1976).
12. I. V. Bobricheva, I. A. Stavitsky, V. K. Yermolaev et al., *Catal. Lett.*, **56**: 23 (1998).