



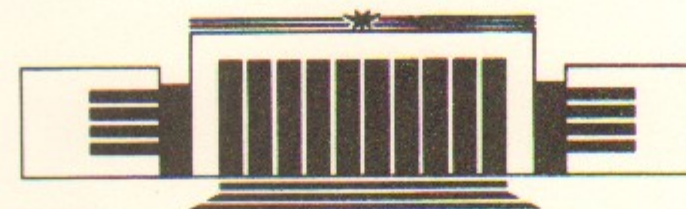
2

Государственный научный центр
Российской Федерации
ИНСТИТУТ ЯДЕРНОЙ ФИЗИКИ
им. Г.И. Будкера СО РАН
Сибирский центр синхротронного излучения

Ю.А. Гапонов, Л.Г. Каракчиев, Н.З. Ляхов,
Б.П. Толочко, У. Лембке, К. Больман, И.П. Долбня

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ПРОЦЕССА
ЗОЛЕЙ ГИДРАТИРОВАННЫХ ОКСИДОВ
МЕТОДОМ МАЛОУГЛОВОГО
РЕНТГЕНОВСКОГО РАССЕЯНИЯ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СИНХРОТРОННОГО
ИЗЛУЧЕНИЯ**

ИЯФ 95-2



НОВОСИБИРСК

Исследование золь-гель процесса золь гидратированных оксидов методом малоуглового рентгеновского рассеяния с использованием синхротронного излучения.

Ю.А.Гапонов, Л.Г.Каракчиев*, Н.З.Ляхов*, Б.П.Толочко*,
У.Лембке**, К.Большман**, И.П.Долбня****

ГНЦ Российской Федерации
Институт ядерной физики им.Г.И.Будкера СО РАН
630090, Новосибирск 90, Россия

АННОТАЦИЯ

Методом малоуглового рассеяния с применением синхротронного излучения (СИ) исследованы золи гидратированных оксидов, полученных электрохимическим способом, а также смеси этих золь. Особенностью исследованных золь является наличие центров рассеяния (первичных частиц) с характерным размером 1-2 нм. В процессе гелирования и концентрирования исходных золь расстояние между частицами изменяется различным образом. Гелирование смешанных золь с различным соотношением компонентов протекает без концентрирования системы. В смешанных золь наблюдаются вторичные частицы разного размера. На кинетических кривых изменения структурных параметров в ходе гелирования смешанных золь можно выделить две области (временных интервала) с различным поведением системы.

© ГНЦ РФ, Институт ядерной физики им. Г.И.Будкера СО РАН

* Институт Химии Твёрдого Тела и Переработки Минерального сырья СО РАН, 630128, Новосибирск, ул Кутателадзе, 18.

** Universitat Rostock, O-2500, Universitats Platz, 3, Rostock, Germany.

1 Введение

В настоящее время важным направлением новейших технологий получения неорганических материалов является технология с использованием золь-гель процесса, позволяющая получать ультрадисперсные порошки нанометровых размеров и дающая возможность гомогенного перемешивания многокомпонентных систем [1]. Кроме того, золь-гель процесс можно рассматривать как модельную систему при изучении наиболее актуальной проблемы в химии твёрдого тела - механизма фазообразования в ходе твердофазного превращения.

Считается, что продукт реакции твердофазного процесса образуется в реакционной зоне из промежуточного продукта [2,3]. Изучение промежуточного продукта сопряжено с решением ряда проблем, ввиду малых геометрических размеров реакционной зоны [4,5]. Однако, можно попытаться смоделировать процесс образования новой фазы на какой-либо другой системе, в которой отсутствует стадия структурных превращений из кристаллического состояния в некристаллическое (Рис. 1). В качестве такой системы можно рассмотреть золь-гель процесс. Стадия превращения золь-гель-ксерогель протекают в системе, не обладающей свойствами кристаллического вещества. Кроме того, конечный продукт этого процесса так же, как и в случае твердофазного процесса, является кристаллическим веществом. Подобие этих систем заключается ещё и в том, что наиболее распространённая модель строения промежуточного продукта (модель вакансионной структуры) не противоречит и может быть полезной в случае золь-гель процесса. Действительно, в состоянии ксерогеля система теряет текучесть - мобильность

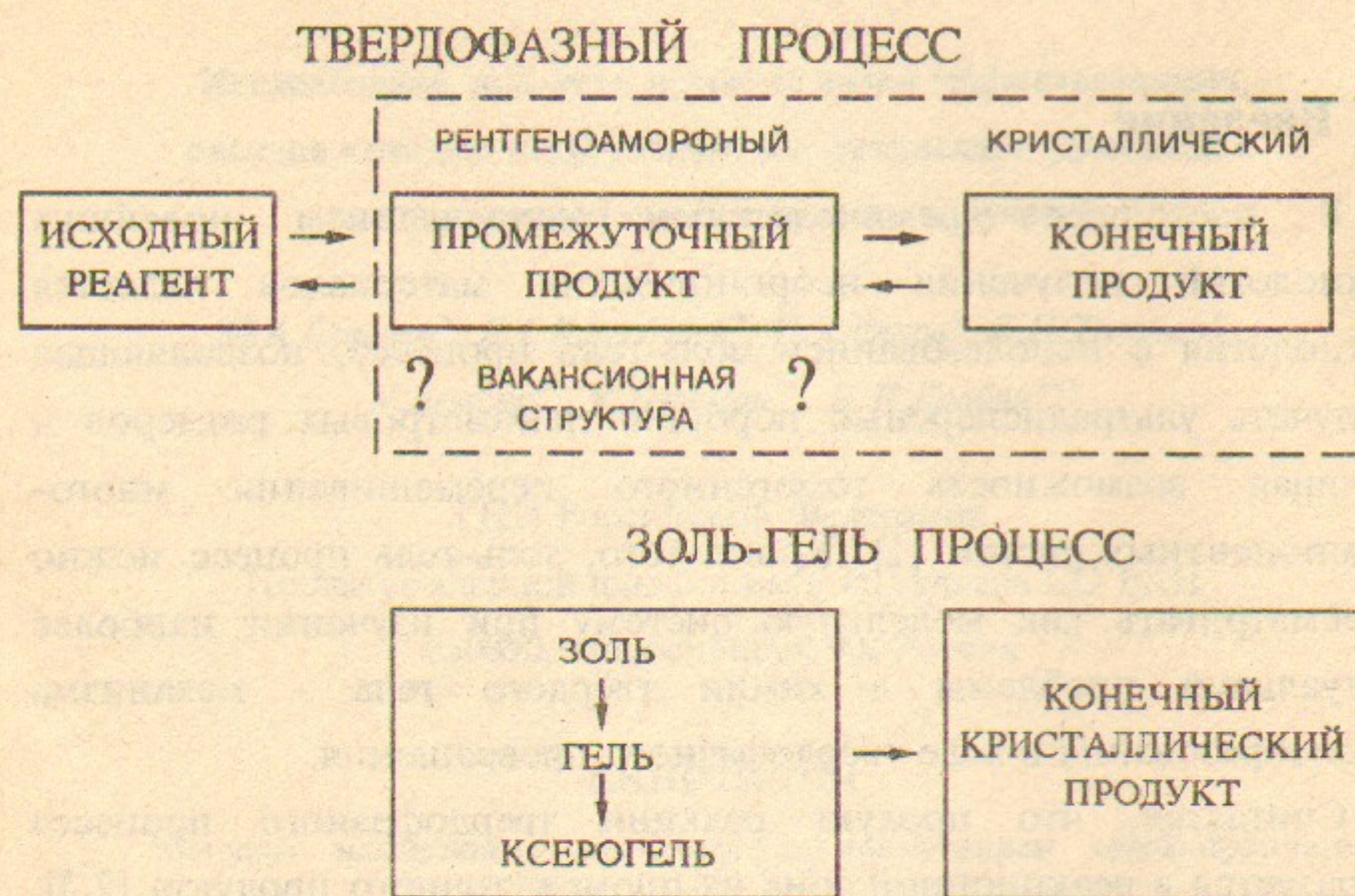


Рис. 1 Моделирование процесса фазообразования в ходе твердофазного превращения с помощью золь-гель процесса, в котором отсутствует стадия превращения вещества из кристаллического (исходный реагент) в некристаллическое (промежуточный продукт) состояние.

элементарных структурных единиц крайне мала в системе с большой вязкостью. Однако, если предположить, что в процессе дальнейшей сушки ксерогеля молекулы растворителя оставляют вакансии, то релаксация напряжений может протекать не только через процесс трещинообразования, но и через процесс миграции элементарных структурных единиц по вакансиям.

Гелирование системы протекает через образование и изменение надатомной структуры золя. Золь и гель можно рассматривать как систему, представляющую собой некоторую матрицу с рассеивающими рентгеновое излучение неоднородностями - частицами и порами.

Одной из основных характеристик дисперсной системы является форма и размер составляющих её частиц и пор. Метод рентгеновского малоуглового рассеяния позволяет идентифицировать центры рассеяния (частицы или поры) с характерными размерами в диапазоне 1-1000 нм [6]. Использование СИ в качестве источника рентгеновского излучения существенным образом раздвигает рамки возможностей методики малоуглового рассеяния, в частности, позволяет проводить исследование процесса гелирования системы *in situ* [7].

Целью настоящей работы является определение структуры золь гидратированных оксидов некоторых металлов, а также исследование процесса реорганизации структуры этих систем в ходе гелирования.

2 Методика эксперимента

Эксперименты проводились на станции "Аномальное малоугловое рассеяние" в Сибирском Центре СИ. Собранный по схеме Кратки малоугловая камера совместно с однокоординатным позиционночувствительным рентгеновским детектором [8,9] позволяет регистрировать рентгенограммы малоуглового рентгеновского рассеяния исследуемых золь с временным разрешением 1-2 мин. Размер рассеивающих центров, а также среднее расстояние между ними, которые могут быть определены из экспериментальных данных, ограничены интервалом величин 2-50 нм. Эксперименты по изучению кинетики гелирования проводились в режиме *in situ*.

Схема экспериментальной станции изображена на Рис. 2. Пучок СИ из кольца накопителя ВЭПП-3 попадает в вакуумный бокс монохроматора, настроенного на длину волны $\lambda=0.1393$ нм.

Монохроматор выполнен по двухкристальной схеме: первый кристалл - плоский кристалл Si, плоскость среза составляет угол $\alpha=4.3^\circ$ с плоскостью кристалла (111). Второй кристалл - изогнутый в сагитальной плоскости кристалл Si(111). Далее монохроматический пучок СИ попадает в коллиматор, выполненный по схеме Кратки [8]. Исследуемый образец помещается в реакционную камеру, из которой рассеянное излучение попадает на однокоординатный

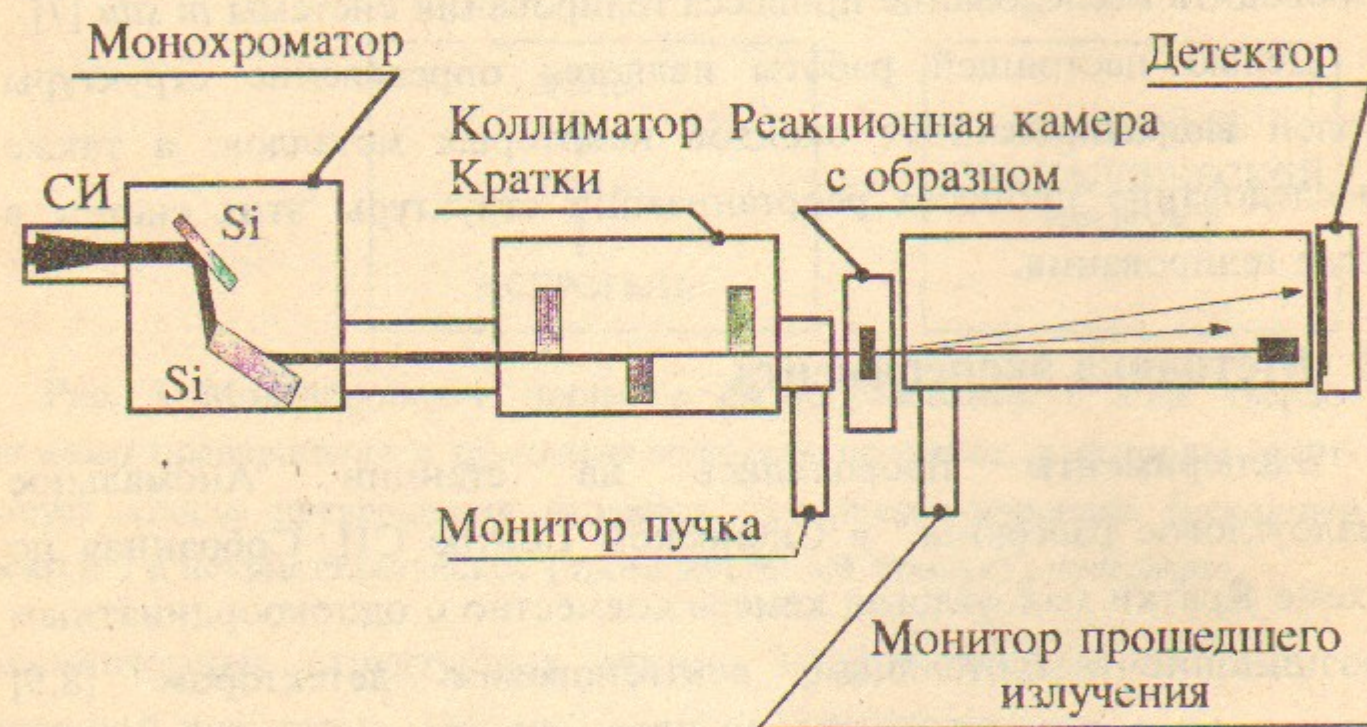


Рис. 2 Блок-схема экспериментальной станции.

позиционночувствительный рентгеновский детектор [9]. Два рентгеновских детектора установлены перед и после реакционной камеры для регистрации первичного и рассеянного излучения. С целью уменьшения рассеяния на воздухе, весь тракт прохождения излучения вакуумирован (давление остаточной атмосферы $P=5-10$ Па).

Исходные золи гидратированного диоксида циркония (ГДЦ) и гидратированной окиси алюминия (ГОА) готовились из водных растворов хлорида циркония и хлорида алюминия электрохимическим способом в бездиафрагменном электролизёре [10,11]. Золи смешанного состава с различным соотношением компонентов ($n:m$ -ГДЦ-ГОА) были получены сливанием n частей исходного золя ГДЦ и m частей исходного золя ГОА.

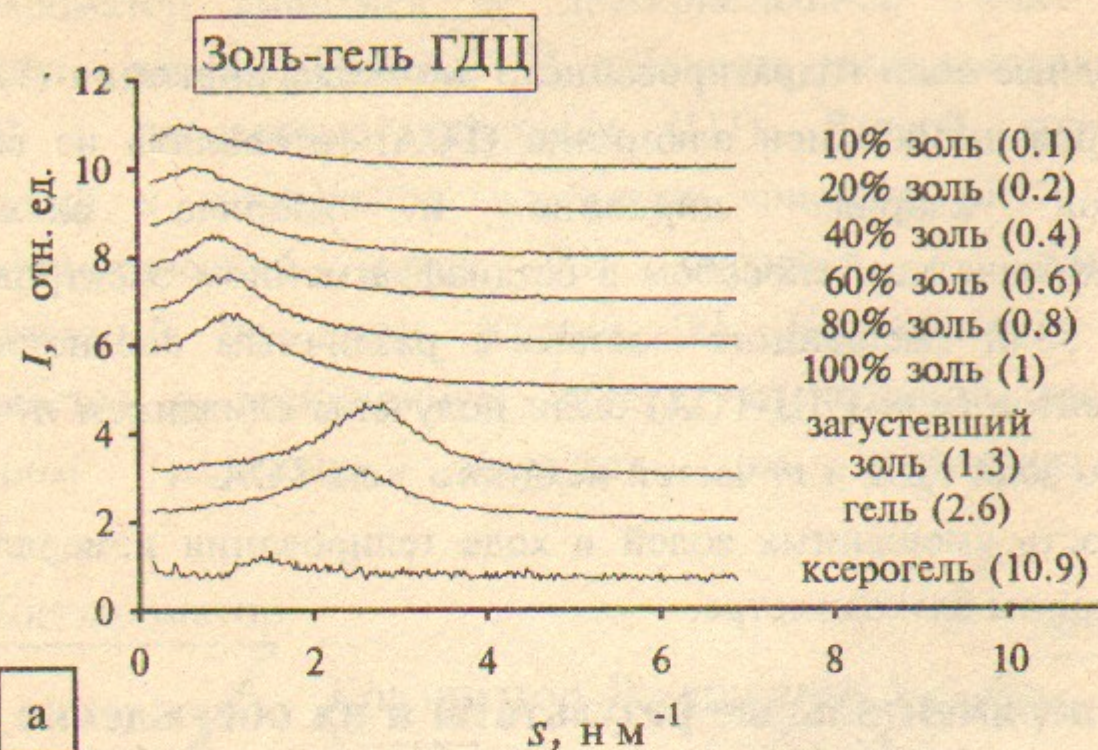
Вязкость смешанных золой в ходе гелирования измерялась в капиллярном вязкозиметре.

3 Экспериментальные результаты и их обсуждение

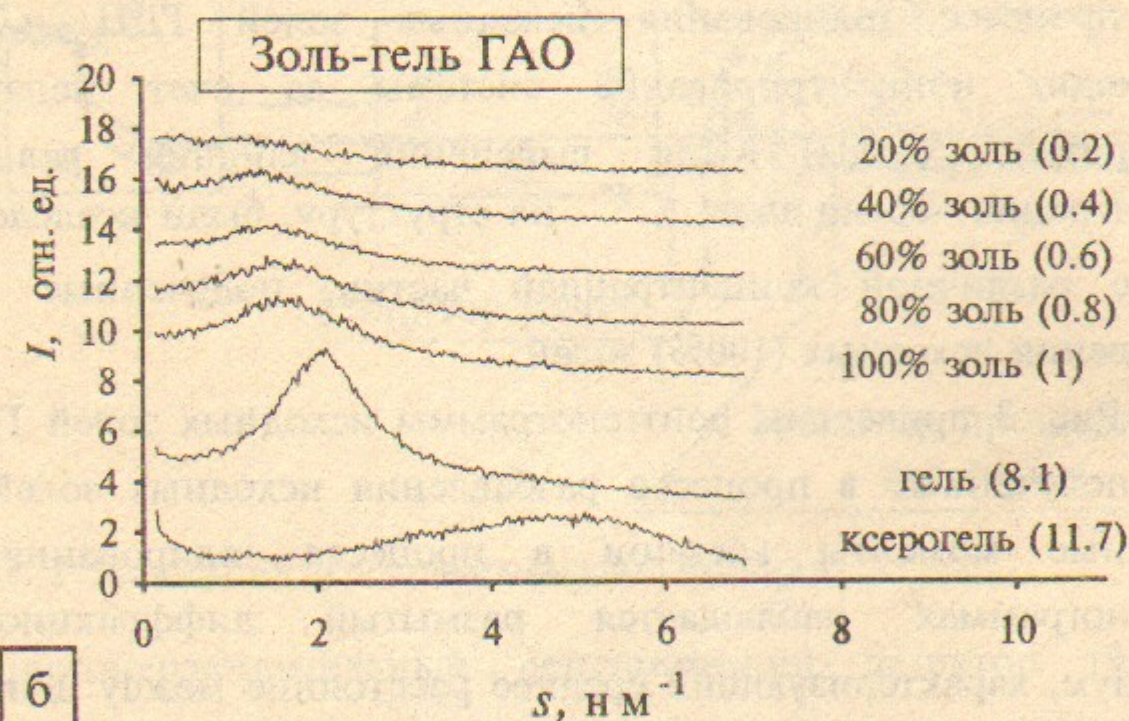
В процессе гелирования исходных золой ГДЦ и ГОА происходит концентрирование системы за счет испарения растворителя (воды). Для выяснения влияния величины концентрации частиц золя C^N на структуру, были исследованы золи с различной концентрацией частиц, полученные путём разбавления исходных (100%) золой.

На Рис. 3 приведены рентгенограммы исходных золой ГДЦ и ГОА, полученные в процессе разбавления исходных золой и в различные моменты времени в процессе гелирования. На рентгенограммах наблюдается размытый дифракционный максимум, характеризующий среднее расстояние между центрами рассеяния (первичными частицами). Среднее расстояние r между такими центрами рассеяния можно оценить из откорректированного соотношения Вульфа-Брэгга [12]:

$$r = 0.615 \cdot \frac{\lambda}{\sin \theta} = 0.615 \cdot \frac{4\pi}{s}, \quad (1)$$



а



б

Рис. 3 Рентгенограммы золь (I - интенсивность рассеянного излучения, s - величина вектора рассеяния) с различным значением величины концентрации и в процессе гелирования: а) - система золь-гель ГДЦ; б) - система золь-гель ГОА. Величины нормированной плотности частиц C_{norm}^N , вычисленные в предположении не взаимодействующих и неизменяющихся частиц в растворе, изображены в скобках.

где λ - длина волны рентгеновского излучения, 2θ - угол, соответствующий максимуму дифракционного пика, $s = \frac{4\pi}{\lambda} \cdot \sin\theta$ - величина вектора рассеяния. Размер частиц можно оценить, используя метод аппроксимации [13]. Дифракционный максимум аппроксимируется функцией:

$$F(q) = \frac{A}{d} \left\{ \frac{1}{u^4 - u^2 q_0^2 + \frac{1}{4} (q^2 - q_0^2)^2} \right\}, \quad (2)$$

где d - размер области когерентного рассеяния (размер частицы), $q_0^2 = \left(u^2 - \frac{1}{d^2}\right)$ - величина параметра $q = 2\pi s$ в максимуме кривой, u - параметр, A - константа.

Графики зависимости среднего расстояния между частицами r и размера частиц d , рассчитанных из соотношений (1) и (2), в исходных золях от нормированной концентрации частиц $C_{norm}^N = C^N / C_0^N$ золя в процессе разбавления и гелирования приведены на Рис. 4. C_0^N - концентрация частиц исходного (100%) золя. Величины C_{norm}^N вычислялись для каждого состояния золь-гель системы в предположении не взаимодействующих и неизменяющихся частиц в растворе. Эти величины на Рис. 3 изображены в скобках.

В случае не взаимодействующих и неизменяющихся частиц в растворе должна наблюдаться следующая зависимость среднего расстояния между частицами r от нормированной концентрации частиц C_{norm}^N :

$$r = \left(\frac{B}{C_{norm}^N} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad (3)$$

где B - константа. Для сравнения на Рис. 4 непрерывной линией изображены графики зависимости расстояния между частицами r от нормированной концентрации частиц C_{norm}^N , вычисленные из соотношения (3) с $B=252 \text{ нм}^3$ для золя ГДЦ и с $B=54 \text{ нм}^3$ для золя ГОА. Видно, что при разбавлении исходных золь среднее расстояние между частицами r изменяется согласно соотношению (3) (в диапазоне изменения величин нормированной концентрации частиц $0 \leq C_{norm}^N \leq 1$). В процессе гелирования (в диапазоне изменения величин нормированной концентрации частиц $1 < C_{norm}^N$) среднего расстояния между частицами значительно отличается от вычисленного из уравнения (3). В случае исходного золя ГДЦ расстояние между частицами быстро уменьшается на начальной стадии гелирования. Такое поведение можно объяснить наличием оболочки вокруг ядра первичной частицы с толщиной $h \approx 1 \div 2 \text{ нм}$ ($h \approx a \cdot (r - d) \cdot 0.5$, где $a < 1$). Мы считаем, что оболочка состоит из молекул воды. На начальной стадии гелирования оболочка разрушается, что приводит к уменьшению расстояния между частицами. Затем, при дальнейшем высушивании, расстояние между частицами увеличиваются. В случае золя ГОА не наблюдается быстрого уменьшения расстояния между частицами на начальной стадии гелирования. Это можно также объяснить наличием оболочки вокруг ядра первичной частицы, которая разрушается не так быстро, как в случае золя ГДЦ, а на протяжении всего процесса гелирования.

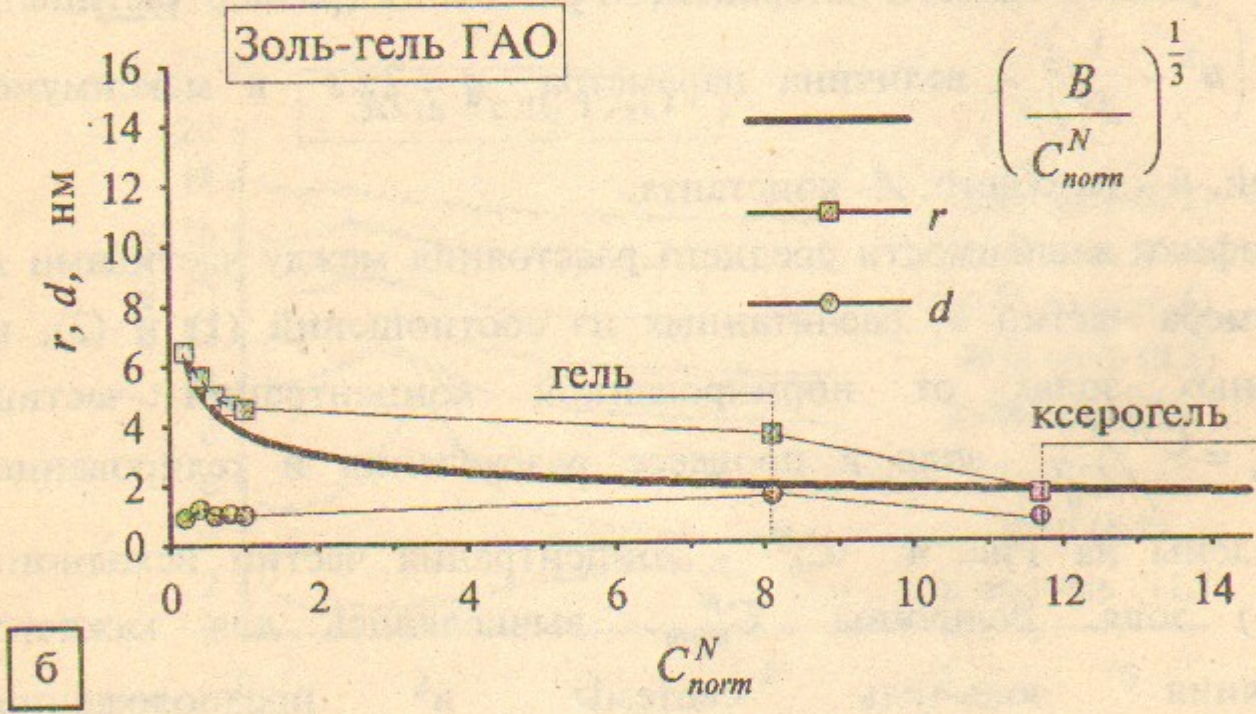
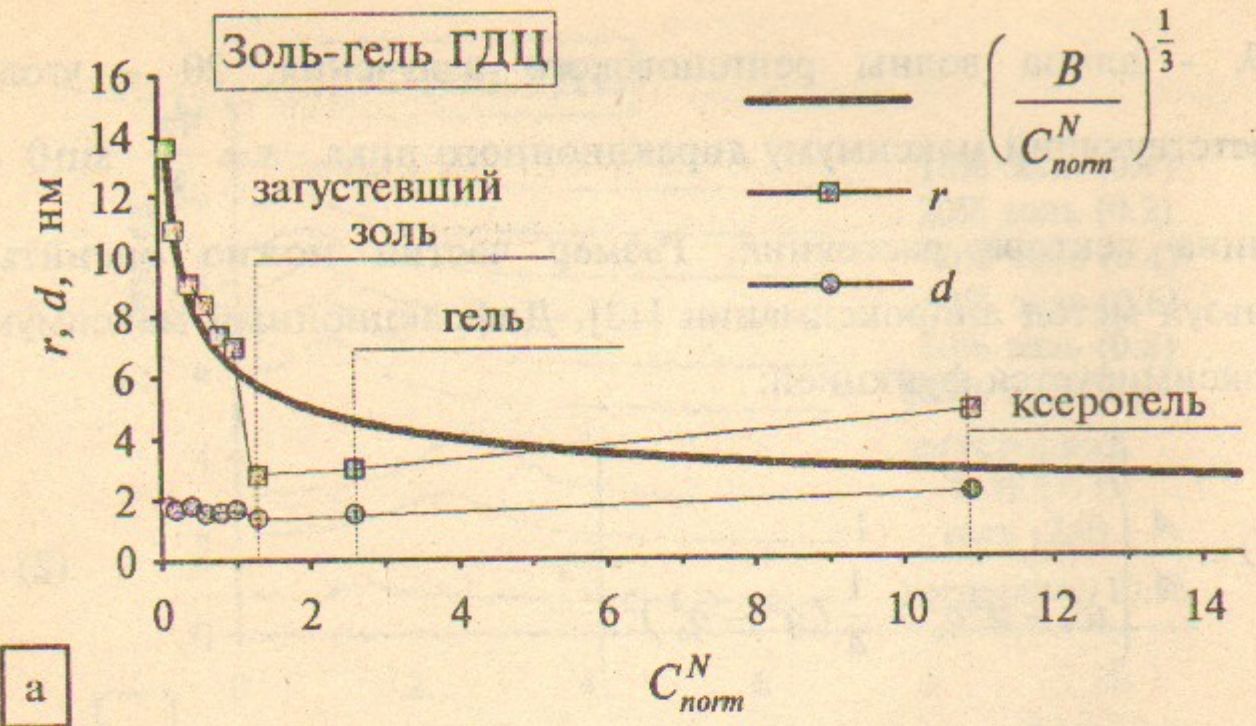
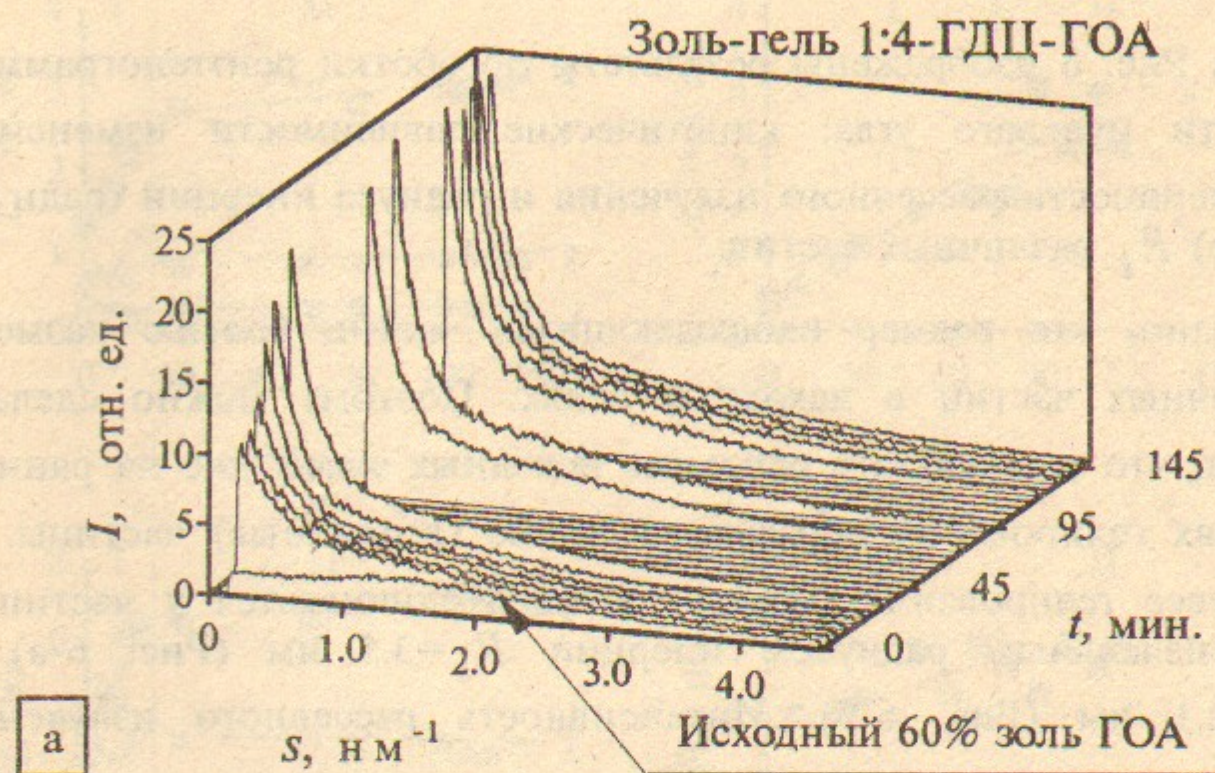


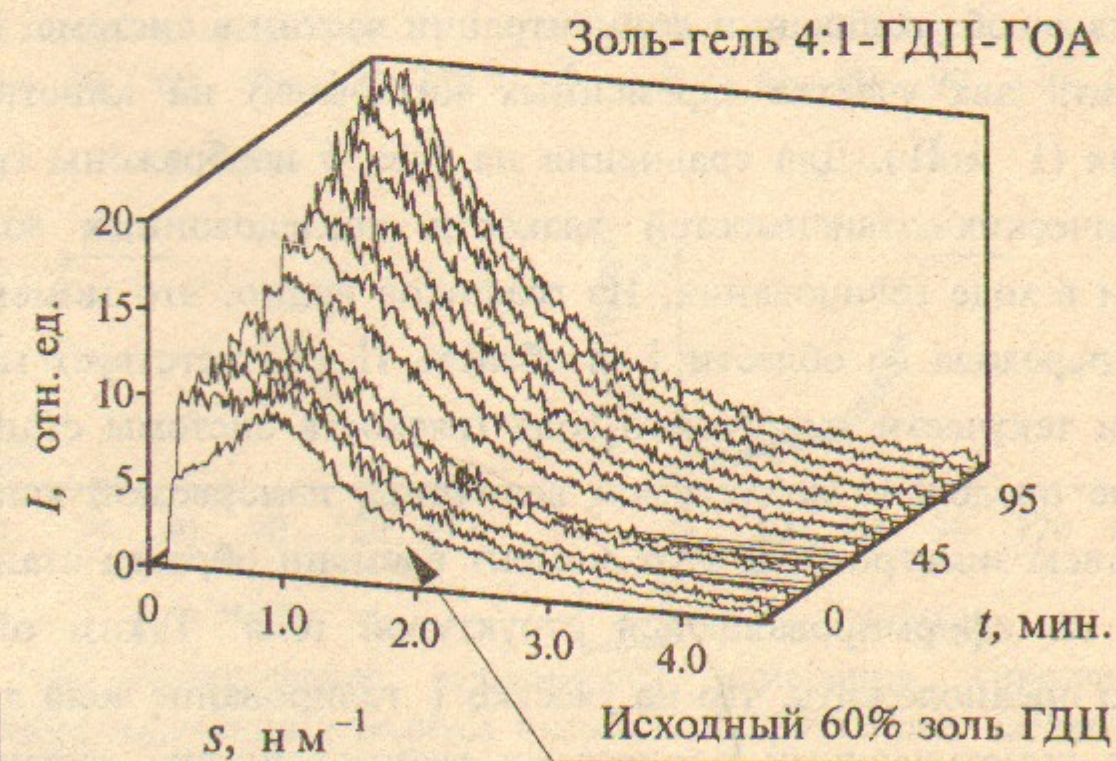
Рис. 4 Зависимость расстояния между первичными частицами r и размера частиц d от величины нормированной концентрации частиц золя C_{norm}^N при разбавлении исходного золя водой и в процессе гелирования: а) - система золь-гель ГДЦ; б) - система золь-гель ГОА. Для сравнения непрерывной линией изображены графики зависимости расстояния между частицами r от нормированной концентрации частиц C_{norm}^N , вычисленные из соотношения (3).

На Рис. 5 изображена серия рентгенограмм, полученных в процессе гелирования смешанных золь ГДЦ-ГОА с различным соотношением компонентов. На рентгенограммах на начальных стадиях наблюдается дифракционный максимум. В случае смешанного золь с соотношением компонентов 1:4 (1:4-ГДЦ-ГОА, Рис. 5-а) дифракционный максимум соответствует рассеянию на первичных частицах исходного 60% золь ГОА ($C_{norm}^N = 0.6$). В случае смешанного золь с соотношением компонентов 4:1 (4:1-ГДЦ-ГОА, Рис. 5-б) дифракционный максимум соответствует рассеянию на первичных частицах исходного 70% золь ГДЦ ($C_{norm}^N = 0.7$). Для сравнения на графиках изображены рентгенограммы соответствующих исходных 60% золь.

В процессе гелирования положение дифракционного максимума практически не изменяется, что свидетельствует об отсутствии концентрирования смешанных золь в процессе гелирования. Для дальнейшей обработки рентгенограмм дифракционные максимумы вычитались из рентгенограмм. Информация о размерах рассеивающих центров в этих системах была получена в результате обработки прилегающей к нулевому углу рассеяния части кривой рассеяния в приближении Гинье [6]. В случае смешанного золь 1:4-ГДЦ-ГОА можно выделить на кривых рассеяния три области, соответствующие рассеянию на частицах трёх типов (имеющих разный размер). В случае смешанного золь 4:1-ГДЦ-ГОА можно выделить на кривых рассеяния только одну область, соответствующую рассеянию на частицах одного типа (имеющих одинаковый размер).



а



б

Рис. 5 Рентгенограммы бинарных золь с различным содержанием компонентов в процессе гелирования: а) - бинарный золь 4:1-ГДЦ-ГОА; б) - бинарный золь 1:4-ГДЦ-ГОА. Для сравнения на графиках изображены рентгенограммы исходных 60% золь ГДЦ и ГОА ($C_{norm}^N = 0.6$).

На Рис. 6 изображены результаты обработки рентгенограмм в области нулевого угла: кинетические зависимости изменения интенсивности рассеянного излучения и радиуса инерции (радиуса Гинье) R_g различных частиц.

Видно, что размер наблюдающихся частиц больше размера первичных частиц в исходных золях. Поэтому можно сделать вывод, что в результате сливания исходных золь уже на ранних стадиях гелирования образуются новые (вторичные) частицы. В процессе гелирования размер частиц увеличивается у частиц с первоначальным радиусом инерции $R_g=3.5$ нм (Рис. 6-а) и $R_g=2.1$ нм (Рис. 6-б). Интенсивность рассеянного излучения этими частицами также значительно увеличивается, что свидетельствует об увеличении концентрации частиц в системе. Можно выделить два участка (временных интервала) на кинетических кривых (I и II). Для сравнения на Рис. 6 изображены графики кинетических зависимостей вязкости исследованных золь-гель систем в ходе гелирования. Из графиков видно, что момент времени перехода из области I в область II соответствует моменту потери текучести гелирующего золя (вязкость системы становится больше предельно допустимой величины, измеряемой капиллярным вискозиметром). В этот момент времени образец становится гелем со сформировавшейся структурой геля. Таким образом, можно предположить, что на участке I гелирование золя лимитируется кинетическими процессами взаимодействия частиц золя. На этой стадии происходит агрегирование частиц. На участке II вязкость системы превышает предельную величину вязкости, которая может быть измерена капиллярным вискозиметром. Поэтому можно предположить, что процесс гелирования на этой стадии лимитируется процессами диффузии частиц в системе.

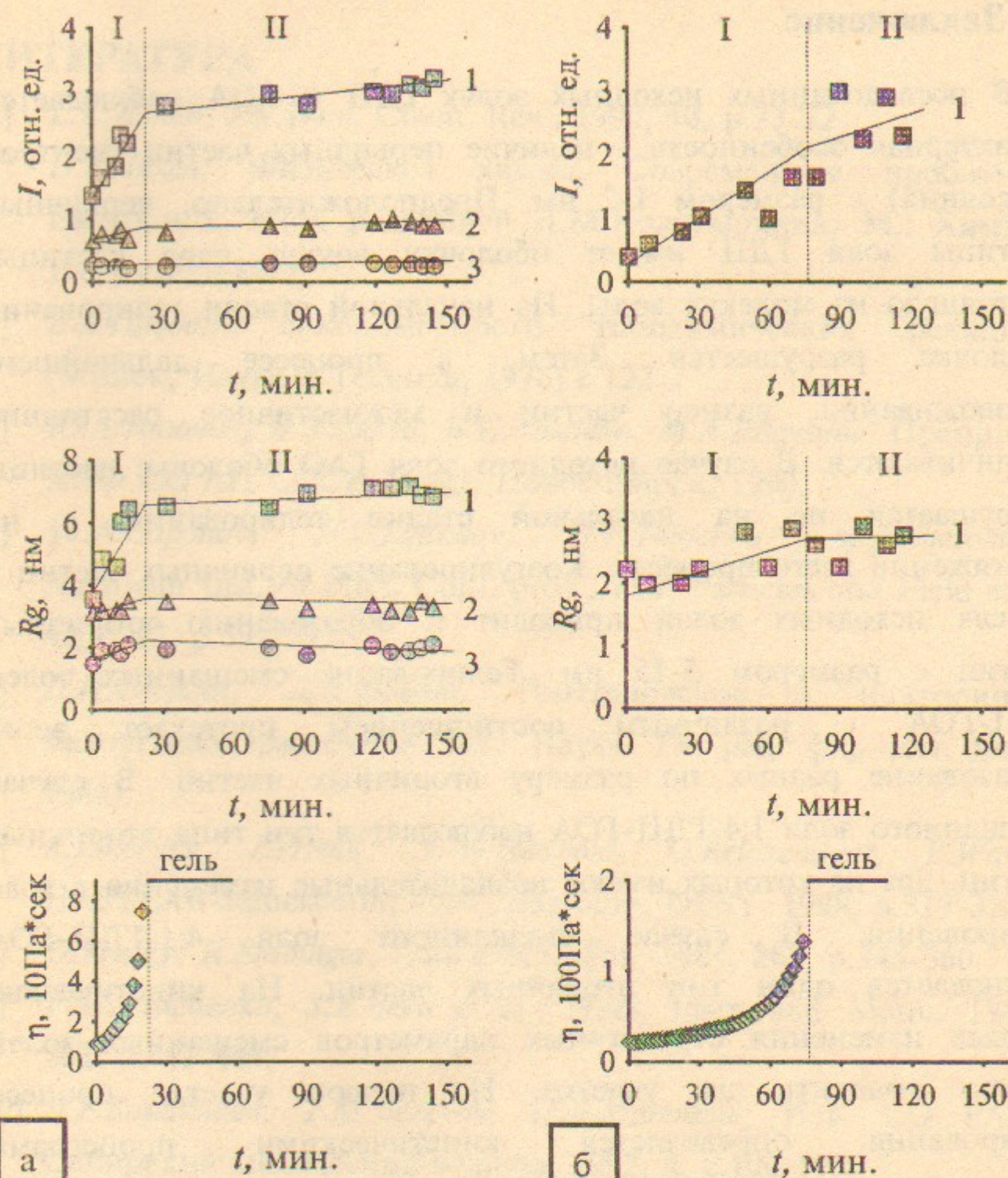


Рис. 6 Кинетические зависимости изменения интенсивности рассеянного излучения и радиуса инерции R_g различных частиц (отмеченных цифрами 1, 2, 3) смешанных золь в ходе гелирования: а) - бинарный золь 4:1-ГДЦ-ГОА; б) - бинарный золь 1:4-ГДЦ-ГОА. Цифрами I и II отмечены на графиках различные участки кинетических кривых. Для сравнения изображены графики кинетических зависимостей изменения вязкости соответствующих систем золь-гелей в ходе гелирования.

4 Заключение

В исследованных исходных золях ГДЦ и ГОА наблюдается характерная особенность - наличие первичных частиц (центров рассеяния) с размером 1-2 нм. Предположительно, первичные частицы золя ГДЦ имеют оболочку вокруг ядра частицы, состоящую из молекул воды. На начальной стадии гелирования оболочка разрушается. Затем, в процессе дальнейшего обезвоживания, размер частиц и межчастичное расстояние увеличиваются. В случае исходного золя ГОА оболочка частицы разрушается не на начальной стадии гелирования, а на протяжении всего процесса. Коагулирование первичных частиц в смесях исходных золь приводит к образованию вторичных частиц с размером 5-15 нм. Гелирование смешанных золь ГДЦ-ГОА с различным соотношением протекает через образование разных по размеру вторичных частиц. В случае смешанного золя 1:4-ГДЦ-ГОА наблюдается три типа вторичных частиц, два из которых имеют незначительные изменения в ходе гелирования. В случае смешанного золя 4:1-ГДЦ-ГОА наблюдается один тип вторичных частиц. На кинетических кривых изменения структурных параметров смешанных золь можно выделить два участка. На первом участке процесс гелирования определяется кинетическими процессами взаимодействия частиц золь. На втором участке процесс гелирования определяется, предположительно, процессами диффузии частиц в растворе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (93-03-04235).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *L.L.Hench, J.K.West*, Chem. Rev., 1990, **90**, p.33-72
- [2] *Н.З.Ляхов*. Физическая химия. Современные проблемы. Ежегодник. (Под редакцией Л.М.Колотыркина, М.: Химия, 1988) с.221-247.
- [3] *Е.А.Продан*. Закономерности топохимических реакций, (Минск, Наука и Техника, 1976) с.122.
- [4] *Ю.А.Гапонов, Н.З.Ляхов, Б.П.Толочко, М.А.Шеромов*. Препринт ИЯФ СО АН СССР, 90-23, Новосибирск, 1990.
- [5] *Yu.A.Gaponov, N.Z.Lyakhov, B.P.Tolochko, M.A.Sheromov*. American Inst. of Phys. Conf. proc., **258**, Particles and Field ser., 49, 1992, p.591-597.
- [6] *Д.И.Свергун, Л.А.Фейгин*, Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. (М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1986).
- [7] *A.Emerling, J.Fricke, H.-G.Haubold, G.Reichenauer, P.Wang*, HASYLAB-Jahresbericht 1988, Hamburg, DESY, 1988, p.319-320.
- [8] *O.Kratky, H.Stabinger*, Coll. Polim. Sci., 1984, **262**, p.345-360.
- [9] *V.M.Aultchenko, S.E.Baru et al.*, Nucl. Instr. and Meth., 1983, **208**, p.443-444.
- [10] *Л.Г.Каракчиев, Т.М.Беленок, П.Л.Митякин*, Изв. СО РАН, Сибирский химический журнал, 1992, **4**, с.100-105.
- [11] *Л.Г.Каракчиев, Т.М.Беленок, П.Л.Митякин*, Изв. СО РАН, Сибирский химический журнал, 1992, **5**, с.35-39.
- [12] *A.Guiner, G.Fournet*, Small angle scattering of X-rays, (Wiley, New-York, 1955).
- [13] *А.Н.Бекренёв, Л.И.Миркин*, Малоугловая рентгенография деформации и разрушения металлов. (Московский университет, Москва, 1991) с.156-159.