

УДК 546.64 : 54.057

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА МИКРО- И МЕЗОСТРУКТУРЫ МОНОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ $Y(OH)CO_3$

© 2012 г. И. Г. Чувашова, А. С. Ванецев, О. М. Гайтко, Г. П. Копица,
В. Гарамус, Ю. В. Орловский, академик **Ю. Д. Третьяков**

Поступило 09.06.2012 г.

Монодисперсные коллоидные частицы контролируемой формы и размера находят широкое применение при создании оптических и магнитных материалов. В последнее время стабильные суспензии монодисперсных частиц используют в таких областях, как адресная доставка лекарств и нанесение биологических меток [1]. На данный момент существует много различных подходов к синтезу монодисперсных коллоидных частиц. Наиболее перспективный из них связан с применением методик гомогенного осаждения для частиц неорганических веществ и техники эмульсионной полимеризации для полимерных материалов [2].

Процесс формирования монодисперсных коллоидных частиц в первом приближении может быть объяснен при помощи модели ЛаМера [2, 3], заключающейся в мгновенном образовании зародышей во всем реакционном объеме с их последующим медленным ростом. Ключевой особенностью формирования ансамбля монодисперсных частиц в рамках данной модели является временное разделение процессов образования зародышей и их роста. Модель ЛаМера хорошо описывает процессы образования монодисперсных частиц размером до нескольких десятков нанометров.

Однако получены экспериментальные доказательства недостаточности этой модели для описания процессов образования больших частиц (более 100 нм). Так, было обнаружено, что осаждаемые из раствора сферические частицы, в частности ZnS , CdS , Fe_2O_3 , характеризуются поликристаллической структурой. Более того, экспериментально доказано, что синтезированные частицы состоят из субчастиц с размером в десятки нанометров [4].

Для объяснения накопленных экспериментальных данных необходимо решить две основные задачи. Во-первых, описать кинетику роста частиц, характеризующихся узким распределением по размерам, а во-вторых, установить механизм образования частиц одинаковой формы. Как показано в работе [4], для адекватного описания процессов формирования ансамбля монодисперсных частиц большого размера (агрегатов) в модель необходимо ввести связь между скоростями роста этих вторичных частиц и образования первичных зародышей. Таким образом, уравнения, описывающие кинетику роста агрегатов, должны включать в себя скорость зародышеобразования.

Использование этого подхода позволило авторам работы [4] создать многостадийную модель роста агрегатов с узким распределением по размерам, довольно точно описывающую целый ряд экспериментальных данных. К сожалению, этот подход не объясняет причину образования частиц той или иной формы. Из общих соображений ясно, что сферическая форма частиц отвечает минимальной удельной поверхностной энергии, однако известно [2], что в ряде случаев образуются ансамбли монодисперсных частиц с формой, отличной от сферической. Объяснения этого факта для ансамблей монодисперсных частиц аморфных материалов в настоящее время не существует.

Одним из наиболее удобных реагентов для гомогенного осаждения является мочевины, которая обеспечивает постоянную низкую концен-

Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова

Институт общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова

Российской Академии наук, Москва

Петербургский институт ядерной физики
им. Б.П. Константинова

Научно-исследовательского центра "Курчатовский
институт", Гатчина Ленинградской обл.

Helmholtz-Zentrum Geesthacht, Zentrum
für Material- und Küstenforschung,
Geesthacht, Germany

Институт общей физики им. А.М. Прохорова
Российской Академии наук, Москва

Institute of Physics, University of Tartu, Estonia

трацию осадителя за счет медленного разложения при повышенных температурах (80°C и более). Нагреванием водных растворов в присутствии мочевины могут быть синтезированы различные неорганические частицы с узким распределением по размерам и с заданной формой [2]. Медленное разложение мочевины приводит к образованию анионов-осадителей (HO^- и CO_3^{2-}), гомогенно распределенных по реакционному объему, что позволяет избежать локальных градиентов концентрации осадителя. Таким образом, возможно осуществление процессов зародышеобразования и роста зародышей в контролируемом режиме [3].

Среди многих видов монодисперсных коллоидных частиц, синтезируемых с использованием методики гомогенного осаждения в присутствии мочевины, наибольший интерес исследователей привлекают частицы соединений РЗЭ. Это связано с возможностью их применения в оптических устройствах, источниках света и лазерного излучения [5]. Так, например, оксид иттрия, допированный ионами Eu^{3+} , широко используется в качестве красного люминофора в плазменных панелях и дисплеях с автоэлектронной эмиссией [6, 7]. Помимо этого, порошки на основе допированного оксида иттрия могут быть применены для создания оптически прозрачной керамики [8, 9], используемой в качестве твердотельных лазеров и керамических сцинтилляторов.

Целью настоящей работы является исследование влияния мольного соотношения реагентов и поверхностно-активных веществ (ПАВ) на микро- и мезоструктуры формирующихся монодисперсных порошков $\text{Y}(\text{OH})\text{CO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, характеризующихся частицами сферической формы.

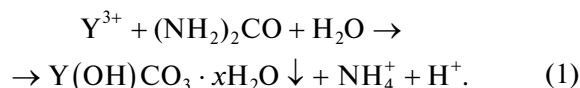
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных использовали следующие реагенты: $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.), $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ (ч.), NaOH (х.ч.), H_2SO_4 (ч.).

Для исследования влияния мольного соотношения нитрат иттрия : мочевина в водные растворы $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.03 М) добавляли мочевины в мольном соотношении 1 : 1; 1 : 5; 1 : 10; 1 : 15; 1 : 20. С целью исследования влияния ПАВ на процессы формирования монодисперсных частиц в систему с соотношением нитрат иттрия : мочевина, равным 1 : 5, вводили 2 мл 5 мас. % водного раствора поливинилового спирта (х.ч.).

Полученные растворы помещали в колбы емкостью 500 мл и нагревали в инверторной микроволновой печи NN-SD556M (выходная мощность 150 Вт, частота излучения 2.45 ГГц) до кипения и выдерживали при кипении в течение 3 ч.

При этом происходило осаждение гидроксокарбоната иттрия в соответствии с реакцией



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

Измерения малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН) были проведены на установке SANS-1 (реактор FRG1, Гестахт, Германия). Использование нейтронов с длиной волны $\lambda = 8.19 \text{ \AA}$, $\Delta\lambda/\lambda = 10\%$ и четырех дистанций образец–детектор ($\text{SD} = 0.7, 1.8, 4.5$ и 9 м) позволяло измерять интенсивность рассеяния нейтронов в диапазоне переданных импульсов $5 \cdot 10^{-2} < q < 2.5 \text{ нм}^{-1}$. Рассеянные нейтроны регистрировали двумерным позиционно-чувствительным ^3He -детектором.

Образцы $\text{Y}(\text{OH})\text{CO}_3$ помещали в кварцевую кювету толщиной 1 мм. Исходные спектры для каждого интервала по q корректировали, применяя стандартную процедуру [10] с учетом рассеяния нейтронов арматурой установки и кюветой, а также фона зала. Полученные двумерные изотропные спектры были азимутально усреднены и приведены к абсолютным значениям путем нормировки на сечение некогерентного рассеяния 1 мм воды H_2O с учетом эффективности детектора [10] и насыпной плотности (ρ_n) для каждого из образцов. Все измерения проводили при комнатной температуре.

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

Измерение удельной площади поверхности порошков $\text{Y}(\text{OH})\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ проводили методом низкотемпературной адсорбции азота с использованием анализатора АТХ-06 (Россия). В качестве газа-носителя применяли гелий марки А. Перед измерениями образцы дегазировали при 150°C на воздухе в течение 30 мин. На основании полученных данных рассчитывали удельную площадь поверхности образцов с использованием модели Брюнауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) по восьми точкам.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изначально предполагалось, что увеличение количества мочевины по отношению к нитрату иттрия в исходном растворе соответствует увеличению концентрации осадителя и, таким обра-

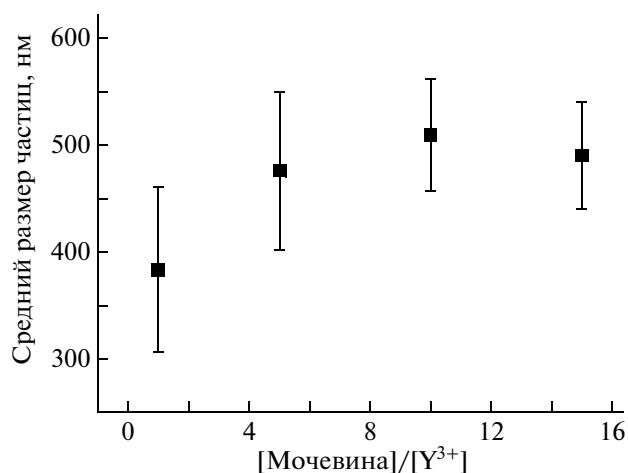


Рис. 1. Зависимость среднего размера формирующихся частиц гидроксикарбоната иттрия от мольного избытка мочевины.

Допуски на графике соответствуют ширине распределения частиц по размерам. Содержание мочевины дано в расчете на 1 моль Y^{3+} .

зом, должно приводить к увеличению скорости процессов зародышеобразования и агрегации зародышей. При этом, учитывая двухстадийность процесса формирования сферических частиц (формирование и рост зародышей за счет питающей среды и срастание зародышей в сферические агрегаты), сложно было предсказать, как именно повлияет увеличение концентрации осадителя на средний размер частиц, поскольку его влияние на процесс на разных стадиях оказывается разнонаправленным.

По данным растровой электронной микроскопии (рис. 1), увеличение избытка мочевины 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 площади поверхности образцов до некоторого предела монотонно убывают с увеличением избытка мочевины, а затем остаются фактически неизменными. При этом следует обратить внимание на тот

Таблица 1. Выход реакции образования гидроксикарбоната иттрия в зависимости от избытка мочевины

Соотношение Y^{3+} : мочевина (моли)	Выход реакции (ω), %	Соотношение Y^{3+} : мочевина (моли)	Выход реакции (ω), %
1 : 1	5	1 : 10	34
1 : 5	18	1 : 15	36

факт, что с увеличением среднего размера частиц происходит одновременное сужение распределения их по размерам, определяемого как ширина на полувысоте зависимости доли частиц в образце от их размера в приближении нормального распределения частиц по размерам.

Этот результат, по всей видимости, связан с тем, что за счет снижения избыточной поверхностной энергии рост частиц замедляется по мере увеличения их размера. Таким образом, в условиях более высокого пересыщения более мелкие частицы “догоняют” по размеру более крупные, за счет чего и сужается распределение по размерам. Аналогичная картина наблюдалась нами ранее и при изучении влияния скорости охлаждения на параметры распределения частиц по размерам [3].

Выход реакции для образцов с различным мольным избытком мочевины приведен в табл. 1. Видно, что увеличение избытка мочевины до определенного момента приводит к симбатному увеличению выхода реакции, однако при превышении пятнадцатикратного избытка дальнейшее увеличение содержания мочевины перестает оказывать влияние на выход реакции. Возможно, что такой результат связан с увеличением скорости конкурирующей реакции разложения мочевины и образованием газообразных продуктов — NH_3 и CO_2 . При сильном увеличении скорости этого процесса избыток мочевины может расходоваться именно на него, а не на осаждение гидроксикарбоната.

На рис. 2 представлены кривые рассеяния $d\Sigma(q)/d\Omega$ монодисперсными порошками $Y(OH)CO_3 \cdot xH_2O$, полученными при различных мольных соотношениях нитрат иттрия : мочевина (кривые для соотношений 1 : 5, 1 : 10 и 1 : 15 умножены на коэффициенты 2, 4 и 6 соответственно для наглядности). Из этого рисунка ясно видно, что характер наблюдаемого рассеяния практически не зависит от мольного соотношения и общим для всех образцов является то, что на соответствующих кривых рассеяния имеются два разных диапазона по q , в которых характер поведения сечения рассеяния $d\Sigma(q)/d\Omega$ резко различается. Так, в области малых $q < q_c$ (где $q_c \sim 0.75 \text{ нм}^{-1}$ — точка перехода из одного режима рассеяния в другой) для всех образцов сечение рассеяния подчиняется степенному закону q^{-n} . Как известно, такая степенная зависимость наблюдается в случае широкого распределения рассеивающих неоднородностей в области размеров $R_{\max} \gg R_{\min}$, если выполняется условие

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

Кроме того, степенной закон рассеяния означает, что неоднородности, дающие основной вклад в рассеяние, достаточно велики, так что

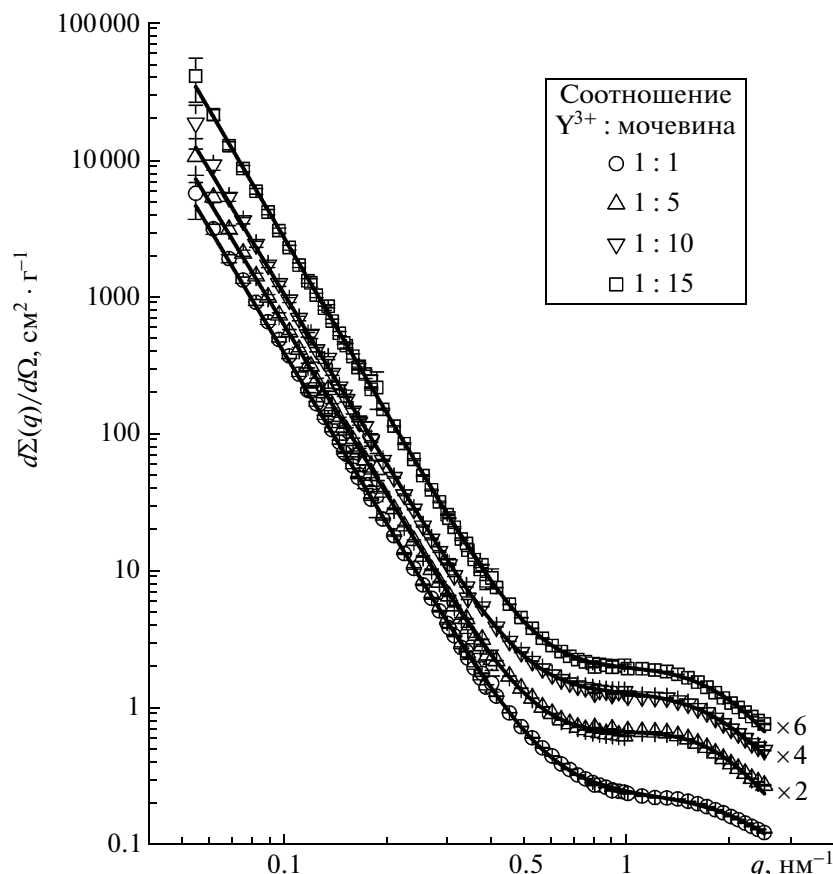


Рис. 2. Зависимости дифференциального сечения $d\Sigma(q)/d\Omega$ МУРН образцами гидроксикарбоната иттрия, полученными при различных мольных соотношениях нитрат иттрия : мочевины, от переданного импульса (q). Сплошные линии – результат аппроксимации экспериментальных данных по формуле (4).

выполнено условие $q_{\min}R \gg 1$. В работе [11] был предложен более точный практический критерий для определения характерного размера неоднородностей: $q_{\min}R \sim 3.5$. В нашем случае $q_{\min} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$ и для характерного размера неоднородностей получаем $R \sim 70 \text{ nm}$. Отсутствие отклонения от степенной зависимости (выхода в область Гинье) на кривых рассеяния при малых q , в свою очередь, означает, что радиус гирации (R_g) превышает максимальный размер неоднородностей ($R_{\max}$), рассеяние на которых может быть зарегистрировано в эксперименте с данным разрешением прибора, т.е. $R_g > 70 \text{ nm}$.

Значения показателя степени n , найденные из наклона прямолинейных участков экспериментальных кривых $d\Sigma(q)/d\Omega$, построенных в двойном логарифмическом масштабе, лежат в интервале от 4.13 до 4.28. Этот закон рассеяния характерен для пористых систем с так называемой диффузной поверхностью, для которых показатель степени $n = (4 + 2\beta) > 4$, где $0 \leq \beta \leq 1$ – показатель степени, характеризующий закон изменения ядерной плотности (ρ) в поверхностном

слое частиц [12]. Если предположить, что частицы обладают гладкой поверхностью, то ρ будет зависеть лишь от расстояния x от точки на поверхности. Таким образом, $\rho(x)$ может быть представлена в виде:

$$\begin{aligned} \rho(x) &= 0 & x < 0, \\ \rho(x) &= \rho_0(x/\alpha)^\beta & 0 \leq x \leq \alpha, \\ \rho(x) &= \rho_0 & x \leq \alpha, \end{aligned} \quad (3)$$

где α – ширина переходного (“диффузного”) слоя, в котором ρ возрастает соответственно от нуля до ρ_0 .

В диапазоне $q > q_c$ для всех образцов на кривых рассеяния наблюдается широкий максимум, что, как известно [13], связано с наличием в системе ближнего порядка в расположении небольших рассеивающих неоднородностей.

Таким образом, наблюдаемая картина рассеяния свидетельствует о том, что в исследуемых образцах существуют рассеивающие неоднородности двух типов, очень сильно различающиеся по характерному масштабу. Возможно, что это две независимые структуры, однако наиболее вероят-

Таблица 2. Данные МУРН для образцов, синтезированных из растворов с различным избытком мочевины

Соотношение Y^{3+} : мочевины (моли)	$n = 4 + 2\beta$	$d_c = 2\pi/q_{\max}$	r_c
		нм	
1 : 1	4.16 ± 0.04	6.0 ± 0.1	0.43 ± 0.02
1 : 5	4.13 ± 0.04	5.5 ± 0.1	0.50 ± 0.03
1 : 10	4.15 ± 0.02	6.7 ± 0.1	0.51 ± 0.02
1 : 15	4.28 ± 0.04	6.1 ± 0.1	0.55 ± 0.02

но, что данная система состоит из агрегатов с “диффузной” поверхностью, построенных из первичных зародышей.

Исходя из изложенного выше, при анализе кривых рассеяния $d\Sigma(q)/d\Omega$ для всех исследуемых образцов нами, с учетом появления максимума при $q > q_c$, было использовано следующее выражение:

$$\frac{d\Sigma(q)}{d\Omega} = \frac{A_1}{q^n} + \frac{A_2}{((q - q_{\max})^2 + \kappa^2)^2} + I_{inc}, \quad (4)$$

где A_1 и A_2 – свободные параметры, первый из которых прямо пропорционален удельной площа-

ди поверхности рассеивающих неоднородностей (S) и ширине их “диффузного” слоя (α) [12], а второй прямо пропорционален как длине рассеяния на флуктуациях ядерной плотности, так и их концентрации; $\kappa = 1/r_c$ – обратный корреляционный радиус флуктуаций ядерной плотности (неоднородностей), на которых происходит рассеяние, а $q_{\max} = 2\pi/d_c$ (где d_c – расстояние между центрами неоднородностей) соответствует положению максимума на кривых рассеяния $d\Sigma(q)/d\Omega$. Параметр I_{inc} – некоторая, не зависящая от q , константа, обусловленная некогерентным рассеянием на атомах водорода, входящих в состав монодисперсных порошков $Y(OH)CO_3 \cdot xH_2O$.

Для получения окончательных результатов выражение (4) сворачивали с функцией разрешения установки, которую аппроксимировали функцией Гаусса и рассчитывали отдельно для каждого расстояния SD с использованием стандартной процедуры [14].

Экспериментальные данные зависимости $d\Sigma(q)/d\Omega$ обрабатывали по МНК во всем исследуемом диапазоне q . Результаты данного анализа представлены на рис. 2 и в табл. 2.

Согласно данным МУРН (табл. 2), поверхность агрегатов для всех синтезированных образцов является “диффузной” [12]. Это означает, что частицы всех синтезированных образцов характеризуются наличием поверхностного слоя с переменной плотностью. Такой результат находится в хорошем соответствии с теоретической моделью, согласно которой монодисперсные агрегаты должны состоять из плотного ядра, образованного слипшимися первичными зародышами, и более рыхлого поверхностного слоя, образовавшегося в результате осаждения непосредственно из раствора на уже сформировавшийся агрегат. При этом корреляционные радиусы (r_c), соответствующие первичным зародышам, сформировавшим сферический агрегат, слабо возрастают с ростом мольного соотношения нитрат иттрия : мочевины.

С целью замедления процессов агрегации первичных зародышей в исходные растворы вводили ПАВ (поливиниловый спирт). Мы предполагали, что за счет замедления агрегации удастся снизить средний размер формирующихся частиц. Как видно из рис. 3, введение ПАВ привело не просто к уменьшению среднего размера сферических агрегатов, а к полному их разрушению. По всей видимости, на начальном этапе осаждения, т.е. на стадии формирования первичных зародышей, на их поверхности происходит адсорбция молекул ПАВ, что вызывает резкое изменение механизма агрегации этих первичных зародышей. Скорее всего, снижение поверхностной энергии первичных зародышей после адсорбции молекул ПАВ приводит к тому, что выигрыш энергии при агрегации в частицы именно сферической формы

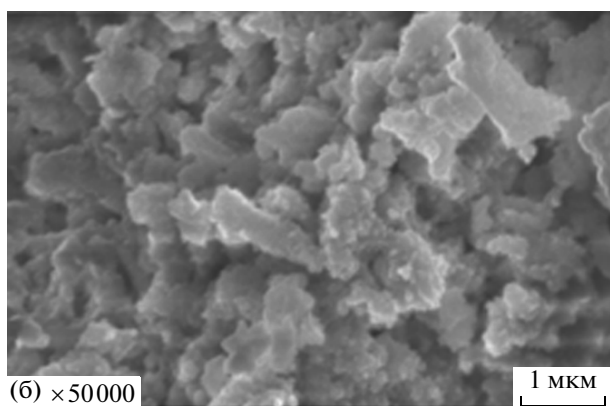
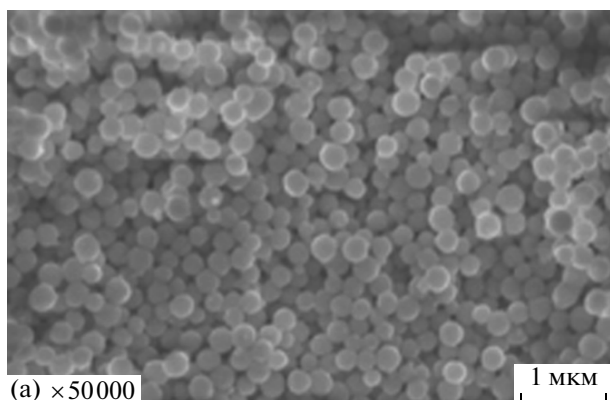


Рис. 3. Морфология частиц гидроксикарбоната иттрия, синтезированного в одинаковых условиях без поливинилового спирта (а) и с его добавлением (б).

(т.е. с минимальной удельной поверхностью) оказывается незначительным по сравнению с агрегацией в частицы произвольной формы.

Таким образом, в работе было исследовано влияние условий медленного высокотемпературного гидролиза нитрата иттрия в присутствии мочевины в водном растворе при микроволновом воздействии на микро- и мезоструктуры формирующихся частиц гидроксикарбоната иттрия. Показано, что увеличение мольного избытка мочевины приводит к симбатному увеличению среднего размера формирующихся сферических частиц гидроксикарбоната иттрия. При этом распределение частиц по размерам становится более узким. Введение ПАВ в исходный раствор препятствует образованию монодисперсных сферических агрегатов, что, по всей видимости, связано с уменьшением поверхностной энергии первичных зародышей гидроксикарбоната иттрия.

Исследования проведены с использованием оборудования центра коллективного пользования ИОНХ РАН.

Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума РАН (программа фундаментальных исследований № 8), РФФИ (грант 11–02–91152–ГФЕН_а), Совета при Президенте РФ для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук (грант МК–2607.2011.3) и European Social Fund (грант # МТТ50).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Li J.-G., Li X., Sun X., et al. // Chem. Mater. 2008. V. 20. № 6. P. 2274–2281.
2. Matijević E. // Chem. Mater. 1993. V. 5. P. 412–426.
3. Ванцев А.С., Карпухина Е.А., Чувашова И.Г. и др. // ДАН. 2010. Т. 435. № 3. С. 338–342.
4. Park J., Privman V., Matijević E., et al. // J. Phys. Chem. 2001. V. 105. P. 11630–11635.
5. Matijević E., Hsu W.P. // J. Colloid Interface Sci. 1987. V. 118. P. 506–523.
6. Kim E.J., Kang Y.C., Park H.D., Ryu S.K. // Mater. Res. Bull. 2003. V. 38. P. 515–524.
7. Lenggono I.W., Itoh Y., Okuyama K. // J. Mater. Res. 2004. V. 19. № 12. P. 3534–3539.
8. Greskovich C.D., Cusano D., Hoffman D., et al. // J. Amer. Ceram. Soc. Bull. 1992. V. 71. P. 1120–1130.
9. Fornasiero L., Mix E., Peters V., et al. // Ceram. Int. 2000. V. 26. P. 589–592.
10. Wignall G.D., Bates F.S. // J. Appl. Cryst. 1986. V. 20. P. 28–40.
11. Bale H.D., Schmidt P.W. // Phys. Rev. Lett. 1984. V. 38. P. 596–599.
12. Schmidt P.W., Avnir D., Levy D., et al. // J. Chem. Phys. 1991. V. 94. P. 1474–1479.
13. Beaucage G., Schaefer D.W. // J. Non-Cryst. Solids. 1994. V. 172/174. P. 797–805.
14. Schmatz W., Springer T., Schelten J., Ibel K. // J. Appl. Cryst. 1974. V. 7. P. 96–116.