

УДК 620.22.546.07

Ю.М. Феденко, Т.А. Донцова, І.М. Астрелін

**ТУРБІДИМЕТРИЧНИЙ МЕТОД ОЦІНКИ РОЗМІРІВ НАНОЧАСТИНОК
У “БІЛИХ ЗОЛЯХ” ZrO_2**

We determine the possibility of employing turbidimetric method for the express evaluation of particles sizes in “white sols” of zirconium oxide (IV) synthesized by hydrothermal method. We define the phase content in zirconium oxide (IV) synthesized by this method, which mainly comprises the tetragonal modification. We find the particles sizes of zirconium oxide (IV) obtained employing the turbidimetric method, as well as by using the ZetaSizer device. Hence the particles sizes are 62 and 65 nm. The obtained data shows that using turbidimetry as an express-method for calculating ZrO_2 particles sizes synthesized by the hydrothermal method.

Вступ

Оксид цирконію (IV) – сполука, яка привертає велику увагу дослідників завдяки особливим хімічним, фізичним, оптичним, діелектричним, механічним властивостям. Ці властивості дають можливість досить ефективно використовувати ZrO_2 як паливні комірки, каталізатор, кисневий сенсор, керамічний біоматеріал, а також у різних галузях мікроелектроніки [1].

Існує велика різноманітність методів синтезу оксиду цирконію (IV) як у вигляді тонких плівок (MOCVD, золь-гель процес тощо), так і у вигляді різних наноструктур (темплатний метод, електрохімічне анодування, гідротермальний синтез). При цьому все більшого розповсюдження набуває гідротермальний метод синтезу, оскільки він дає можливість, варіюючи умови (температуру, тиск, концентрацію, тривалість процесу), не тільки отримувати різні наноструктури, але й запобігти агломерації частинок, досягти високої кристалічності продукту, одержати більш-менш монодисперсні частинки (зазвичай до 100 нм) та зменшити температуру синтезу до 100–200 °C [1–6].

Гідротермальним методом оксид цирконію (IV) одержується у вигляді так званих “білих золь” (тобто у вигляді безбарвних дисперсних систем), діаметр частинок яких варіюється від 5 до 100 нм [7]. Таким чином, у цих системах можливе визначення розмірів частинок турбідиметричним методом, який є простим, дешевим, нетривалим у часі. Звісно, цей метод не є таким точним, якісним, як, наприклад, електронна мікроскопія, проте для попередньої оцінки середнього розміру утворених частинок і дослідження впливу параметрів гідротермального синтезу на дисперсність одержаних золь, на нашу думку, його було б доцільно використовувати.

Відомо [8], що якщо діаметр частинок не більший 30 нм (половина довжини хвилі падаючого світла), то для розрахунку їх розмірів можливе використання рівняння Релея. Зі збільшенням діаметра частинок закон Релея перестав виконуватися, і в цьому випадку можливе використання рівнянь, що впливають із загальної теорії світлорозсіювання або емпіричних співвідношень. Найбільш популярним серед останніх є рівняння Геллера [7]

$$D = k \cdot \lambda^{-\alpha}, \quad (1)$$

де D – оптична густина розчину; k – константа, яка не залежить від довжини хвилі; λ – довжина хвилі; α – константа, яка не залежить від співвідношення між розмірами частинок і довжини хвилі падаючого світла.

Це рівняння використовується, якщо діаметр частинок становить від 20 до 100 нм (від 1/10 до 1/3 довжини світлової хвилі). Як видно, діапазон розмірів частинок майже збігається з діапазоном розмірів частинок оксиду цирконію (IV), що утворюються при використанні гідротермального синтезу.

Таким чином, інтерес становить можливість використання турбідиметричного методу як попереднього експрес-методу для оцінки розмірів частинок у “білих золях” оксиду цирконію (IV), одержаних гідротермальним способом.

Постановка задачі

Мета дослідження полягає у визначенні можливості використання методу турбідиметрії як попереднього експрес-методу для оцінки розмірів частинок у “білих золях” оксиду цирконію (IV), що одержуються гідротермальним способом.

Матеріали і методи експериментальних досліджень

Об'єктом досліджень був оксид цирконію (IV), який одержувався гідротермальним методом. Як прекурсор використовувався оксихлорид цирконію ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) кваліфікації "хч". Синтез проводили таким чином: оксихлорид цирконію розчиняли в дистильованій воді для одержання розчину в концентрації 320 г/дм^3 (в перерахунку на ZrO_2). Одержаний розчин поміщали в тефлоновий реактор, який потім вносили в автоклав. Далі реакційну суміш нагрівали в автоклаві за температури 150°C протягом 1 год. Після закінчення процесу отриманий "білий золь" переносили в мірну колбу та розбавляли до таких концентрацій оксиду цирконію (IV) в розчині: 10, 30, 50, 70 г/дм^3 . Для кожної суспензії вимірювали значення оптичної густини при довжині хвилі 400 нм на фотоелектроколориметрі КФК-2. За одержаними значеннями оптичної густини (яка мала бути в діапазоні 0,7–0,95 [8]) суспензій з різними концентраціями оксиду цирконію (IV) вибирали робочу суспензію для подальшого дослідження в ній розміру частинок золю. У вибраній суспензії вимірювали значення оптичної густини D залежно від довжини хвилі λ . Одержані дані підставляли в логарифмічне рівняння Геллера (2)

$$\lg D = k - n \lg(\lambda_{\text{сер}}), \quad (2)$$

де n – тангенс кута нахилу прямої, що є коефіцієнтом заломлення світла, k – константа, що визначає положення прямої в системі координат (нею можна знехтувати, оскільки вона не бере участі в подальших розрахунках) [8].

За знайденим значенням n визначали значення відповідного йому коефіцієнта Z , який характеризує відношення розміру частинок до довжини хвилі [7], та підставляли його в рівняння Геллера (2):

$$Z = 8\pi r / \lambda_{\text{сер}}, \quad (3)$$

де r – радіус частинок; $\lambda_{\text{сер}}$ – середнє арифметичне множини значень довжин хвиль, за яких відбувалося вимірювання.

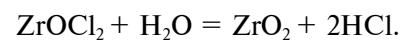
За формулою (3) після перетворень знаходили радіус частинок r . Таким чином, було зроблено припущення, що наночастинки в складі суспензії мають сферичну форму.

Розраховані значення розмірів частинок перевірялися за допомогою приладу ZetaSizer (Malvern).

Одержаний оксид цирконію (IV) досліджувався також методом рентгенофазового аналізу (РФА) на приладі ДРОН-3М.

Результати і їх обговорення

Одержання оксиду цирконію (IV) гідротермальним способом відбувалося згідно з реакцією



Одержаний таким чином ZrO_2 досліджувався рентгенофазовим аналізом (дифрактограма зображена на рис. 1).

Як можна бачити з рис. 1, на дифрактограмі оксиду цирконію (IV) виявлені піки, що відповідають тетрагональному та моноклінному ZrO_2 . Основною фазою в цьому зразку є тетрагональний оксид цирконію (IV). Моноклінний ZrO_2 міститься в незначній кількості.

Далі вимірювалася оптична густина розчинів ZrO_2 різної концентрації за довжини хвилі 400 нм. Виміряні значення оптичної густини для суспензій оксиду цирконію (IV) в концентрації 10, 30, 50 і 70 г/дм^3 дорівнювали 0,088, 0,306, 0,679 і 0,835 відповідно. Таким чином, для подальшого дослідження розміру частинок в суспензії оксиду цирконію (IV) було вибрано суспензію з концентрацією ZrO_2 70 г/дм^3 , оскільки лише в цієї суспензії оптична густина при $\lambda = 400 \text{ нм}$ лежить у діапазоні 0,7–0,95.

У вибраній суспензії ZrO_2 вимірювалася оптична густина залежно від довжини хвилі в діапазоні 400–600 нм. Одержані значення по-

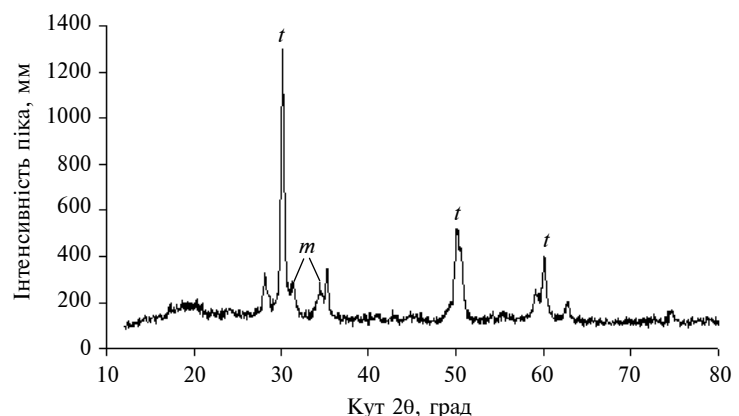


Рис. 1. Дифрактограма ZrO_2 , одержаного гідротермальним методом (t – тетрагональна модифікація, m – моноклінна модифікація)

дані в таблиці. Ці значення були прологарифмовані, та було побудовано залежність $\lg D$ від $\lg \lambda$ у вигляді графіка (рис. 2). За цим графіком було розраховано показник степеня n , який становить 3,482.

Таблиця. Залежність оптичної густини від довжини хвилі для суспензії ZrO_2 в концентрації 70 г/дм^3

Довжина хвилі, нм	Оптична густина
400	0,835
450	0,529
500	0,371
550	0,271
600	0,201

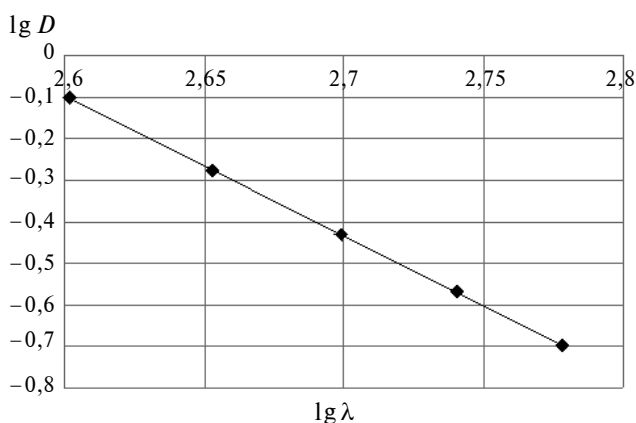


Рис. 2. Залежність оптичної густини суспензії ZrO_2 в концентрації 70 г/дм^3 від довжини хвилі

Значення коефіцієнта $Z = 3,5$ було знайдено за табличними даними [8]. З урахуванням такого значення Z за рівнянням Геллера (2) було розраховано діаметр частинок оксиду цирконію, що становить 65 нм.

Для перевірки точності методу турбідиметрії суспензію оксиду цирконію (IV) в концентрації 70 г/дм^3 було також проаналізовано на приладі ZetaSizer за допомогою оригінального програмного забезпечення ZetaSizer Software. Результати подано на рис. 3 і 4.

На рис. 3 зображена диференційна крива розподілу частинок ZrO_2 в суспензії за розмірами в усьому об'ємі. Як видно, середній вміст частинок ZrO_2 діаметром 62 нм становить 18,5 %.

Для більш детального дослідження розмірів частинок було побудовано гістограму розподілу розмірів частинок ZrO_2 в елементарному об'ємі суспензії, що зображено на рис. 4. Як видно, найбільший відсотковий вміст (16,5 і 18,5 %) спостерігається для частинок ZrO_2 , що мають діаметр 50 і 60 нм відповідно.

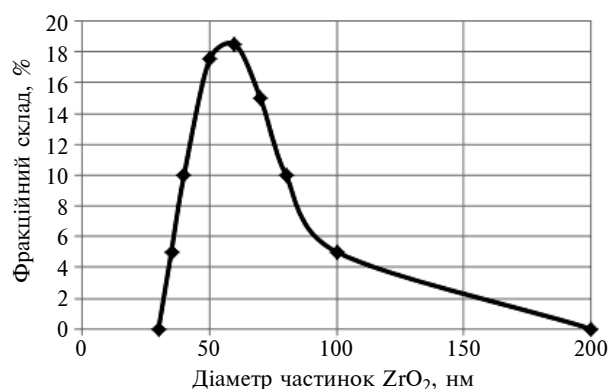


Рис. 3. Диференційна крива розподілу частинок ZrO_2 за розмірами в усьому об'ємі суспензії

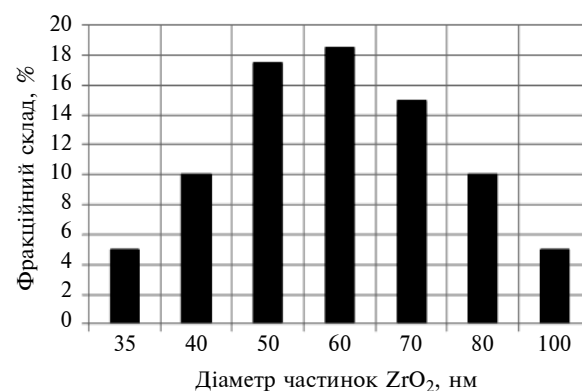


Рис. 4. Диференційна крива розподілу частинок ZrO_2 за розмірами в елементарному об'ємі суспензії

Отже, як можна бачити з наведених вище результатів дослідження, діаметри оксиду цирконію (IV), розраховані з використанням турбідиметричних даних, одержаних на фотоелектроколориметрі, та отримані за допомогою приладу ZetaSizer, становлять 62 і 65 нм відповідно. Похибка між вимірами становить 4,6 %.

Висновки

З урахуванням експериментальних результатів можна зробити такі висновки: оксид цирконію (IV), що одержується гідротермальним методом за температури $150 \text{ }^\circ\text{C}$ протягом 1 год, має в основному тетрагональну модифікацію; турбідиметричний метод дає можливість вимірювати розмір частинок ZrO_2 з похибкою 4,6 %.

В подальшому планується провести аналогічні дослідження із суспензіями ZrO_2 , що отримані за інших умов, а також з іншими "білими золями", наприклад, суспензіями TiO_2 , і, таким чином, переконливо довести правомірність і доцільність використання методу турбідиметрії як експрес-визначення розмірів наночастинок у золях оксидів металів.

1. *Шабанова Н.А., Попов В.В., Саркисов П.Д.* Химия и технология нанодисперсных оксидов. – М.: ИКЦ “Академкнига”, 2006. – 312 с.
2. Высокоогнеупорные материалы из диоксида циркония / Д.С. Рутман, Ю.С. Торопов, С.Ю. Плинер и др. – М.: Metallurgiya, 1985. – 136 с.
3. *Горохова Е.В., Назаров В.В., Медведкова Н.Г.* Синтез и свойства гидрозоля диоксида циркония, полученного гидролизом его оксихлорида // Коллоид. журнал. – 1993. – **55**, № 1. – С. 30–34.
4. *Арп Р.А.* Potentiometric analysis of amphoteric colloids // J. Coll. Int. Sci.– 1983. – **96**. – N 1. – P. 80–89.
5. *Рейтен Х.Г.* Образование, приготовление и свойства гидратированной двуокиси циркония. – М.: Мир, 1973. – С. 332–384.
6. *Влияние органических добавок на дисперсность образующегося стабилизированного диоксида циркония в гидротермальных условиях / А.А. Хлопицкий, В.Г. Верещак, А.С. Баскевич, В.А. Шувалов // Вопросы химии и хим. технологи.* – 2008. – № 5. – С. 119–121.
7. *Matos J.M.E.* Reflux synthesis and hydrothermal processing of ZrO₂ nanopowders at low temperature // Materials Chemistry and Physics. – 2009. – N 117. – P. 455–459.
8. *Слоним И.Я.* Определение размера частиц по светорассеянию // Оптика и спектроскопия. – 1960. – **8**, № 1. – С. 98–108.

Рекомендована Радою
хіміко-технологічного факультету
НТУУ “КПІ”

Надійшла до редакції
27 грудня 2011 року