

УДК 546.831.4; 544.015.22; 544.723.55

© А. А. Селютин, П. Д. Колоницкий, Н. Г. Суходолов,  
Е. В. Шрейнер, Н. В. Краснов, Е. П. Подольская

## СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ НАНОРЕГУЛЯРНЫХ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ЦИРКОНИЯ

Применение нового метода синтеза ультрадисперсного оксида циркония из водного раствора при микроволновой термообработке позволило получить частицы с размерами, на превышающими 10 нм. Высокая удельная поверхность полученного оксида циркония обеспечила хорошую избирательную сорбцию как модельных объектов (краситель конго красный), так и реальных биологических веществ (казеин).

*Кл. сл.:* нанодисперсные структуры, оксид циркония, микроволновой синтез, сорбция казеина

### ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия не ослабевает интерес к появлению новых методик получения различных веществ в наноразмерном состоянии, т. е. размер частиц которых не превышает 100 нм хотя бы по одному из трех измерений. Свойства наночастиц значительно отличаются от свойств кристалла, в котором содержится огромное число атомов. Это объясняется особой ролью поверхности. Действительно, реакции с участием твердых тел происходят не в объеме, а на поверхности. Лежащие на поверхности атомы обладают большей энергией, т. к. у них меньше соседей в кристаллической решетке. Постепенное уменьшение размера частиц приводит к увеличению общей площади поверхности, росту доли атомов на поверхности и возрастанию роли поверхностной энергии. Особенно велика она у наночастиц, где на поверхности находится большинство атомов. Известно несколько современных технологий получения нанокристаллических керамических материалов: измельчение грубодисперсного оксида в планетарных или шаровых мельницах (механохимический), плазмохимическое распыление исходного оксида либо металла в окислительной среде, химическое соосаждение из раствора, криохимический и гидротермальный синтезы.

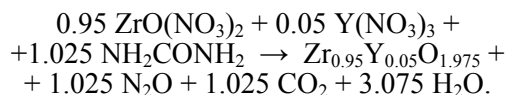
Недостатки применяемых технологий — большое количество ручного труда, что приводит к увеличению длительности и стоимости технологического процесса, а также высокие энергозатраты. Разработка малостадийных и низкзатратных методов синтеза ультрадисперсных материалов является одной из первоочередных задач нанонауки.

Одним из применений развитой поверхности наноматериалов является использование их в качестве сорбентов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### Получение нанорегулярных сорбентов на основе оксида циркония

Метод синтеза нанорегулярных сорбентов (НРС) основан на реакции взаимодействия нитратов металлов с карбамидом в водном растворе при термообработке микроволновым излучением с частотой 2.45 ГГц. По уравнению реакций были рассчитаны необходимые количества исходных реактивов:



Исходные вещества (нитрат цирконила и карбамид) были растворены в 400 мл дистиллированной воды. Полученный раствор был подвергнут термообработке в бытовой микроволновой печи при мощности микроволнового излучения 800 Вт в течение 25 мин до полного прохождения реакции и удаления газообразных продуктов.

Как видно из уравнений реакций, при температуре синтеза (120–150 °С) все продукты реакции за исключением твердого раствора  $\text{Zr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{1.975}$  являются газообразными и удаляются из реакционной смеси во время реакции. Получение искомым препаратов в таких неравновесных условиях обеспечивает пористую структуру и малый размер образующихся наночастиц.

#### Определение фазового состава полученного НРС

Полученные образцы были подвергнуты рентгенофазовому анализу. Дифрактограммы были сняты на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3

с использованием  $\text{CuK}_\alpha$ -излучения. Идентификация дифрактограмм осуществлялась с использованием картотеки Powder Diffraction File (PDF).

Фазовый состав полученных НРС был определен методом рентгенофазового анализа (РФА). В методе РФА, использующем явление дифракции рентгеновских лучей на кристаллической решетке, применяется излучение с длиной волны  $l$  порядка величины межатомных расстояний в кристалле. Если любая точка (узел) кристаллической решетки способна рассеивать падающее рентгеновское излучение, то при определенных условиях между волнами, рассеянными отдельными точками, за счет разности фаз возникает суммарная амплитуда рассеяния атомами.

Для нахождения условий возникновения дифракционных максимумов кристалл можно представить совокупностью параллельных, равноотстоящих друг от друга атомных плоскостей, ориентация которых в кристалле задается индексами  $hkl$ . В кристаллической решетке систему параллельных плоскостей можно проводить различным образом. Системам таких плоскостей будут соответствовать определенные расстояния между соседними плоскостями  $d_{hkl}$  — межплоскостные расстояния. Волны, "отраженные" разными плоскостями, взаимодействуют между собой — интерферируют. Результирующая интерференции когерентных волн определяется их амплитудами и относительными фазами.

Амплитуды волн, "отраженных" плоскостями одной серии, можно считать одинаковыми, если пренебречь ослаблением рентгеновского излучения при его проникновении в глубь кристалла. Относительные фазы волн зависят от величины межплоскостного расстояния  $d_{hkl}$  и угла падения "отражения" луча.

При "отражении" рентгеновского излучения с длиной волны  $l$  от плоскостей с межплоскостным расстоянием  $d_{hkl}$  дифракционные лучи возникают лишь под углами  $\theta$ . Целые числа  $n = 1, 2, 3 \dots$ , показывающие, сколько длин волн укладывается

в разности хода лучей, "отраженных" соседними плоскостями, называют порядком отражения. Из эксперимента определить порядок отражения  $n$  не всегда возможно. Поэтому обычно рассчитывается отношение  $d_{hkl} / n$ .

Каждая кристаллическая фаза дает индивидуальную дифракционную картину, определяемую положением линий и их интенсивностью. Рентгенограмма смеси нескольких фаз является результатом наложения рентгенограмм каждой из них. Поэтому определение одной фазы или смеси нескольких фаз может быть произведено путем сравнения рентгенограмм известных и исследуемого веществ.

Рентгенометрическое определение фазового состава сводится к сопоставлению данных экспериментального набора  $d_{hkl}$  с такими же данными из картотеки Powder Diffraction File (PDF).

### Определение размеров частиц НРС

Определение размеров частиц НРС было проведено методом сканирующей электронной микроскопии, в которой для зондирования исследуемой поверхности используется сканирование по ней сфокусированного пучка электронов. Для формирования изображения используется детектирование различных сигналов, включая вторичные электроны, обратно рассеянные электроны, рентгеновское излучение и ток через образец. Двумерная карта снимаемого сигнала и представляет собой изображение поверхности.

В сканирующем электронном микроскопе пучок электронов с первичной энергией  $\sim 1\text{--}10$  кэВ фокусируется системой линз в пятно диаметром  $1\text{--}10$  нм на поверхности исследуемого образца. Сфокусированный пучок сканируется по поверхности с помощью системы отклоняющих катушек синхронно с электронным пучком в видеотрубке, которая используется в качестве оптического дисплея.

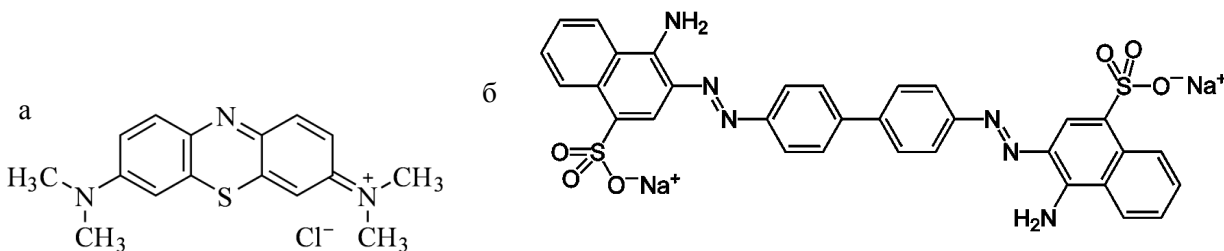


Рис. 1. Структурные формулы метиленового голубого (а) и конго красного (б)

### Определение удельной поверхности методом адсорбции красителей

Был применен метод определения удельной поверхности, основанный на адсорбции красителей на поверхности твердых материалов. Использовались два красителя: метиленовый голубой и конго красный (рис. 1). Определение адсорбционной емкости по отношению к метиленовому голубому и конго красному проводили колориметрическим методом. Адсорбционную емкость препаратов находили по формуле

$$G = ((C - C_{\text{адс}}) \cdot V) / m,$$

где  $G$  — количество красителя, поглощенного препаратом при равновесии, моль/г;  $C$  — концентрация красителя в исходном растворе, моль/л;  $C_{\text{адс}}$  — равновесная концентрация красителя в растворе, моль/л;  $V$  — объем раствора красителя, взятого для контактирования с образцом, л;  $m$  — масса оксида, г.

### Адсорбция метиленового голубого

Для проведения адсорбции были приготовлены растворы метиленового голубого в воде с концентрацией от  $0.3 \cdot 10^{-5}$  до  $6 \cdot 10^{-5}$  моль/л на фоне добавочного электролита KCl с концентрацией  $10^{-5}$  моль/л. Была построена калибровочная кривая на основе данных оптической плотности шести растворов с различной концентрацией метиленового голубого на длине волны 690 нм.

В шесть колб с навеской полученного порошка оксида массой 0.25 г была добавлена аликвота раствора метиленового голубого объемом  $V = 50$  мл с различной концентрацией красителя. Через неделю значение оптической плотности установилось на постоянной величине, что свидетельствовало об окончании процесса адсорбции и установлении равновесного процесса адсорбция / десорбция. Была измерена оптическая плотность растворов после прохождения адсорбции.

### Адсорбция конго красного

Для проведения адсорбции были приготовлены растворы конго красного в воде с концентрацией от  $0.5 \cdot 10^{-5}$  до  $15 \cdot 10^{-5}$  моль/л. Была построена калибровочная кривая на основе данных оптической плотности девяти растворов с различной концентрацией конго красного на длине волны 500 нм.

В девять колб с навеской полученного порошка оксида массой 0.1 г была добавлена аликвота раствора конго красного объемом  $V = 50$  мл с различной концентрацией красителя. Через неделю значение оптической плотности установилось на постоянной величине, что свидетельствовало об окончании процесса адсорбции и установлении равновесного процесса адсорбция / десорбция.

Была измерена оптическая плотность растворов после прохождения адсорбции. По калибровочной кривой была установлена концентрация красителя в растворе после прохождения процесса сорбции.

### Определение электрофоретической подвижности

Для полученных оксидов была измерена электрофоретическая подвижность на приборе Zetaciser NANO ZC в растворе KCl с концентрацией  $10^{-4}$  моль/л в зависимости от pH раствора. Из данных зависимостей можно определить изоэлектрическую точку для каждого сорбента.

### Определение сорбционной емкости НРС по белку

#### Выделение казеина из сухого молока

Навеска 35 мг сухого молока была растворена в 1 мл воды до гомогенного состояния (эмульсии) и отцентрифугирована при 13 400 об./мин в течение 1.5 мин для отделения нерастворимых примесей. Затем был отобран супернатант (4 аликвоты по 100 мкл). Белки осаждали ацетонитрилом (2 раза по 200 мкл: сначала было добавлено 200 мкл и отцентрифугировано при 13 400 об./мин в течение 15 мин, процесс осаждения белков был повторен дважды). Осажденный белок промыли 50 мкл ацетонитрила и лиофилизировали. Затем навеска 6 мг растворена в 50 мл дистиллированной воды для получения концентрации 120 мг/мл. Приготовленный раствор был использован для построения калибровочного графика.

#### Приготовление растворов

10 мг красителя Кумасси G-250 было растворено в 5 мл 96 % этанола, добавлено 10 мл 85 % ортофосфорной кислоты. Объем раствора был доведен дистиллированной водой до 100 мл и отфильтрован через плотный бумажный фильтр. Для построения калибровочного графика стандартный раствор казеина (120 мг/мл) был растворен в 20 mM трис-буфере, pH 7.4, содержащем 10 mM ЭДТА.

#### Получение данных для калибровочного графика

К 250 мкл раствора с различной концентрацией белка (0, 20, 40, 60, 80, 100, 120 мкг/мл) было добавлено 1.25 мл реактива Кумасси. Через 2 мин была измерена оптическая плотность растворов при длине волны 595 нм.

#### Исследование адсорбции

В микропробирки, каждая из которых содержала по 10 мг НРС, было добавлено 300 мкл раствора белка с различной концентрацией. Далее из растворов после центрифугирования были отобраны по 250 мкл супернатанта, к которому добавле-

но 1.25 мл реактива Бредфорда, и измерена оптическая плотность при длине волны 595 нм. Концентрация белка, не связавшегося с сорбентом, была рассчитана по ранее построенному калибровочному графику.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

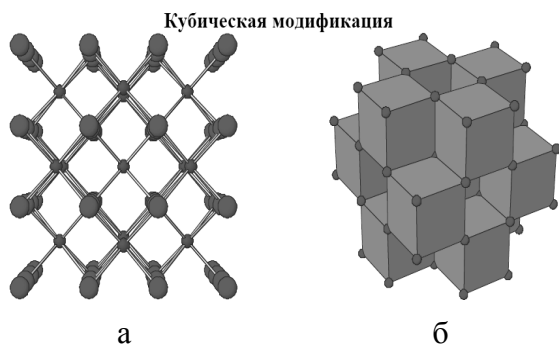
В данной работе был использован модифицированный золь-гель-метод сосаждения аморфного прекурсора с дальнейшим самораспространяющимся синтезом, индуцированным микроволновой термообработкой. Гомогенизация исходных компонентов происходит на атомном уровне и достигается за счет растворения солей металлов и низкомолекулярных органических соединений, выполняющих роль восстановителей нитратной среды. Большой объем выделяющихся безвредных газообразных продуктов, высокая скорость самораспространяющегося синтеза позволяют проводить процесс в неравновесных условиях и предотвращать рост кристаллов оксида циркония. Полная гомогенизация реагентов и высокая скорость процесса приводят к получению диоксида циркония в ультрадисперсном состоянии. Был проведен синтез не чистого оксида циркония, а его твердого раствора, в котором часть атомов циркония замещена на атомы иттрия. Такое замещение стабилизирует высокотемпературную кубическую модификацию  $ZrO_2$  уже при температуре синтеза.

В результате синтеза был получен препарат, легко распадающийся на мелкие частицы. Для определения фазового состава полученного вещества был проведен рентгенофазовый анализ, который показал, что полученный препарат является одно-

фазным. В рентгенограмме присутствуют только рефлексы отражений, соответствующие структуре кубической формы оксида циркония с пространственной группой  $Fm\bar{3}m$  (рис. 2), сигналы исходных веществ и посторонних примесей отсутствовали. Брэгговское уширение рефлексов отражения полученной кубической структуры свидетельствует о получении порошка оксида в ультрадисперсном состоянии (рис. 3).

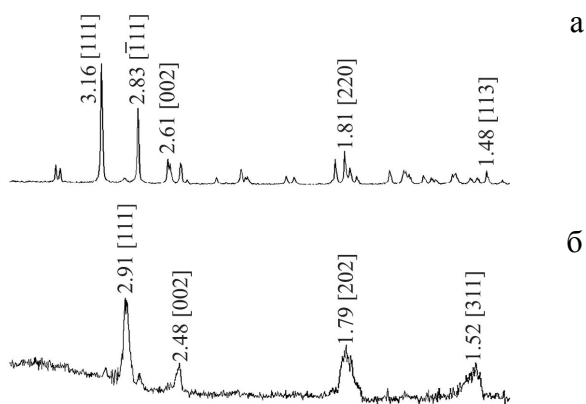
Определение размеров и формы частиц сорбента было проведено методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Данные СЭМ представляют собой микрофотографии кристаллов, составляющих полученный оксидный препарат, из которых можно определить форму и размеры кристаллов, исходя из разрешения фотографий. Согласно электронной микроскопии, полученный оксидный НРС состоит из плоских кристаллов с толщиной не менее 10 нм (рис. 4, а).

Поскольку частицы полученного препарата имеют ультрамалые размеры и при этом обладают пористой структурой (рис. 4, б), для определения такой немаловажной характеристики сорбента, как пористость, было необходимо определить удельную поверхность, участвующую в процессе сорбции. Для этого было проведено исследование поверхности методом сорбции красителей. Было использовано два красителя: метиленовый голубой и конго красный. Данные красители в водном растворе представляют разнозаряженные формы. Конго красный в растворе находится в анионной форме, метиленовый голубой — в катионной. Соответственно сорбция одного или другого красителя дает информацию о заряде поверхности исследуемой структуры.



**Рис. 2.** Структура кубической формы  $ZrO_2$  [Öztürk I H., Durandurdu M. High-pressure phases of  $ZrO_2$ : An ab initio constant-pressure study // Phys. Rev. B. 2009. V. 79. 134111].

Проекция структуры на плоскость (010) (а). Полиэдрическая модель (б)



**Рис. 3.** РФА НРС Zr.

а — данные картотеки PDF; б — синтезированный препарат

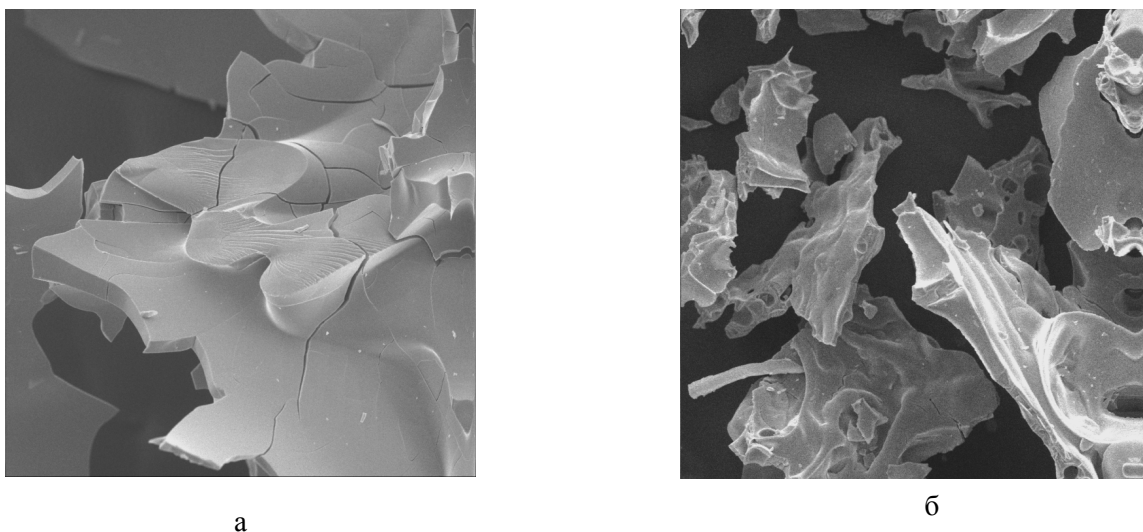


Рис. 4. СЭМ-фотография порошка оксида циркония

При использовании красителя конго красного значения оптической плотности растворов до и после процесса сорбции значительно отличаются (табл. 1). Из полученных данных была рассчитана величина удельной адсорбции ( $\Gamma$ ) в моль красителя на грамм оксида циркония по формуле

$$\Gamma = ((C - C_{\text{адс}}) \cdot V) / m,$$

где  $C_{\text{адс}}$  — концентрация раствора конго красного после адсорбции,  $C$  — концентрация конго красного до адсорбции,  $\Gamma$  — величина удельной адсорбции,  $V$  — объем раствора,  $m$  — масса навески оксида циркония. Зависимость величины удельной адсорбции от концентрации красителя после процесса сорбции можно отнести к классу Ленгмюра, который является наиболее общим: на начальном участке изотермы наблюдается резкое возрастание величины сорбции, что можно объяснить мономолекулярной сорбцией белка на поверхности

сорбента, а затем величина сорбции достигает предельного значения (рис. 5).

Был построен график (рис. 6) зависимости линеализированного уравнения адсорбции Ленгмюра:

$$C_{\text{адс}} / \Gamma = 1 / (\Gamma_{\infty} \cdot K) + C / \Gamma_{\infty},$$

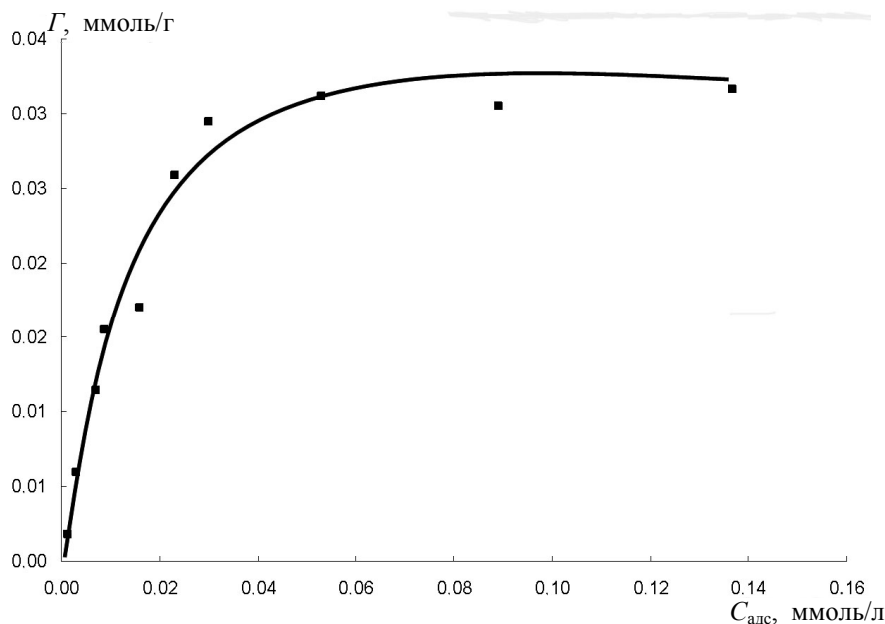
где  $\Gamma_{\infty}$  — величина адсорбции при полном насыщении поверхности, которая была определена по графику зависимости через котангенс угла наклона прямой.

Величина  $\Gamma_{\infty}$  является предельным значением числа моль красителя, сорбировавшегося на одном грамме полученного оксида. Из этой величины, зная посадочную площадь молекулы конго красного, можно рассчитать площадь всей поверхности одного грамма полученного оксида по формуле

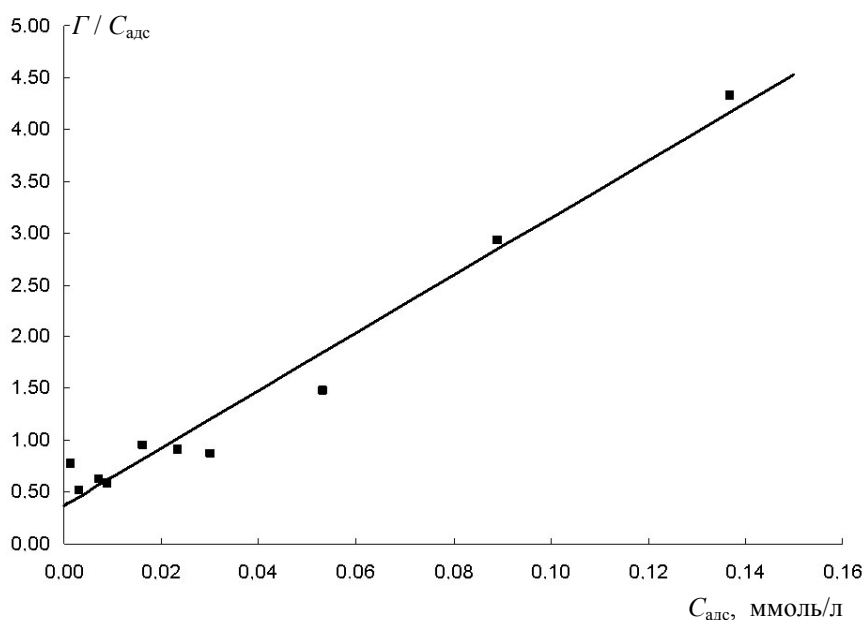
$$S = \Gamma_{\infty} \cdot N_a \cdot A,$$

Табл. 1. Значения оптической плотности  $D$  растворов конго красного до и после адсорбции на порошке оксида циркония

№	$C$ исходного раствора красителя ( $10^{-5}$ моль/л)	$D$ до адсорбции	$D$ после адсорбции	$C$ раствора красителя после адсорбции ( $10^{-5}$ моль/л)
1	0.5	0.088	0.059	0.001
2	1.5	0.148	0.073	0.003
3	3.0	0.286	0.107	0.007
4	4.0	0.372	0.123	0.009
5	5.0	0.469	0.182	0.016
6	7.5	0.682	0.243	0.023
7	10.0	0.910	0.300	0.030
8	12.5	1.133	0.493	0.053
9	15.0	1.354	0.794	0.089



**Рис. 5.** Зависимость величины удельной адсорбции от концентрации конго красного после адсорбции



**Рис. 6.** Зависимость  $\Gamma / C_{\text{адс}}$  от концентрации конго красного после адсорбции

где  $N_a$  — число Авогадро, равное  $6.02 \cdot 10^{23}$ ;  $A$  — посадочная площадь молекулы конго красного, равная  $2.06 \cdot 10^{-22}$  м<sup>2</sup>. Из полученных данных по величине адсорбции при полном насыщении была рассчитана удельная поверхность полученного материала, которая составила 45 м<sup>2</sup>/г. Величина удельной поверхности полученного препарата свидетельствует о развитой поверхности, характерной для сорбентов. Произведенный расчет на различных моделях кристаллов показал полное подтверждение данных микроскопии и измерений удельной поверхности.

Спектрофотометрически были определены зна-

чения оптической плотности, а следовательно, и концентрации красителей до и после процесса сорбции на полученном оксиде. Из приведенных в табл. 2 данных видно, что значения оптической плотности, а следовательно, и концентрации метиленового голубого до и после адсорбции практически равны. Это свидетельствует о том, что процесс сорбции красителя на поверхности полученного материала пренебрежимо мал.

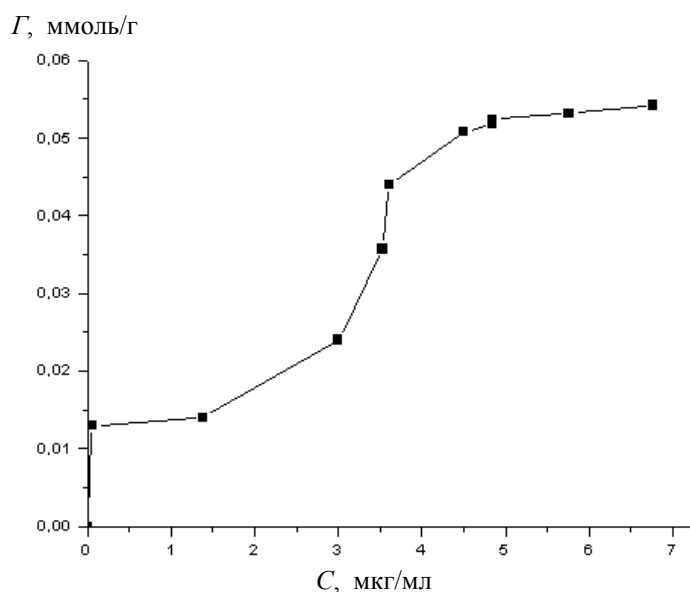
Таким образом, изучение сорбции красителей из растворов подтвердило избирательность оксидов. Сорбция катионного красителя метиленового голубого пренебрежимо мала, тогда как поглощение

**Табл. 2.** Значения оптической плотности  $D$  растворов метиленового голубого до и после адсорбции на порошке оксида циркония

№	$C$ исходного раствора красителя ( $10^{-6}$ моль/л)	$D$ до адсорбции	$D$ после адсорбции
1	0.3	0.064	0.057
2	0.8	0.078	0.071
3	1.0	0.101	0.098
4	2.0	0.209	0.201
5	4.0	0.412	0.408
6	6.0	0.606	0.600

**Табл. 3.** Зависимость электрофоретической подвижности от pH раствора

№	pH	ZrO <sub>2</sub> – Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1	3.1	17
2	4.05	15
3	5.3	11
4	6.1	4
5	6.9	-1
6	7.8	-13



**Рис. 7.** Изотерма сорбции казеина на оксиде циркония

анионного красителя конго красного весьма значительно. Это свидетельствует о положительном заряде металлгидроксидных слоев, образующихся на поверхности оксидов.

Были исследованы электрокинетические свойства в присутствии индифферентного фонового электролита (KCl). Результаты представлены в табл. 3. Как следует из приведенных данных, в кислой области поверхность заряжена положительно. Изoeлектрическая точка всех сорбентов находится в нейтральной области pH. Эти данные подтверждают наличие положительного заряда на поверхности оксида при pH < 7, что создает подходящие условия для сорбции. Стоит отметить, что полученные результаты полностью согласуются с экспериментом по адсорбции различных

красителей на поверхности оксида.

Изотерма сорбции белка казеина на оксиде циркония (рис. 7) может быть отнесена к классу Ленгмюра, для которого характерно на начальном участке увеличение сорбции при небольших концентрациях белка казеина в растворе и при последующей адсорбции достижение второго плато.

### ВЫВОДЫ

Показано, что разработанный метод синтеза позволил получить частицы стабилизированной тетрагональной формы оксида циркония, размеры которых лежат в нанообласти. Развитая поверхность полученной пористой структуры активна в отношении химической сорбции сложных органи-

ческих веществ. Изучение электрофоретической подвижности позволило объяснить избирательность оксида к адсорбции анионных форм красителей и сложных биологических объектов, таких как казеин в кислой среде.

**Санкт-Петербургский государственный университет**  
(Селютин А.А., Колоницкий П.Д., Суходолов Н.Г., Шрейнер Е.В)

**Институт аналитического приборостроения РАН, г. Санкт-Петербург** (Суходолов Н.Г., Шрейнер Е.В., Краснов Н.В., Подольская Е.П.)

**Институт токсикологии ФМБА, г. Санкт-Петербург** (Подольская Е.П.)

Контакты: Селютин Артем Александрович,  
selutin@inbox.ru

Материал поступил в редакцию 18.12.2012

## SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NANOREGULAR SORBENTS BASED ON ZIRCONIUM OXIDE

A. A. Selyutin<sup>1</sup>, P. D. Kolonitskiy<sup>1</sup>, N. G. Sukhodolov<sup>1,2</sup>, E. V. Shreyner<sup>1,2</sup>,  
N. V. Krasnov<sup>2</sup>, E. P. Podolskaya<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>*Saint-Petersburg State University*

<sup>2</sup>*Institute for Analytical Instrumentation of RAS, Saint-Petersburg*

<sup>3</sup>*Institute of Toxicology of FMBA, Saint-Petersburg*

Application of a new method for the synthesis of ultrafine zirconium oxide from the aqueous solution with microwave heat treatment yielded particles with dimensions less than at 10 nm. High specific surface area of the produced zirconia provided a good selective sorption both of model objects (colorant Congo red) and real biological substances (casein).

*Keywords:* nanodispersed structure, zirconium oxide, microwave synthesis, absorption of casein