

УДК 542.06+544.022.4+544.032

Г.Н.Старух, Е.И.Оранская, С.И.Левицкая

## РЕКОНСТРУКЦИЯ ZnO-СОДЕРЖАЩИХ СМЕШАННЫХ ОКСИДОВ В СЛОИСТЫЕ ДВОЙНЫЕ ГИДРОКСИДЫ

Синтезированы высокодисперсные смешанные оксиды ZnO и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> цитратным методом и термическим разложением слоистых двойных гидроксидов (СДГ) цинка и алюминия, полученных методом соосаждения. Изучена возможность их реконструкции в СДГ в водных суспензиях. Установлено, что при гидратировании оксидных систем, синтезированных цитратным методом, происходит частичное преобразование смешанных оксидов в кристаллическую фазу СДГ. В случае оксидов, полученных при термообработке СДГ цинка и алюминия, достигается практически полное восстановление структуры СДГ. Определено влияние ультразвуковой обработки, времени перемешивания и присутствия в оксидных системах оксида магния на процесс гидратирования смешанных оксидов ZnO и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Исследованы кристаллическая структура, морфология и текстурные свойства смешанных оксидов и продуктов их гидратирования, а также их способность к поглощению света в УФ-диапазоне.

**ВВЕДЕНИЕ.** Слоистые двойные гидроксиды (СДГ), известные как глины и гидроталькитные материалы, предоставляют интересную возможность для развития новых гибридных композитов с заданными свойствами благодаря их уникальной структуре, образованной упорядоченными нанослоями. Несмотря на то, что эти двумерные наноматериалы уже применяются в промышленности в качестве стабилизаторов, противопожарных и поглощающих УФ-излучение добавок в полимерных изделиях, исследования СДГ и их разработка продолжают [1, 2]. Общая формула СДГ —  $[Me_m^{2+}Me_n^{3+}(\text{OH})_{2(m+n)}]^{m+} [A^x]_{m/x} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ . Поверхность СДГ обладает положительным зарядом вследствие изоморфного замещения катионов  $Me^{2+}$  на катионы  $Me^{3+}$  в решетке брусита, структурной составляющей гидроксидного слоя. Положительный заряд компенсируют анионы (А), которые располагаются в межслоевом пространстве СДГ. Широкий выбор катионов и анионов позволяет подобрать такую матрицу, которая удовлетворяла бы комплексу требований к химии поверхности, сорбционным, каталитическим и фотохимическим свойствам материала.

Структура СДГ разрушается при 200–450 °С вследствие процессов дегидратирования, дегидроксилирования и декарбонирования. Полученные смешанные оксиды способны восстановить слоистую структуру при контакте с водным раствором аниона, что объясняется так называемым “эффектом памяти” [3]. Реконструкция сме-

шанных оксидов в СДГ часто используется для введения большого разнообразия органических анионов в межслоевое пространство СДГ. Эти органо-неорганические нанокompозиты имеют широкое практическое применение в фармакологии, фито-фармакологии и косметологии [4].

Традиционным считается получение СДГ соосаждением гидроксидов металлов [5]. В литературе также можно найти модификации этого метода для получения СДГ — мочевиный, разложения-рекристаллизации, микроволнового облучения, золь-гель [6]. Перечисленные методы длительны во времени и требуют большого количества воды и растворителя. Выгодной альтернативой для синтеза СДГ является метод сжигания, так как сохраняет время и не нуждается в использовании воды для промывания. Он основан на инициируемом нагреванием разложении некоторых органических восстановителей (мочевина, глицин, винная кислота и др.).

Метод, в котором в качестве восстановителя используется лимонная кислота, называется цитратным или методом Печчини. Цитратный метод синтеза позволяет получать высокодисперсные смеси оксидов металлов, что является следствием процессов комплексообразования и промежуточного формирования полимерного геля. Было показано, что смешанные оксиды MgO и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, синтезированные цитратным методом, полностью трансформируются в СДГ магния и алюминия при гидратировании [7]. О получении же СДГ цинка и алюминия из смешанных окси-

© Г.Н.Старух, Е.И.Оранская, С.И.Левицкая, 2014

дов, синтезированных методом сжигания, в литературе не сообщалось.

СДГ Zn и Al находят широкое применение в качестве катализаторов и их предшественников [8], сорбентов [9], наноконтейнеров для лекарственных [10], косметологических [4], антикоррозионных компонентов [11]. Присутствие фотоактивного оксида цинка расширяет спектр применения СДГ и композитов на их основе, в частности как фотокатализаторов [12], УФ-фильтров [13], анодного материала для sensibilizированных красителями солнечных ячеек [14].

В данной работе представлены результаты исследования возможности реконструкции двух- и трехкомпонентных ZnO-содержащих смешанных оксидов, синтезированных цитратным методом и разложением СДГ в соответствующие СДГ при гидратировании.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.** Смешанные оксиды получали цитратным методом согласно работе [15]. Нитраты металлов (гидраты) смешивали с лимонной кислотой ( $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ ) и небольшим количеством  $H_2O$  при мольном соотношении  $(Me^{2+} + Me^{3+}) : C_6H_8O_7 \cdot H_2O : H_2O = 1:2.05:1.2$ . Смесь нагревали при перемешивании до получения пенообразной полимерной массы. Термообработку проводили при 200–250 °С — 2 ч, 300–400 — 1 ч, 400–600 °С — 2 ч. Синтезированные смешанные оксиды Zn и Al с соотношением  $Me^{2+} : Me^{3+} = 3:1$  обозначаются как  $ZnAl_{31}$ , а с соотношением 2:1 — как  $ZnAl_{21}$ . Для системы, состоявшей из трех оксидов, соотношение  $Me^{2+} : Me^{3+}$  равнялось 3:1 при одинаковом мольном соотношении Zn и Mg. Образец был обозначен как  $ZnMgAl_{31}$ .

Гидратирование образцов с использованием ультразвуковой (УЗ) обработки проводили следующим образом. 5 г образцов смешанных оксидов заливали 30–50 мл дистиллированной воды, предварительно прокипяченной 10 мин для удаления  $CO_2$ . Суспензии поддавались воздействию ультразвука на протяжении 30 мин. Твердую фазу отфильтровывали и сушили при 100 °С на воздухе. Образцы обозначались как  $ZnAl_{31}/H_2O/УЗ$ ,  $ZnAl_{21}/H_2O/УЗ$ ,  $ZnMgAl_{31}/H_2O/УЗ$ ,  $MgAl_{31}/H_2O/УЗ$ .

Образцы при перемешивании гидратировали так. 5 г образцов смешанных оксидов заливали 30–50 мл дистиллированной воды, предварительно прокипяченной 10 мин для удаления  $CO_2$ . Суспензии интенсивно перемешивали на протя-

жении 3 и 24 ч, после чего твердую фазу отфильтровывали и сушили при 100 °С на воздухе. Образцы обозначались как  $ZnAl_{31}/H_2O/3$ ,  $ZnMgAl_{31}/H_2O/3$ ,  $ZnAl_{21}/H_2O/3$ ,  $ZnAl_{21}/H_2O/24$ .

Метод соосаждения проводили согласно процедуре, описанной в работе [16]. Готовили два раствора: 1 — водный раствор  $Zn(NO_3)_2$  и  $Al(NO_3)_3$  при соотношении Zn : Al = 2:1 и общей концентрации ионов металлов 0.8 М объемом 1 л; 2 — водный раствор  $Na_2CO_3$  (0.5 моль) и NaOH (1.5 моль) объемом 1 л. Растворы 1 и 2 медленно приливали в реактор объемом 3 л, обустроенный водяной баней, постоянно перемешивая при комнатной температуре. После полного осаждения проверяли pH раствора над осадком (pH 10), нагревали баню до 85 °С при постоянном перемешивании и выдерживали реакционную смесь 6 ч. После охлаждения осадок отфильтровали, промыли и высушили при 120 °С. Образец обозначили как  $ZnAl_{21}$  СДГ. Часть осадка была прокалена при 250, 450 и 600 °С на протяжении 1 ч.

Рентгеноструктурный анализ образцов выполняли с помощью дифрактометра ДРОН-4-07 ( $CuK_\alpha$ -излучение,  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ). Межплоскостные расстояния определяли по уравнению Вульфа–Брэгга  $n\lambda = 2d \sin\theta$ , где  $n$  — порядок отражения, целое число;  $\lambda$  — длина волны рентгеновского излучения;  $d$  — межплоскостное расстояние;  $\theta$  — угол дифракции. Параметры кристаллической решетки ZnO (вюрцита)  $a$  и  $c$  определяли по формулам:  $a = (1/3)^{1/2} \lambda / \sin\theta$  и  $c = \lambda / \sin\theta$  для линий (100) и (002) соответственно. Средний размер кристаллитов оценивали по уширению дифракционной линии (100) с использованием уравнения Шерера:  $D = 0.89\lambda / (\beta \cos\theta)$ , где  $D$  — размер кристаллитов;  $\lambda$  — длина волны рентгеновского излучения;  $\theta$  — угол дифракции;  $\beta$  — уширение линии в радианах.

Ультразвуковую обработку образцов проводили с помощью ультразвукового диспергатора УЗДН-А (рабочая частота генератора и излучателя — 22 + 1.65 кГц). Электронно-микроскопические снимки сделаны с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-35.

Текстурные параметры образцов (удельная поверхность и пористость) определяли стандартными методами из изотерм низкотемпературной адсорбции и десорбции азота при 77 К, которые получали с помощью прибора Quantachrome Nova 2200 e Surface Area and Pore Size Ana-

lyzer. Все образцы дегазировали при 140 °С на протяжении 20 ч. Удельную поверхность образцов определяли методом БЭТ в диапазоне относительного давления 0.05–1.00.

Спектры диффузного отражения регистрировали с помощью спектрофотометра Lambda 35 UV-Vis (Perkin Elmer) с интегрирующей сферой Labsphere RSA-PR-20 в диапазоне длин волн 200–1000 нм. Стандартным образцом сравнения был MgO. Спектры поглощения получали из соответствующих спектров отражения, используя функцию Кубелки–Мунка.

Энергию запрещенной зоны нанокристаллов ZnO определяли по спектрам поглощения, применяя уравнение Урбаха, которое описывает соотношение между краем полосы поглощения и поглощением:  $\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^m$ , где  $\alpha$  — поглощение;  $h\nu$  — энергия фотона, эВ;  $h$  — постоянная Планка;  $\nu$  — частота света;  $A$  — параметр, характерный для данного перехода;  $E_g$  — энергия запрещенной зоны;  $m$  — параметр, зависящий от типа перехода в полупроводнике ( $m=1/2$  для полупроводников с прямыми переходами,  $m=2$  для полупроводников с непрямыми переходами, каким и является ZnO). С этой целью строили график в координатах  $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ , выявляли на нем участок, где экспериментальные точки удовлетворяют линейной зависимости, которую экстраполировали до пересечения ее с осью абсцисс. Точка пересечения определяла ширину запрещенной зоны  $E_g$ , выраженную в эВ.

**ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.** Дифрактограммы смешанных оксидов, полученных цитратным методом, представлены на рис. 1, а. Видно, что в Zn-содержащих смешанных оксидах присутствует кристаллическая фаза, идентифицированная как оксид цинка — вюрцит (кривые 1–3). Параметры его гексагональной решетки  $a$  и  $c$ , отношение  $u = c/a$ , средний размер кристаллитов ZnO в направлении (110) приведены в табл. 1. Значения параметров  $a$  и  $c$  для этих образцов находятся в хорошем соответствии с данными картотеки JCPDS для ZnO, а рассчитанное отношение  $c/a = 1.60$  согласуется со значением  $c/a = 1.63$ , характерным для плотноупакованных гексагональных структур.

В составе  $ZnMgAl_3O$  — тройного смешанного оксида — не обнаруживается кристаллический MgO, как в случае смешанного оксида  $MgAl_3O$

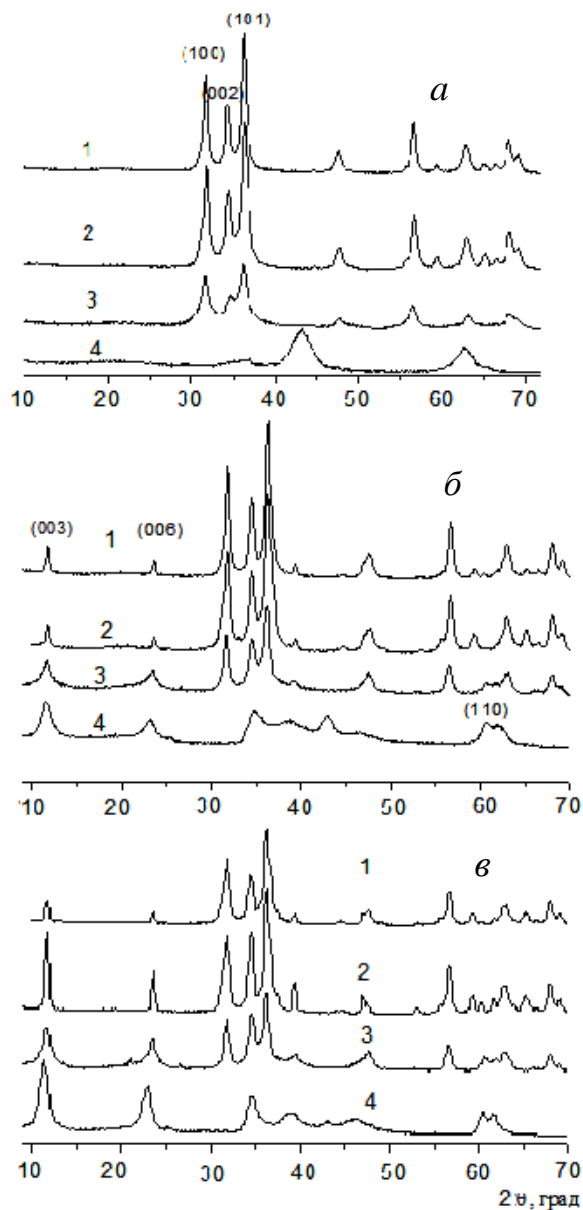


Рис. 1. Дифрактограммы:  $ZnAl_{31}$  (1),  $ZnAl_{21}$  (2),  $ZnMgAl_{31}$  (3),  $MgAl_{31}$  (4) (а);  $ZnAl_{31}/H_2O/Y_3$  (1),  $ZnAl_{21}/H_2O/Y_3$  (2),  $ZnMgAl_{31}/H_2O/Y_3$  (3),  $MgAl_{31}/H_2O/Y_3$  (4) (б);  $MgAl_{31}/H_2O/3$  (1),  $ZnAl_{31}/H_2O/3$  (2),  $ZnAl_{21}/H_2O/3$  (3),  $ZnMgAl_{31}/H_2O/3$  (4),  $ZnAl_{21}/H_2O/24$  (5),  $ZnMgAl_{31}/H_2O/24$  (6) (в).

(кривая 4). В работах [17, 18] было установлено, что в двойных системах  $Zn_xMg_{1-x}O$  вюрцит образуется при содержании Mg до 30 %, MgO — при содержании Mg более 50 %, при промежуточных содержаниях Mg образуются обе фазы. Образование одной кристаллической фазы на

Т а б л и ц а 1

## Параметры кристаллической решетки ZnO

Образец	<i>a</i> (3.253)	<i>c</i> (5.215)	<i>u</i> = <i>c/a</i>	<i>d</i> <sub>(100)</sub> · нм
	Å			
ZnAl <sub>31</sub>	3.267	5.222	1.60	16.3
ZnMgAl <sub>31</sub>	3.255	5.180	1.59	8.5
ZnAl <sub>21</sub>	3.245	5.204	1.60	13.5
ZnAl <sub>31</sub> /H <sub>2</sub> O/УЗ	3.232	5.207	1.61	17.6
ZnMgAl <sub>31</sub> /H <sub>2</sub> O/УЗ	3.255	5.197	1.60	13.7
ZnAl <sub>21</sub> /H <sub>2</sub> O/УЗ	3.245	5.204	1.60	10,3
ZnAl <sub>31</sub> /H <sub>2</sub> O/3	3.235	5.205	1.61	16,9
ZnMgAl <sub>31</sub> /H <sub>2</sub> O/3	3.235	5.191	1.60	13,3
ZnMgAl <sub>31</sub> /H <sub>2</sub> O/24	3.238	5.175	1.60	14,0
ZnAl <sub>21</sub> /H <sub>2</sub> O/3	3.234	5.198	1.61	11,4
ZnAl <sub>21</sub> /H <sub>2</sub> O/24	3.235	5.185	1.60	9,0
ZnAl <sub>21</sub> (1 ч при 600 °С)	3.193	—	—	4,3
ZnAl <sub>21</sub> (2 ч при 600 °С)	3.233	5,212	1.61	9,8
ZnAl <sub>21</sub> /H <sub>2</sub> O/24	3.243	5.169	1.59	8,3
ZnAl <sub>21</sub> /H <sub>2</sub> O/24	3.233	5.202	1.61	7,9

П р и м е ч а н и я. Метод синтеза для первых 10 образцов — цитратный, для последних четырех — соосаждения; *d*<sub>(100)</sub> — размер кристаллитов вдоль дифракционной линии (100); для *a* и *c* в скобках приведены стандартные значения.

базе ZnO или MgO, по-видимому, обусловлено замещением ионов цинка ионами магния и, наоборот, в системах с меньшим и большим содержанием магния соответственно, вследствие близости размеров их ионных радиусов — 0.57 Å для Mg<sup>2+</sup> и 0.60 Å для Zn<sup>2+</sup>. В образце ZnMgAl<sub>31</sub> весовое содержание Mg составляет 27 % по отношению к Zn, что, таким образом, соответствует образованию одной кристаллической фазы на базе вюрцита. При замещении ионов цинка ионами магния с меньшим ионным радиусом в двухкомпонентной системе Zn<sub>*x*</sub>Mg<sub>1-*x*</sub>O наблюдали смещение дифракционного пика (002) ZnO в сторону больших углов и уменьшение параметра решетки *c* [19]. Для трехкомпонентных смешанных оксидов ZnMgAl<sub>31</sub> дифракционный пик (002) находится при 2θ 34.51°, в то время как для ZnAl<sub>31</sub> — при 34.30° (рис. 1,а), то есть происходит замещение ионов Zn<sup>2+</sup> на Mg<sup>2+</sup>. Следовательно, присутствие оксида алюминия не влияет на фазовые превращения в системе Zn<sub>*x*</sub>Mg<sub>1-*x*</sub>O.

На дифрактограммах смешанных оксидов отсутствуют пики, относящиеся к кристаллическому оксиду алюминия, что, по-видимому, связано с используемым нами температурным режимом обработки образцов, в отличие от данных [20] об образовании низкотемпературных модификаций Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, получаемых прокаливанием при 500–700 °С.

В работе [15] было показано, что восстановление структуры СДГ Mg и Al можно достичь действием ультразвука на суспензии смешанных оксидов. Таким способом было проведено гидратирование смешанных оксидов ZnO и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученных цитратным методом. В отличие от смешанного оксида MgAl<sub>31</sub>, полностью восстанавливающегося при гидратировании до СДГ с характерными для СДГ дифракционными пиками (рис. 1,б, кривая 4), гидратирование ZnO-содержащих смешанных оксидов с использованием УЗ-обработки приводит к частичному восстановлению структуры СДГ с сохранением фазы ZnO (рис. 1,б, кривые 1–3).

Следует также отметить выявленную зависимость среднего размера кристаллитов ZnO в смешанных Zn-содержащих оксидах и их гидратированных формах от содержания Zn в смешанных оксидах. Наибольшему содержанию Zn соответствуют большие размеры кристаллитов ZnO, которые варьируются от 4 до 17 нм (табл. 1).

Гидратирование смешанных оксидов при перемешивании их водных суспензий в течение 3 и 24 ч привело к следующим превращениям. MgAl<sub>31</sub> при перемешивании в течение 3 ч преобразуется в СДГ с большей кристаллическостью, чем в случае УЗ-обработки образца (рис. 1,в, кривая 1). Гидратирование ZnO-содержащих оксидов в тех же условиях приводит к частичному преобразованию оксидов в структуру СДГ (рис. 1,в, кривые 2–4). Присутствие Mg и увеличение времени перемешивания водной суспензии двойного смешанного оксида ZnAl<sub>21</sub> до 24 ч вызывает формирование большего количества фазы СДГ при сохранении фазы ZnO.

Для сравнения были синтезированы СДГ цинка и алюминия с использованием традиционного метода соосаждения. Дифракционные данные свидетельствуют о формировании ими карбонатной формы и высокой степени кристаллическости образцов (рис. 2, кривая 1). По сравнению с Mg-содержащими Zn-содержащие СДГ обладают значительно меньшей термостабиль-

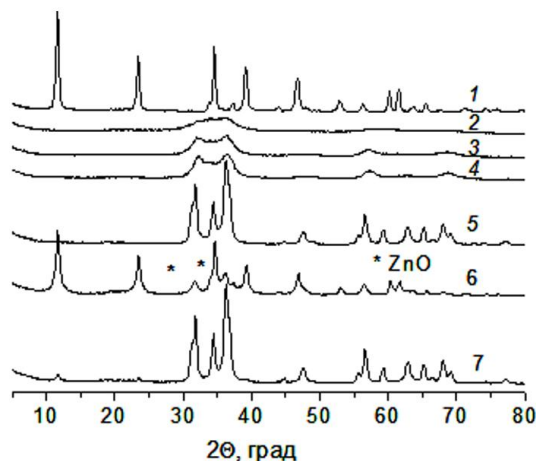


Рис. 2. Дифрактограммы СДГ Zn и Al, полученного методом соосаждения (1); прокаленного при 250 (2), 450 (3), 600 °С на протяжении 1 ч (4) и гидратированного (6); при 600 °С в течение 2 ч (5) и гидратированного (7).

ностью. Так, уже при 250 °С структура СДГ полностью разрушается для Zn–Al СДГ (рис. 2, кривая 2), в то время как слоистая структура гидроксидов Mg и Al разрушается при 450 °С [15]. С повышением температуры прокаливания до 600 °С образуется дефектная структура вюрцита ZnO (кривые 3,4). Гидратирование образца, прокаленного при 600 °С на протяжении 1 ч, приводит к восстановлению структуры СДГ с незначительным содержанием ZnO (кривая 6). При увеличении времени прокаливания Zn–Al СДГ до 2 ч при 600 °С образуется кристаллическая фаза ZnO (кривая 5), гидратирование которой приводило к образованию незначительного количества СДГ (кривая 7).

Следовательно, степень преобразования оксидов Zn и Al при гидратировании зависит от их температурной обработки, что обуславливает степень их кристалличности. Используя цитратный метод синтеза, при котором проводилась двухчасовая обработка полимерного геля при 600 °С, можно получить смешанные оксиды цинка и алюминия с кристаллической структурой вюрцит, которые частично поддаются преобразованию в СДГ при гидратировании. Варьируя продолжительность температурной обработки СДГ Zn и Al, синтезированных методом соосаждения, можно получать смешанные оксиды цинка и алюминия с разной степенью преобразования в СДГ при гидратировании.

По данным дифрактограмм были рассчитаны параметры элементарной гексагональной ячейки кристалла СДГ  $a$  и  $c$  (табл. 2). Параметр элементарной гексагональной ячейки  $a$  характеризует среднее расстояние между двумя ионами металлов в слое брусита,  $a = 2d_{110}$  ( $d_{110}$  — расстояние между плоскостями вдоль оси (110) атомной решетки, определенное по уравнению Вульфа–Брэгга). Параметр  $a$  использовался для анализа изоморфного замещения  $Mg^{2+}$  на  $Zn^{2+}$  или  $Al^{3+}$  в трехкомпонентных СДГ [22, 23]. Для Mg-содержащих двух- и трехкомпонентных СДГ  $a = 0.305$  нм, в то время как для ZnAl СДГ  $a = 0.306$  нм (табл. 2). Следовательно, в образовании СДГ при гидратировании  $ZnMgAl_3$  принимают участие как  $Zn^{2+}$ , так и  $Mg^{2+}$ . Увеличение  $a$  наблюдали при частичном замещении  $Mg^{2+}$  в СДГ Mg и Al на  $Zn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  [23]. Параметр  $c$  позволяет характеризовать кулоновское взаимодействие между слоями брусита и анионами межслоистого пространства. Значение  $c$  для исследуемых образцов соответствует присутствию карбонат-ионов в анионном слое (табл. 2) [23].

Морфология смешанных оксидов до и после гидратирования была изучена с помощью ми-

Т а б л и ц а 2

Структурные параметры СДГ (нм)

Образец	$a = 2d_{110}$	$c = 3d_{003}$	$d_{003}$	$l$
ZnAl <sub>31</sub> /H <sub>2</sub> O/УЗ	—	2.266	0.756	0.276
ZnAl <sub>21</sub> /H <sub>2</sub> O/УЗ	—	2.266	0.756	0.276
ZnMgAl <sub>31</sub> /H <sub>2</sub> O/УЗ	0.305	2.292	0.764	0.284
MgAl <sub>31</sub> /H <sub>2</sub> O/УЗ	0.305	2.167	0.767	0.287
ZnAl <sub>31</sub> /H <sub>2</sub> O/3	0.306	2.259	0.753	0.273
ZnAl <sub>21</sub> /H <sub>2</sub> O/3	—	2.262	0.754	0.274
ZnAl <sub>21</sub> /H <sub>2</sub> O/24	0.306	2.283	0.761	0.281
ZnMgAl <sub>31</sub> /H <sub>2</sub> O/3	0.305	2.278	0.759	0.279
ZnMgAl <sub>31</sub> /H <sub>2</sub> O/24	0.305	2.274	0.758	0.278
MgAl <sub>31</sub> /H <sub>2</sub> O/3	0.305	2.346	0.782	0.302
MgAl <sub>31</sub> СДГ	0.305	2.335	0.778	0.298
ZnAl <sub>21</sub> СДГ	0.307	2.250	0.750	0.270
ZnAl <sub>21</sub> /H <sub>2</sub> O/24	0.306	2.266	0.756	0.276

П р и м е ч а н и я. Расстояние между слоями  $l = d_{003} - 0.48$ , 0.48 нм — толщина слоя брусита [21]; метод синтеза для первых 10 образцов — цитратный, для последних трех — соосаждения.

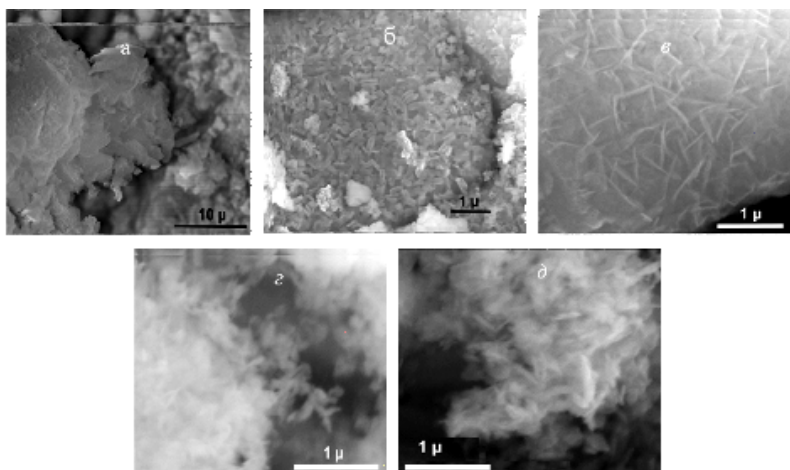


Рис. 3. Микрофотографии образцов  $ZnAl_{21}$  (а);  $ZnAl_{21}/H_2O/3$  (б);  $ZnMgAl_{31}/H_2O/3$  (в);  $ZnAl_{21}CДГ$  (г);  $ZnAl_{21}CДГ$ , прокаленного при  $600\text{ }^\circ\text{C}$  и гидратированного при перемешивании на протяжении 24 ч (д).

крофотографий (рис. 3). Микроснимок образца  $ZnAl_{21}/H_2O/3$  иллюстрирует присутствие пластинок размером  $0.5\text{--}0.7$  и толщиной около  $0.3\text{--}0.2$  мкм, чего не наблюдалось для  $ZnAl_{21}$  (рис. 3, а, б) и что характерно для СДГ. Поскольку, согласно рентгеноструктурному анализу, данный образец содержит незначительное количество фазы СДГ, то, возможно, часть оксидов пребывает в аморфном состоянии, предшествующем СДГ. Размер пластинок  $ZnMgAl_{31}/H_2O/3$  такой же, как и  $ZnAl_{21}/H_2O/3$ , но толщина их меньше — около  $0.03$  мкм (рис. 3, в). Микрофотография образца  $ZnAl_{21}CДГ$ , синтезированного методом соосаждения, иллюстрирует присутствие пластинок размером  $0.3\text{--}0.4$  мкм и толщиной около  $0.04$  мкм (рис. 3, г). Подобной морфологией обладает образец, полученный при гидратировании прокаленного при  $600\text{ }^\circ\text{C}$   $ZnAl_{21}CДГ$  (рис. 3, д).

Удельная поверхность и размер пор смешанных оксидов были определены по методу низкотемпературной адсорбции азота на поверхности и в порах твердого тела при температуре кипения жидкого азота. Полученные изотермы адсорбции/десорб-

ции азота исследованных образцов по форме относятся к IV типу согласно классификации IUPAC (рис. 4). Гистерезис, возникающий вследствие капиллярной конденсации и обусловленный различиями в конденсации адсорбтива и его испарении, свидетельствует о мезопористой структуре материала. Для смешанных оксидов, синтезированных цитратным методом, и продуктов их гидратирования (рис. 4, а, кривые 1, 2, 4, 5) петля адсорбционного гистерезиса относится к типу НЗ, который характерен для щелевидных пор [24]. Поры же образца  $ZnAl_{21}CДГ$ , синтезированного методом соосаждения, имеют цилиндрическую форму, о чем свидетельствует петля гистерезиса

Н1 типа (рис. 4, а, кривая 3).

Смешанные оксиды  $ZnAl_{21}$  и  $ZnMgAl_{31}$ , полученные цитратным методом, обладают приблизительно одинаковой удельной поверхностью (табл. 3). Присутствие Mg не приводит к ее увеличению. Mg–Al смешанные оксиды, синтезированные тем же методом, обладали удельной поверхностью  $220\text{ м}^2/\text{г}$  [15]. Образец, полученный в результате гидратирования смешанных оксидов  $ZnMgAl_{31}$ , имеет меньшую удельную поверх-

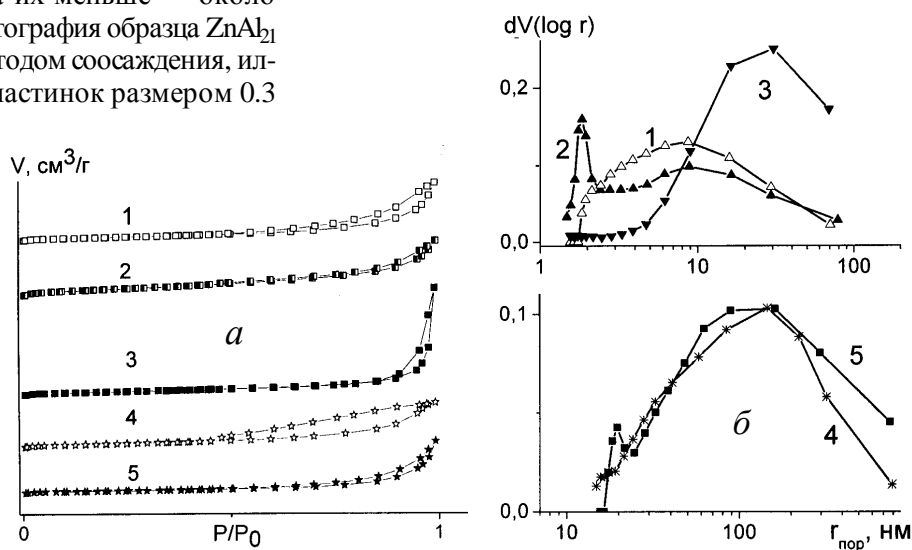


Рис. 4. Изотермы адсорбции-десорбции азота (а) и распределение пор по размерам по методу БДХ (б) для  $ZnAl_{21}$  (1),  $ZnAl_{21}/H_2O/24$ , (2),  $ZnAl_{21}CДГ$  (3),  $ZnMgAl_{31}$  (4),  $ZnMgAl_{31}/H_2O/3$  (5).

Т а б л и ц а 3  
Текстурные характеристики смешанных оксидов и СДГ

Образец	$S$ , м <sup>2</sup> /г	$V_{\text{пор}}$ , см <sup>3</sup> /г	$r_{\text{пор}}$	$r_{\text{ср}}$
			нм	
ZnAl <sub>2</sub>	28.9	0.14	2.8	9.7
ZnAl <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O/24	62.7	0.14	1.9	4.5
ZnAl <sub>2</sub> СДГ	31.1	0.26	16.3	16.7
ZnMgAl <sub>3</sub>	27.0	0.11	2.0	8.1
ZnMgAl <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O/3	18.3	0.12	2.0	13.6

П р и м е ч а н и я.  $S$  — удельная поверхность;  $V_{\text{пор}}$  — общий объем пор при  $P/P_0=0.99$  (N<sub>2</sub>);  $r_{\text{пор}}$  — радиус пор, БДХ десорбция N<sub>2</sub>;  $r_{\text{ср}}$  — средний радиус пор.

ность, чем исходные оксиды. Уменьшение поверхности ZnMgAl<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O/3 обусловлено образованием фазы СДГ Mg, Zn и Al, в межплоскостное пространство которых встраиваются карбонат-ионы. Во время высушивания образца происходит интенсивное поглощение из воздуха CO<sub>2</sub> гидроксидом магния СДГ. Это приводит к сращиванию кристаллов. Уменьшение удельной поверхности СДГ Mg и Al, полученных при гидратировании смешанных оксидов, наблюдали в работах [15, 24]. Гидратирование же ZnAl<sub>2</sub> при перемешивании в течение 24 ч привело к увеличению удельной поверхности в два раза. Следует отметить, что поскольку СДГ Zn и Al менее активны в поглощении CO<sub>2</sub> [26], то хоть процедура высушивания и происходила на воздухе, это не привело к уменьшению удельной поверхности.

Исследование распределения пор по размерам проводилось при помощи анализа изотерм адсорбции с использованием модели Баррета–Джойнера–Халенды (БДХ). Для смешанных оксидов, полученных цитратным методом, наблюдается широкое распределение пор по размерам. Для ZnAl<sub>2</sub> диапазон радиуса пор составляет 2–70 нм с максимумом около 9 нм (рис. 4, б, кривая 1), а для ZnMgAl<sub>3</sub> — 2–80 нм с максимумом около 14 нм (рис. 4, б, кривая 4). Для гидратированных образцов наблюдаются два типа пор — с узким распределением радиуса пор около 2 нм и с широким распределением, которое отмечалось у смешанных оксидов до гидратирования (рис. 4, б, кривые 2, 5). Следовательно, образование фазы СДГ при гидратировании оксидов со-

провождается формированием вторичной пористой структуры.

Удельная поверхность образца ZnAl<sub>2</sub>СДГ, синтезированного методом соосаждения, существенно отличается от удельной поверхности смешанных оксидов ZnAl<sub>2</sub>, полученных цитратным методом. Но общий объем пор и радиус пор ZnAl<sub>2</sub>СДГ значительно превышают соответствующие характеристики исследуемых в работе образцов (табл. 3).

ZnO-содержащие композиты широко применяются в фотокатализе, для создания УФ-фильтров, фотолюминесцентных датчиков. Поэтому представляло интерес исследование поглощения в УФ-диапазоне ZnO-содержащих образцов.

На рис. 5, а представлены спектры диффузного отражения СДГ Zn и Al, синтезированных методом соосаждения и прокаленных при разной температуре. Так как Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> обладает широкой запрещенной зоной (5.55 эВ), то поглощение в УФ-диапазоне образцов обусловлено присутствием ZnO со структурой вюрцит, ширина запрещенной зоны которого составляет 3.37 эВ при комнатной температуре [27]. Поскольку образец ZnAl<sub>2</sub>СДГ не содержит ZnO, то поглощение в УФ-диапазоне отсутствует (рис. 5, а, спектр 1). При обработке ZnAl<sub>2</sub>СДГ при 250 °С происходит образование кристаллов ZnO структуры вюрцит, что и приводит к поглощению света образцом, край полосы которого находится в области 320 нм (рис. 5, а, спектр 2). С увеличением температуры обработки край полосы поглощения сдвигается в длинноволновую область (рис. 5, а, спектры 3, 4), что обусловлено увеличением роста кристаллов ZnO. Для образца, прокаленного при 600 °С, содержащего частицы ZnO размером 3–4 нм, край полосы поглощения находится в области 350 нм, что отвечает ширине запрещенной зоны 3.70 эВ. Как было показано выше, гидратирование смешанных оксидов при перемешивании приводит к увеличению размера частиц ZnO до 16 нм (табл. 1). В результате этого край полосы поглощения сдвигается до 377 нм, а ширина запрещенной зоны соответственно уменьшается до 3.35 эВ (рис. 5, а, спектр 5). Следовательно, рост наночастиц ZnO в смешанных оксидах, полученных из СДГ Zn и Al, обусловлен не только термической обработкой, но и механическим перемешиванием в присутствии избытка воды при гидратировании.

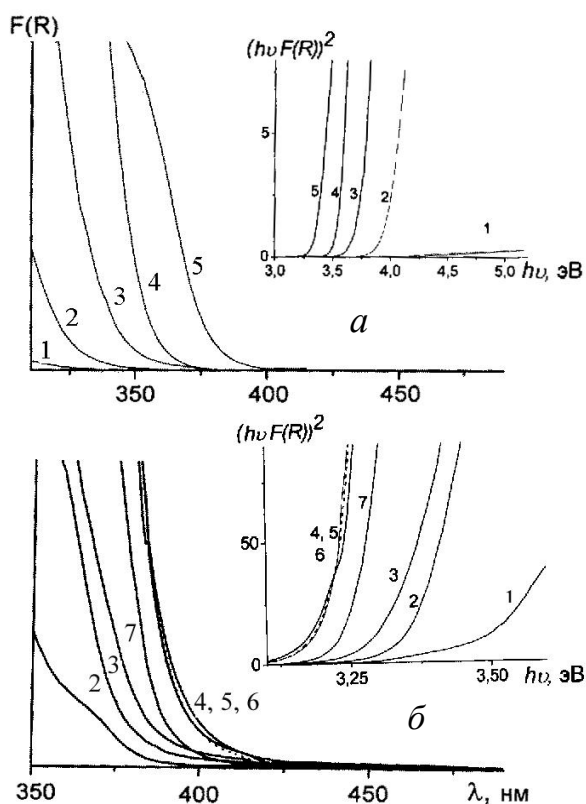


Рис. 5. Спектры диффузного отражения: ZnAl СДГ, полученного методом соосаждения (1) и прокаленного при 250 (2), 450 (3), 600 °С (4); прокаленного при 600 °С и гидратированного при перемешивании (5) (а); ZnMgAl<sub>31</sub> (1), ZnMgAl<sub>31</sub>/H<sub>2</sub>O (2), ZnMgAl<sub>31</sub>/H<sub>2</sub>O/УЗД (3), ZnAl<sub>21</sub> (4), ZnAl<sub>21</sub>/H<sub>2</sub>O/3 (5), ZnAl<sub>21</sub>/H<sub>2</sub>O/УЗД (6), ZnAl<sub>21</sub>/H<sub>2</sub>O/24 (7) (б). На вставке — энергия запрещенной зоны, рассчитанная по соответствующим спектрам диффузного отражения.

Исследовано также поглощение света в УФ-диапазоне смешанными оксидами, синтезированными цитратным методом. Так, для ZnMgAl<sub>31</sub>, содержащего 60.7 % вес. ZnO, край полосы поглощения наблюдается при 367 нм, что отвечает ширине запрещенной зоны 3.51 эВ (рис. 5, б, спектр 1). Для смешанных оксидов ZnAl<sub>21</sub> и ZnAl<sub>31</sub>, содержащих 76.2 и 82.7 % вес. ZnO, край полосы поглощения находится при 390 нм, что отвечает ширине запрещенной зоне 3.25 эВ (спектр 4). После гидратирования ZnMgAl<sub>31</sub> при перемешивании край полосы поглощения смещается в длинноволновую область до 376 нм, а ширина запрещенной зоны уменьшается до 3.30 эВ (спектр 2). Применение ультразвукового облучения при ги-

дратировании ZnMgAl<sub>31</sub> приводит к большему смещению края полосы поглощения ZnO в длинноволновую область до 385 нм, ширина запрещенной зоны же уменьшается до 3.25 эВ (рис. 5, б, спектр 3). Следует отметить, что смещение края полосы поглощения ZnO, содержащегося в ZnMgAl<sub>31</sub>/H<sub>2</sub>O и ZnMgAl<sub>31</sub>/H<sub>2</sub>O/УЗ, обусловлено не только ростом кристаллов, но и тем, что изменяется состав кристаллов фазы вюрцит. В отличие от исходных оксидов ZnMgAl<sub>31</sub> в гидратированных образцах фазы вюрцита формируют ионы Zn<sup>2+</sup>, ионы Mg<sup>2+</sup> образуют фазу СДГ, что подтверждается рентгенофазовым анализом.

Гидратирование образцов ZnAl<sub>21</sub> и ZnAl<sub>31</sub>, как с использованием ультразвука, так и при перемешивании на протяжении 3 ч, не приводит к изменению ширины запрещенной зоны ZnO (рис. 5, б, спектр б). Поскольку спектры диффузного отражения ZnAl<sub>21</sub> и ZnAl<sub>31</sub> идентичны, на рисунке представлены данные для ZnAl<sub>21</sub>. При гидратировании же ZnAl<sub>21</sub> на протяжении 24 ч при перемешивании ширина запрещенной зоны уменьшается до 3.26 эВ (рис. 5, б, спектр 7). Это обусловлено уменьшением содержания ZnO вследствие образования СДГ Zn и Al.

**ВЫВОДЫ.** Показано, что метод синтеза смешанных оксидов Zn и Al обуславливает степень их преобразования в СДГ при гидратировании. Частичное преобразование смешанных оксидов цинка и алюминия, синтезированных цитратным методом, в фазу СДГ Zn и Al достигается при перемешивании их водных суспензий на протяжении 24 ч. В то же время оксиды, полученные при прокаливании СДГ Zn и Al, восстанавливают структуру СДГ при гидратировании, хотя и содержат незначительное количество ZnO со структурой вюрцит.

Установлено, что тройные смешанные оксиды MgZnAlO, полученные цитратным методом, содержат кристаллическую фазу ZnO вюрцит, которая формируется из ионов Zn<sup>2+</sup> и Mg<sup>2+</sup>. Гидратирование этих смешанных оксидов приводит к образованию композита, содержащего фазу ZnO вюрцит и фазу СДГ, которую образуют гидроксиды Mg, Zn и Al.

Полученные в данной работе ZnO-содержащие композиты поглощают свет в УФ-диапазоне, что может быть использовано для создания УФ-фильтров. Ширина запрещенной зоны ZnO-



содержащих композитов варьировалась в пределах 3.25—3.70 эВ в зависимости от метода синтеза, температуры прокаливания, состава композитов и условий проведения гидратирования.

**РЕЗЮМЕ.** Синтезовано високодисперсні змішані оксиди Zn та Al цитратним методом та термічним розкладом їх шаруватих подвійних гідроксидів (ШПГ), одержаних методом співосаження. Досліджено можливість їх реконструкції в ШПГ у водних суспензіях. Встановлено, що при гідратуванні оксидних систем, отриманих цитратним методом, відбувається часткове перетворення змішаних оксидів у кристалічну фазу ШПГ. У випадку оксидів, одержаних при термообробці ШПГ Zn та Al, досягається практично повне відновлення структури ШПГ. Визначено вплив ультразвукової обробки, часу перемішування та присутності в оксидних системах оксиду магнію на процес гідратування змішаних оксидів Zn та Al. Вивчено кристалічну структуру, морфологію і текстурні властивості змішаних оксидів і продуктів їх гідратування, а також їх здатність до поглинання світла в УФ-діапазоні.

**SUMMARY.** The highly dispersed Zn–Al mixed oxides have been synthesized by citrate method and by thermal decomposition of Zn–Al layered double hydroxides (LDH) prepared by coprecipitation method. The possibility of its reconstruction in LDH in aqueous suspensions has been studied. There was established that the hydration of oxide systems synthesized by citrate method had caused partial conversion of mixed oxides to the crystalline phase of LDH. In the case of oxides obtained by thermal treatment of Zn–Al LDH, the almost complete regeneration of LDH structure has achieved. The effect of ultrasonic treatment, stirring time and the presence of magnesium oxide in oxide systems on hydration process of Zn–Al mixed oxides has been studied. The crystal structure, morphology, textural properties and ability to absorb light in the ultraviolet range of the mixed oxides and products of their hydration have been studied.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Costantino U., Leroux F., Nocchetti M., Mousty C.* Handbook of Clay Science. -Hardbound: Elsevier, 2013.
2. *Oh J., Biswick T., Choy J.* // J. Materials. Chem. -2009. -**19**, № 19. -P. 2553—2563.
3. *Das J., Patra B. S., Baliarsing N., Parida K.* // J. Col-

- loid Interface Sci. -2007. -**316**, № 2. -P. 216—223.
4. *Costantino U., Ambrogi V., Nocchetti M., Perioli L.* // Micropor. Mesopor. Materials. -2008. -**107**, № 1–2. -P. 149—160.
5. *US Pat. Appl. 20050250963.* -Publ. 10.11.2005.
6. *Forano C., Hibino T., Leroux F., Taviot-Gueho C.* Handbook of Clay Science. Developments in Clay Science. -Hardbound: Elsevier, 2006.
7. *Davila V., Lima E., Bulbulian S., Bosch P.* // Micropor. Mesopor. Materials. -2008. -**107**, № 3. -P. 240—246.
8. *Montanari T., Sisani M., Nocchetti M. et al.* // Catal. Today. -2010. -**152**, № 1–4. -P. 104—109.
9. *Hea H., Kanga H., Maa Sh. et al.* // J. Coll. Interf. Sci. -2010. -**343**, № 1. -P. 225—231.
10. *Oh J., Biswick T., Choy J.* // J. Materials. Chem. -2009. -**19**, № 17. -P. 2553—2563.
11. *Hang T., Truc T., Duong N. et al.* // Appl. Clay Sci. -2012. -**67–68**, № 10. -P. 18—25.
12. *Seftel E., Popovici E., Mertens M. et al.* // Micropor. Mesopor. Materials. -2008. -**113**, № 1–3. -P. 296—304.
13. *Perioli L., Nocchetti M., Ambrogi V. et al.* // Ibid. -2008. -**107**, № 1–2. -P.180—189.
14. *Zhanga L., Liua J., Xiaoa H. et al.* // Chem. Eng. J. -2014. -**250**, № 15. -P. 1—5.
15. *Brei V.V., Melezhyk O.V., Starukh G.M. et al.* // Micropor. Mesopor. Materials. -2008. -**113**, № 1–3. -P. 411—417.
16. *US Pat. 3,539,306.* -Publ.10.11.1970.
17. *Morrison J.L., Huso J., Che H. et al.* // J. Materials Sci.: Materials Electron. -2012. -**23**, № 2. -P. 437—444.
18. *Zhang Y., He H., Pan B.* // Eur. Phys. J. B. -2011. -**80**, № 3. -P. 395—400.
19. *Zhu L., Zhi M., Ye Z., Zhao B.* // Appl. Phys. Lett. -2006. -**88**, № 11. -P. 113106. <http://dx.doi.org/10.1063/1.2185609>.
20. *Луннен Б.К., Стезгерда Й.Й.* Активная окись алюминия: Строение и свойства адсорбентов и катализаторов / Под ред. Б.Н.Линсена. -М.: Мир, 1973. -С. 190.
21. *Takehira K., Kawabata T., Shishido T. et al.* // J. Catal. -2005. -**231**, № 1. -P. 92—104.
22. *Sanchez-Cantu M., Perez-Dsaz L., Rubio-Rosas E. et al.* // Chem. Papers. -2014. -**68**, № 5. -P. 638—649.
23. *Valente J. S., Hernandez-Cortez J., Cantu M. S. et al.* // Catal. Today. -2010. -**150**, № 3–4. -P. 340—345.
24. *Грег С., Синг К.* Адсорбция, удельная поверхность, пористость / Пер. с англ. -М.: Мир, 1984.
25. *Abelly S., Medina F., Tichit D. et al.* // Chem. Eur. J. -2005. -**11**, № 2. -P. 728—739.
26. *Sampieri A., Lima E.* // Langmuir. -2009. -**25**, № 6. -P. 3634—3639.
27. *Janotti A., Van de Walle Ch.G.* // Rep. Prog. Phys. -2009. -**72**, № 12. -P. 126501. doi:10.1088/0034-4885/72/12/126501