

ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

Соколенко И. В., аспирант
Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ПРИМЕРЕ $PbWO_4$ *

sokol_iggor@mail.ru

Исследования ультрадисперсных систем показали, что использование наноразмерных структур в производстве различных материалов позволяет не только существенно улучшить их эксплуатационные характеристики, но и получить материалы с совершенно новыми, уникальными свойствами. Однако, активному использованию наноструктур часто препятствует относительная сложность их получения и, как следствие, повышенная стоимость. В данной работе рассматривается разработанный высокоэффективный способ получения нанокристаллических малорастворимых соединений путем осаждения из растворов, содержащих органические растворители. С помощью данного метода был получен нанокристаллический ультрадисперсный порошок $PbWO_4$ со средним размером частиц ок. 50 нм. Данный материал может успешно применяться в производстве радиационно-защитных, фотокаталитических и др. материалов.

Ключевые слова: получение, нанокристаллическая структура, эффективность, вольфрамат свинца, радиационная защита.

Введение. Исследования в области материаловедения в последние годы все чаще сталкиваются с вопросом наноструктурирования материалов. Это связано с тем, что по поведению ультрадисперсные системы и системы более грубой дисперсности качественно отличаются друг от друга. Особенно это проявляется по мере приближения размеров твердотельных структур к нанометровой области. Уменьшение размера структурных элементов (частиц, кристаллитов, зёрен) ниже некоторой пороговой величины может приводить к заметному изменению свойств. Такие эффекты появляются, когда средний размер кристаллических зёрен не превышает 100 нм, и наиболее отчетливо наблюдаются, когда размер зёрен менее 10 нм [1, 2]. По этой причине на данный момент уменьшение размера кристаллитов рассматривают как эффективный метод изменения свойств твёрдого тела.

В зависимости от структуры и состава материала на изменение его свойств влияют различные механизмы поведения наноконструктивов. С увеличением дисперсности компонентов все в большей степени проявляется влияние поверхностных сил и явлений, уменьшается вероятность проявления грубых дефектов структуры. Наноматериалы отличаются весьма высокой диффузионной подвижностью атомов на границах зёрен, которая на 5–6 порядков превосходит подвижность в обычных поликристаллах. Кроме того, все больше проявляются квантовые свойства электрона, в его поведении преобладающи-

ми становятся волновые закономерности, характерные для квантовых частиц [2]. Повышение степени дисперсности частиц значительно улучшает показатели созданных на их основе композиционных материалов [3].

Взаимодействие нанодисперсных систем с ионизирующим излучением изучено сравнительно мало. Однако известно, что соизмеримость длин волн гамма- и рентгеновского излучения ($\lambda \approx 0,1$ нм) и размеров ультрадисперсных частиц ($\approx 1-100$ нм) обуславливает эффективное усиление когерентного рассеивания рентгеновского и низкоэнергетического гамма-излучения, а также тепловых нейтронов на подобных материалах [4, 5]. Также можно ожидать, что усиление проявления квантово-размерного эффекта в наночастицах окажет значительное влияние на поглощение фотонной радиации. Следовательно, применение ультрадисперсных систем будет способствовать качественному усилению радиационно-защитных свойств материала и позволит создать более компактный материал с высокими показателями защитных характеристик. На базе Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова уже разработаны основы создания подобных материалов для применения в качестве наполнителя радиационно-защитных полимерных композитов, в том числе стойких к космическому воздействию [6-15]. Полученный материал будет весьма востребован в качестве биологической защиты на атомных подводных лодках, космических аппаратах с

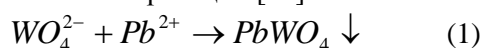
бортовыми реакторами и т. д.

Существуют различные способы получения ультрадисперсных материалов, например: газофазный синтез, плазмохимический синтез, осаждение из коллоидных растворов, термическое разложение и восстановление, механосинтез и др. [2]. К основным недостаткам каждого метода относятся либо повышенная технологическая сложность процесса и стоимость продукта, либо недостаточная дисперсность и чистота материала.

Таким образом, разработка и совершенствование методов получения объёмных сверхмелкозернистых материалов и ультрадисперсных порошков различных соединений, предназначенных для многих областей техники, является весьма актуальной проблемой.

В данной работе рассматривается усовершенствованный метод получения ультрадисперсных порошков нерастворимых неорганических соединений путем титрования раствора одного из компонентов обменной реакции раствором другого. С помощью данного метода был осажден ультрадисперсный кристаллический порошок вольфрамата свинца со средними размерами частиц порядка 50 нм. Разработанный способ характеризуется простотой, дешевизной, высокими воспроизводимостью и скоростью выхода продукта по сравнению с известными методиками [2, 16]. Полученный материал может эффективно применяться в качестве защиты от рентгеновского и гамма-излучения, также следует изучить особенности его сцинтилляционных и фотокаталитических свойств.

Методика эксперимента. В качестве исходных реагентов использовались следующие соединения: $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ марки «ЧДА» ГОСТ 18289-78, $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ марки «ЧДА» ГОСТ 1027-67. Для приготовления растворов этих солей использовались: дистиллированная вода, спирт этиловый 96 % ГОСТ 18300-87, ацетон марки «ЧДА» ГОСТ 2603-79. Подготовка исходных растворов заключалась в приготовлении водно-спиртовых и водно-ацетоновых смесей различного объемного соотношения и дальнейшего растворения в этих жидкостях солей-реагентов. Получение вольфрамата свинца основывалось на обменной реакции [17]:



В ходе исследований изучалось образование как можно более дисперсной и равномерной по размерам частиц фазы PbWO_4 в зависимости от варьирования следующих факторов:

- Использование растворов солей различной концентрации;
- Использование в качестве маточного раствора либо Na_2WO_4 , либо $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$;

- Использование в качестве растворителя дистиллированной воды и водных растворов этанола концентрацией 20, 40, 50 об. %;

- Использование в эксперименте водно-спиртового раствора либо $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, либо Na_2WO_4 , либо их совместное применение;

- Использование ацетона вместо этанола.

Исходя из этого, в ходе экспериментов использовались в различных комбинациях 2,5, 5, 10 % растворы Na_2WO_4 и 5, 10, 20 % растворы $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, растворенных в дистиллированной воде, этаноле либо ацетоне концентрацией 20, 40, 50 об. %.

Количественное соотношение содержания солей в исходных растворах определялось необходимостью проведения их практически полной взаимной нейтрализации с получением PbWO_4 , при небольшом избытке соли (до 5 %) в титруемом растворе. Титрование растворов солей производилось при интенсивном перемешивании рабочего раствора. После этого полученная суспензия центрифугировалась с получением осадка PbWO_4 , который затем тщательно промывался в дистиллированной воде для удаления побочных продуктов реакции и сушился при 110 °С. Образцы вольфрамата свинца подвергались рентгенофазовому анализу (РФА), с помощью которого определялась кристалличность полученного соединения. Химический состав материала определяли при помощи энерго-дисперсионного анализа (ЭДА) на приставке X-Max к сканирующему электронному микроскопу. Геометрические параметры и морфологические особенности нанокристаллов исследовались с применением растровой электронной микроскопии РЭМ (MI-RA3 TESCAN, $U=5-15$ кВ).

Результаты и их обсуждение. В результате проведенных экспериментов были получены кристаллические порошки вольфрамата свинца со средними размерами частиц от 50 нм до нескольких мкм. Во всех случаях полученные образцы были полностью закристаллизованы, вне зависимости от природы используемого растворителя, что подтверждается при анализе полученных дифрактограмм. При этом кристаллы имели тетрагональную форму шеелита.

Анализ микрофотографий образцов показал, что морфология и средний размер частиц PbWO_4 очень сильно зависят от сочетания вышеприведенных параметров осаждения.

На рис. 1 представлен образец, полученный осаждением из водных растворов исходных солей-реагентов. Как видно, в данном случае кристаллы образуют бипирамидальные агрегаты размером в несколько мкм, причем использование сравнительно разбавленных растворов также не дает возможности образования наноразмер-

ных частиц.

В дальнейших экспериментах исследовалось воздействие добавления в растворы водорастворимых органических жидкостей на образование нанокристаллической фазы из раствора. Для проведения исследований приготавливались водно-спиртовые растворы исходных солей. При этом было замечено, что использование в исходных растворах этанола с концентрацией менее 40 об. % недостаточно сильно влияет на увеличение дисперсности фазы. Было определено, что оптимальной для получения наиболее дисперсной фазы является концентрация этанола 40-50 об. %. Также был сделан вывод, что этанол в данном случае можно заменить на ацетон. При использовании более концентрированного этанола наблюдалось образование крупных агрегатов неправильной формы.

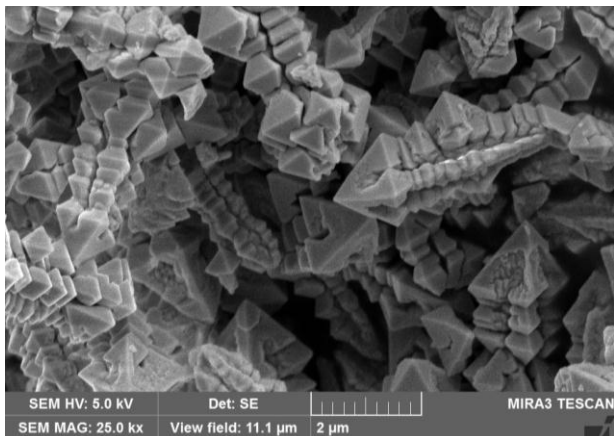


Рис. 1. Кристаллы $PbWO_4$, полученные осаждением из водных растворов Na_2WO_4 и $Pb(CH_3COO)_2$

Относительно концентраций исходных растворов было установлено, что использование растворов Na_2WO_4 и $Pb(CH_3COO)_2$ концентрацией 10 % и 20 % соответственно и выше не позволяет получать однородный нанокристаллический продукт при введении в раствор любого количества этанола. Оптимальными концентрациями растворов были приняты 5 % Na_2WO_4 и 10 % $Pb(CH_3COO)_2$, так как дальнейшее уменьшение концентрации практически не влияло на уменьшение размеров частиц.

Далее следовало определить, раствор какой из солей должен использоваться в качестве маточного, а какой – в качестве титранта. Было выяснено, что в слабокислой среде образуются гораздо более крупные кристаллы $PbWO_4$, чем в слабощелочной, из чего следовало, что в качестве маточного необходимо использовать раствор Na_2WO_4 , при небольшом избытке последнего. Действительно, при использовании в качестве маточного раствора $Pb(CH_3COO)_2$ образовывались гораздо более крупные кристаллы.

Использование водно-спиртовых растворов

солей предполагало как минимум три возможных варианта: 1) титрование водного раствора водно-спиртовым, 2) водно-спиртового водным, 3) водно-спиртового водно-спиртовым. Было установлено, что во втором и третьем варианте образуются сравнительно крупные частицы неправильной формы, сильно отличающиеся по размерам. Первый же вариант обеспечивал получение однородных, как по форме, так и по размерам, кристаллов $PbWO_4$. Возможно, это объясняется поверхностными явлениями, возникающими при попадании небольшого объема спиртосодержащей смеси на поверхность водного раствора.

Таким образом, наиболее дисперсный и однородный продукт был получен при титровании 2,5-5 % водного раствора Na_2WO_4 5-10 % раствором $Pb(CH_3COO)_2$, растворенном в 40-50 % этаноле. Осажденный данным методом нанокристаллический $PbWO_4$, имеющий средний размер частиц ок. 50 нм, представлен на рис. 2.

На рис. 3 приведена дифрактограмма полученного материала, показывающая, что он полностью представлен кристаллической тетрагональной формой штольцита. Химический анализ полученного образца показывает практически полное соответствие химсостава стехиометрическому. Кроме того, данный продукт обладает весьма высокой равномерностью распределения частиц по размерам, у большинства частиц средний диаметр отличается не более чем в 2 раза.

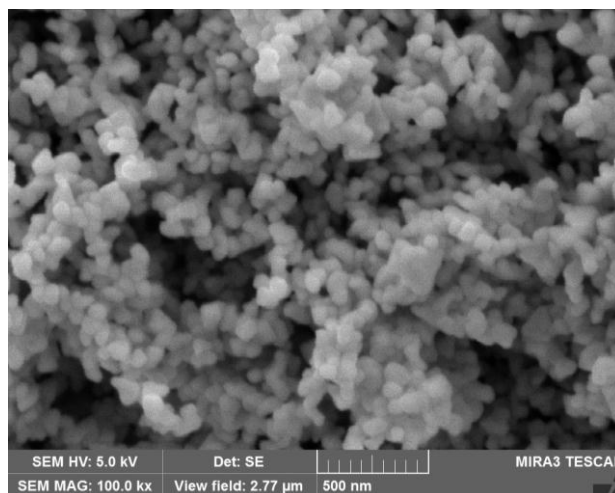
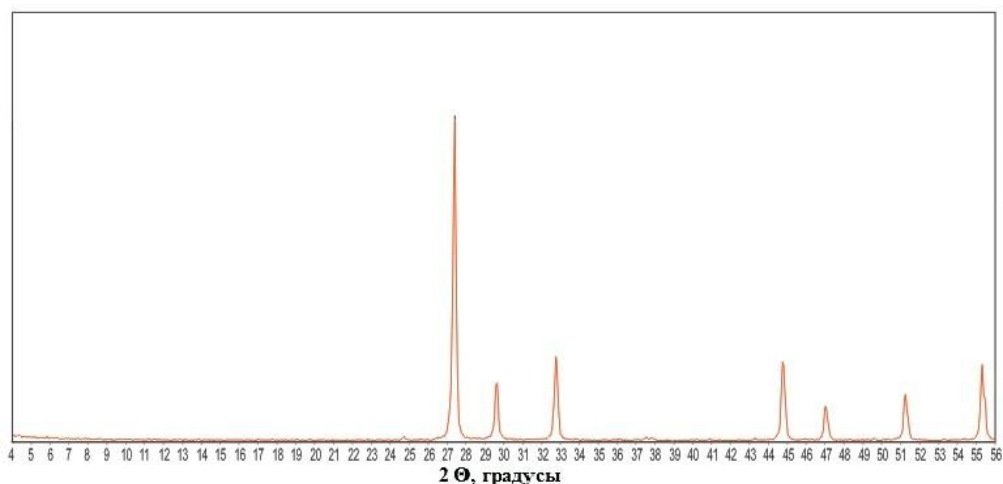


Рис. 2. Полученный нанокристаллический ультрадисперсный порошок $PbWO_4$

Полученный материал обладает высокими показателями ослабления фотонной радиации и может эффективно применяться в производстве композиционных радиационно-защитных материалов, благодаря (кроме отличных эксплуатационных характеристик) относительно невысокой стоимости.

Рис. 3. Дифракционный спектр образца нанокристаллического PbWO_4

Выводы. В ходе проведенных исследований был разработан простой и эффективный способ получения нанокристаллических нерастворимых неорганических соединений путем проведения обменной реакции и осаждения из раствора. Это было достигнуто благодаря использованию 40-50 % этанола для приготовления растворов исходных солей. Разработанный способ характеризуется высокими простотой, дешевизной, воспроизводимостью, скоростью выхода продукта.

С помощью данного метода был получен ультрадисперсный кристаллический порошок PbWO_4 , имеющий средний размер частиц ок. 50 нм и хорошую однородность. Полученный нанокристаллический порошок может эффективно применяться в производстве радиационно-защитных, а также скинтилляционных и фотокалоритических материалов.

**Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 14-02-31050/14.*

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Гусев А. И. Эффекты нанокристаллического состояния в компактных металлах и соединениях // Успехи физических наук. 1998. Т.168. №1. С. 55-83.
2. Миттова И. Я., Томина Е. В., Лаврушина С. С. Наноматериалы: синтез нанокристаллических порошков и получение компактных нанокристаллических материалов: учеб. пособие. Воронеж: изд-во ВГУ, 2007. 36 с.
3. Черкашина Н. И., Карнаухова А. А., Бурков А. В., Сухорослова В. В. Синтез высокодисперсного гидрофобного наполнителя для полимерных матриц // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2013. № 6. С. 156-159.
4. Артемьев В. А. Об ослаблении рентгеновского излучения ультрадисперсными средами // Письма в ЖТФ. 1997. Т. 23. № 6. С. 5-9.
5. Гульбин В. Н. Разработка композиционных материалов, модифицированных нанопорошками, для радиационной защиты в атомной энергетике // Ядерная физика и инжиниринг. 2011. Т.2. № 3. С. 272-286.
6. Павленко В.И., Едаменко О.Д., Ястребинский Р.Н., Черкашина Н.И. Радиационно-защитный композиционный материал на основе полистирольной матрицы // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2011. № 3. С. 113-116.
7. Павленко В.И., Новиков Л.С., Бондаренко Г.Г., Черник В.Н., Гайдар А.И., Черкашина Н.И., Едаменко О.Д. Экспериментальное и физико-математическое моделирование воздействия набегающего потока атомарного кислорода на высоконаполненные полимерные композиты // Перспективные материалы. 2012. № 4. С. 92-98.
8. Павленко В.И., Акишин А.И., Едаменко О.Д., Ястребинский Р.Н., Тарасов Д.Г., Черкашина Н.И. Явления электризации диэлектрического полимерного композита под действием потока высокоэнергетических протонов // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2010. Т. 12. № 4-3. С. 677-681.
9. Павленко В.И., Бондаренко Г.Г., Черкашина Н.И., Едаменко О.Д. Влияние вакуумного ультрафиолета на микро- и наноструктуру поверхности модифицированных полистирольных композитов // Перспективные материалы. 2013. № 3. С. 14-19.
10. Павленко В.И., Заболотный В.Т., Черкашина Н.И., Едаменко О.Д. Влияние вакуумного ультрафиолета на поверхностные свойства высоконаполненных композитов // Физика и химия обработки материалов. 2013. № 2. С. 19-24.
11. Павленко В.И., Черкашина Н.И., Сухорослова В.В., Бондаренко Ю.М. Влияние содержания кремнийорганического наполнителя на физико-механические и поверхностные свойства

полимерных композитов // Современные проблемы науки и образования. 2012. № 6. С. 95.

12. Черкашина Н.И., Павленко В.И., Едаменко А.С., Матюхин П.В. Исследование влияния вакуумного ультрафиолета на морфологию поверхности нанонаполненных полимерных композиционных материалов в условиях, приближенных к условиям околоземного космического пространства // Современные проблемы науки и образования. 2012. № 6. С. 129.

13. Черкашина Н.И. Воздействие вакуумного ультрафиолета на полимерные нанокompозиты // В сборнике: Инновационные материалы и технологии (XX научные чтения) Материалы Международной научно-практической конференции. 2010. С. 246-249.

14. Черкашина Н.И., Павленко В.И. Перспективы создания радиационно-защитных полимерных композитов для космической техники в белгородской области// В сборнике: Белгород-

ская область: прошлое, настоящее, будущее Материалы областной научно-практической конференции в 3-х частях. 2011. С. 192-196.

15. Павленко В.И., Прозоров В.В., Лебедев Л.Л., Слепоконь Ю.И., Черкашина Н.И. Повышение эффективности антикоррозионной обработки ядерного энергетического оборудования путем пассивации в алюминийсодержащих растворах // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2013. Т. 56. № 4. С. 67-70.

16. Патент CN № 101684003, 31.03.2010. Yuanlin Zhou, Kaiping Song, Ying Xiong. Mass production method of nano-PbWO₄ // Патент Китай № 200810168578. 2008.

17. Pavlenko, V. I., L. N. Naumova and I. V. Sokolenko. Modification of Nanotube Chrysotile by Introducing Heavy Metal Compounds into its Structure // World Applied Sciences Journal. 2013. Т. 24. № 11. P. 1489-1495.