

## ВЛИЯНИЕ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ НА МОРФОЛОГИЮ ОКСИДА ЦИНКА, ПОЛУЧАЕМОГО ИЗ ЛИМОННОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ

**И.В. Романова**

*Институт сорбции и проблем эндоэкологии Национальной академии наук Украины,  
ул. Генерала Наумова 13, Киев, 03164, Украина  
e-mail: khain@ispe.kiev.ua;*

*Исследован процесс разложения прекурсоров оксида цинка, содержащих различные количества лимонной кислоты и этиленгликоля. Показано, что присутствие этиленгликоля неблагоприятно влияет на морфологию частиц ZnO: размер кристаллитов увеличивается, удельная поверхность образцов уменьшается, а доля пор большего размера возрастает.*

### **Введение**

В [1] был предложен метод синтеза титанатов, цирконатов и ниобатов металлов с использованием карбоновых кислот и многоатомных спиртов. Суть этого метода заключается в термической обработке хелатных соединений металлов с карбоновыми кислотами. Для предотвращения кристаллизации хелатов в систему вводят многоатомный спирт (обычно этиленгликоль), за счет чего происходит реакция этерификации кислот и образуется прекурсор в виде полимерной смолы. Термообработка приводит к разрушению органической части прекурсора и получению оксидных материалов при температурах значительно меньших, чем необходимы при твердофазном синтезе.

В работах [2–15] область использования метода расширена на синтез практически любых функциональных оксидных материалов. В качестве реагентов по-прежнему чаще всего использовали лимонную кислоту и этиленгликоль в различных соотношениях, часто необоснованных. Выбор соотношения лимонная кислота — этиленгликоль 60:40 % масс., которое достаточно часто используется в синтезах [2, 6, 9, 12], сделан на основании работы [4]. Именно при этом соотношении наблюдалось наибольшее увеличение объема смолы при ее термообработке.

Некоторые авторы вообще исключили этиленгликоль из синтеза, не объясняя причин [7], либо утверждая, что его введение абсолютно не влияет на структурные характеристики получаемых материалов [8]. Интересные результаты получены при использовании в синтезе различных многоатомных спиртов [9,10]. Оказалось, что чем больше степень полимеризации, тем выше температура разложения прекурсора. При этом образуются более крупные частицы, а удельная поверхность образцов уменьшается.

Получая оксидные материалы цитратным методом без этиленгликоля [16–19], мы подобрали оптимальные соотношения компонентов и режим термообработки, применение которых приводит к получению наноразмерных материалов с хорошо развитой пористой структурой. Целью настоящей статьи является выяснение роли этиленгликоля в синтезе и его влияния на морфологию получаемых оксидов.

### **Экспериментальная часть**

В качестве модельной для исследований была выбрана система  $Zn^{2+}$ –лимонная кислота. Согласно ранее полученным данным [19], оптимальное соотношение металл–лимонная кислота в синтезе равно 1:2. Ряд новых прекурсоров был получен смешением

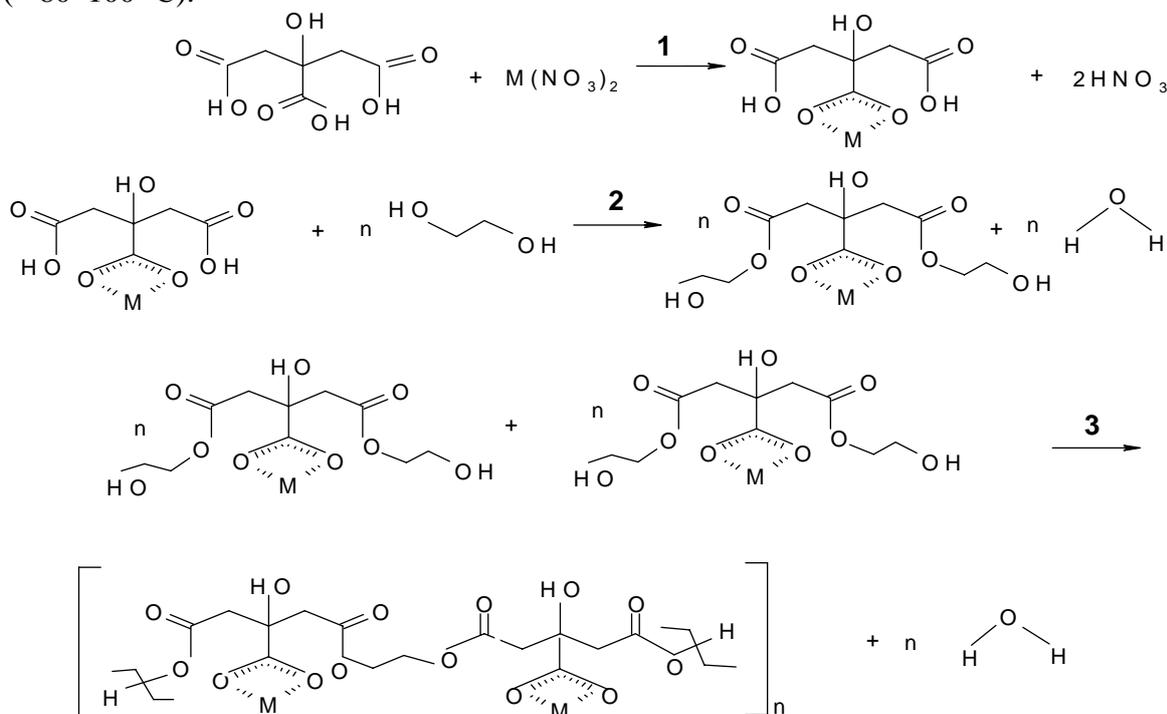
растворов нитрата цинка, лимонной кислоты и этиленгликоля при мольных соотношениях компонентов 1:2:1, 1:2:2, 1:2:4 и 1:2:10, соответственно. Полученные смеси выдерживали до состояния равновесия, удаляли воду и получали полимерное стекло (смолу), а затем прекурсоры (~ 120 °С).

Термическое разложение образцов изучали с использованием дериватографии (Q-1500) и рентгеновской дифрактометрии (дифрактометр ДРОН УМ1, Co-K $\alpha$ -излучение,  $\lambda = 1,7903 \text{ \AA}$ ). Для нахождения среднего размера кристаллитов ( $D_{111}$ ) использовали метод ширины рентгеновских линий, основанный на уравнении Шеррера. Расчет относительной интенсивности рефлексов и ширины линии проводили с помощью компьютерной программы PFM (Origin Module Pack File). Удельную поверхность  $S_{уд}$  измеряли методом БЭТ по изотермам адсорбции-десорбции азота с использованием газоадсорбционного анализатора NOVA 2200 (Quantachrome, USA). Распределение пор по радиусам рассчитывали по десорбционным ветвям изотерм с помощью программы Nova Win 2.0, используя метод ВЈН и t-метод.

### Результаты и их обсуждение

Главным преимуществом синтезов, проводимых цитратным методом, считают равномерное распределение металла (либо металлов) в полимерной сетке, созданной органическими реагентами. Образование такой сетки обычно включает три этапа, схематически представленных на рис. 1. На первом этапе ион металла в растворе взаимодействует с лимонной кислотой, образуя комплексные соединения. В зависимости от соотношения металл:кислота, как установлено нами ранее [18], комплексы могут быть различного состава — в их образовании участвуют одна либо две карбоксильные группы лимонной кислоты.

Второй стадией синтеза является реакция образования эфира — взаимодействие карбоксильной группы кислоты со спиртовой группой этиленгликоля. Для необратимости этой реакции необходимо наличие небольшого количества минеральной кислоты в качестве катализатора и своевременное удаление воды из реакционной смеси (~ 80–100 °С).



**Рис. 1.** Схема образования полимерного материала: 1 – образование цитрата металла, 2 – реакция этерификации, 3 – поликонденсация.

Следующая, заключительная стадия – поликонденсация, она завершается образованием полимерной смолы (~ 100–110 °С). Порядок смешения компонентов не играет существенной роли. Многие авторы [2, 9, 11] вначале смешивали этиленгликоль с лимонной кислотой, и лишь затем добавляли раствор соли металла. В любом случае три карбоксильные группы кислоты задействованы либо в образовании хелатов, либо в связи с этиленгликолем, формируя «ядро». Избыток двух органических компонентов принимает участие в дальнейшей реакции поликонденсации вокруг «ядра», что отмечено также в работе [6].

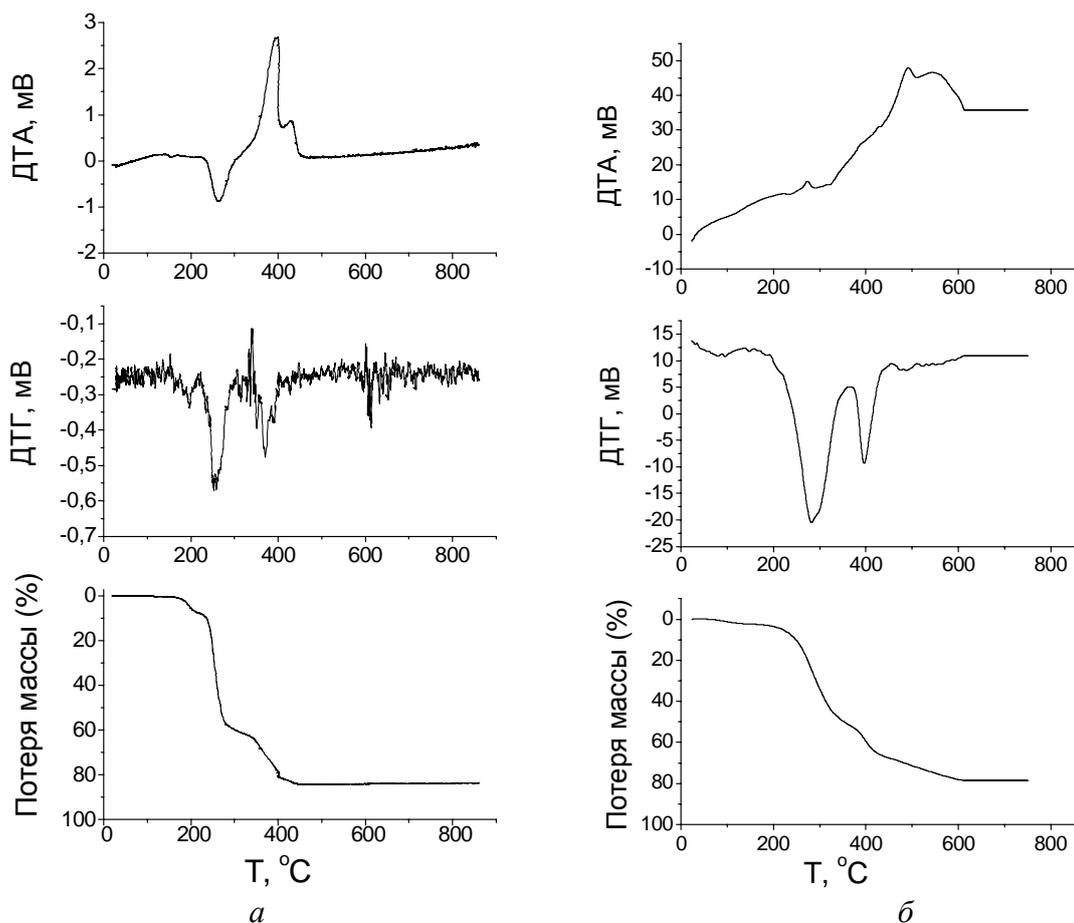
Высушивание полученной полимерной смолы при температуре 120 °С приводит к удалению оставшихся окислов азота и воды. Полученный прекурсор является смешанным цитратом соответствующего металла [19]. Схема дальнейшего термического разложения прекурсора во многом зависит от его состава.

На рис. 2 приведены дериватограммы для образца, полученного без этиленгликоля (соотношение 1:2), и образца, содержащего наибольший избыток многоатомного спирта (1:2:10). Очевидно, что ход разложения прекурсоров в целом подобен, но все же есть ряд различий. Наблюдаемый экзотермический эффект (начало ~ 250–300 °С) свидетельствует о разложении органической составляющей прекурсора. До этой температуры происходит лишь удаление физически связанной воды и, возможно, остаточных окислов азота. Авторы [3] утверждают, что в этом диапазоне температур возможна внутримолекулярная дегидратация с превращением цитрата в аконитат. Проведенные нами ранее сопоставления ИК-спектров прекурсоров на всех стадиях разложения [17] не подтвердили этот факт.

Очертания экзотермических пиков свидетельствуют о более быстром сгорании органической составляющей в случае образца без этиленгликоля. Для образцов с меньшим содержанием многоатомного спирта, чем у приведенного на рис. 2, размытая форма пика ДТА сохраняется, кроме того, уменьшается интенсивность первого пика (~280 °С) на кривых ДТГ. Возможно при этой температуре происходит выгорание избытка этиленгликоля, не связанного с лимонной кислотой, а лишь затем начинается деструкция «ядра».

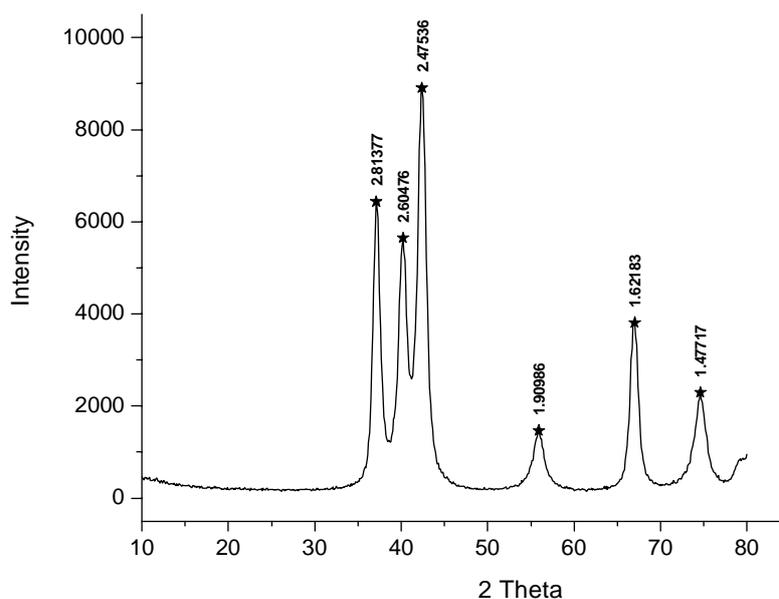
Кривые ТГ для образца без этиленгликоля свидетельствуют об окончательном образовании ZnO при температуре 400 °С (остаток 16,37 % идеально совпадает с теоретическим расчетом). В случае образца с избытком этиленгликоля горизонтальный участок на кривых ТГ начинается при 600 °С, что также говорит об окончании процесса разложения. Остаток 21,33 % в данном случае свидетельствует о том, что часть этиленгликоля, не связанного с лимонной кислотой, удаляется при предварительной просушке прекурсора (200 °С). Сравнение особенностей разложения образцов с этиленгликолем и без него позволяет утверждать, что на скорость термического разложения влияет не только общее количество органических компонентов, но и прочность их связывания между собой.

Для образцов с различным содержанием этиленгликоля на стадии термообработки 600 °С были получены рентгенограммы, одна из них для образца с соотношением 1:2:10 приведена на рис. 3. В соответствии с банком эталонов американского комитета стандартизации порошковых дифракционных данных полученные материалы имеют структуру цинкита, гексагональной фазы ZnO (JCPDS-ICDD, 36-1451). Средний размер кристаллитов  $D_{ш}$ , рассчитанный по уравнению Шеррера для этих образцов, равен 18–20 нм, что вдвое превышает размеры частиц ZnO, полученного без этиленгликоля – 10,4 нм. Это увеличение объясняется повышением на 200 °С температуры прокаливания прекурсоров для получения оксида.



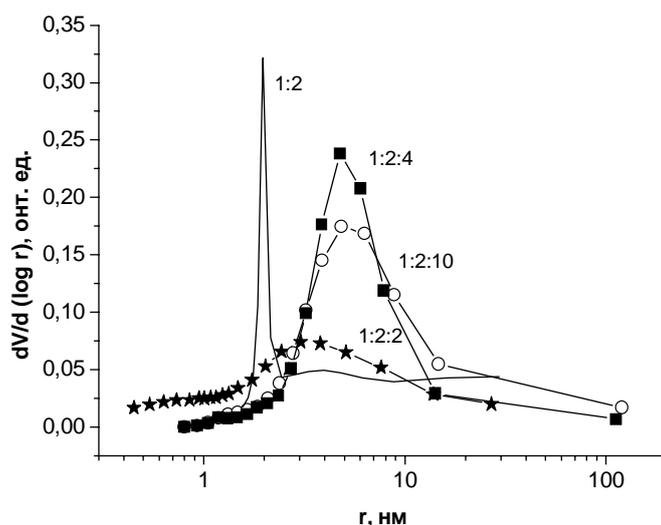
**Рис. 2.** Дериватограммы: *a* – для образцов Zn–лимонная кислота (1:2); *б* – Zn–лимонная кислота–этиленгликоль (1:2:10).

На стадии разложения при 400 °С мы сравнили пористую структуру двух материалов. Изотермы адсорбции-десорбции азота для них не содержат существенных отличий и принадлежат ко II типу классификации IUPAC с петлей гистерезиса типа H3 [20].



**Рис. 3.** Рентгенограмма образца Zn–лимонная кислота–этиленгликоль (соотношение 1:2:10).

Основные различия были обнаружены при сравнении кривых распределения пор по размерам (рис.4), причем не только между образцами с этиленгликолем и без него, но и в ряду прекурсоров с различными количествами спирта. Образец 1:2 характеризуется бимодальным распределением пор по радиусам, максимальное количество пор имеет размер 2 нм. Образцы с этиленгликолем более широкопористы, добавление эквимольного количества спирта (соотношение 1:2:2) приводит к исчезновению пор 2 нм и возникновению широкой области пор 2–10 нм. Максимальное количество пор ~ 5 нм при соотношении 1:2:4, далее их становится меньше, и формируются поры еще большего размера (образец 1:2:10).



**Рис. 4.** Дифференциальные кривые распределения объема пор по радиусам термообработанных при 400 °С образцов без этиленгликоля и образцов с различным его количеством.

Аналогичным образом были получены характеристики пористости материалов с этиленгликолем, термообработанных при 600 °С (образование ZnO). Главное, что отличает образцы с этиленгликолем (таблица) – значительное уменьшение удельной поверхности по сравнению с образцами, синтезированными без добавления спирта (приведены данные для образцов 1:2 и 1:4). Общий объем пор увеличивается, как и их средний размер, микропоры отсутствуют. Размеры частиц, рассчитанные из величин удельной поверхности  $D_s$ , значительно превосходят величины, полученные при расчете по уравнению Шеррера, что свидетельствует об агломерации частиц. Сравнивая данные для образцов 1:4 и 1:2:2 (одинаковый избыток органической составляющей), можно убедиться, что их строение отличается.

**Таблица.** Характеристики оксида цинка, полученного из цитратного раствора без добавления этиленгликоля (400 °С) и с добавлением различных его количеств (600 °С)

Соотношение	$S_{уд.}, м^2/г$	$V, см^3/г$	Доля микропор, % <i>t-метод</i>	$r_{cp},$ нм	$r_{dec.}$	$D_s,$ нм
	БЭТ	БЭТ			нм	
					ВН	
1:2	58,06	0,0931	8,1	3,2	2,0	18,5
1:4	54,64	0,0980	6,3	3,6	1,9	19,6
1:2:2	10,47	0,1953	0	37,32	10,64	102,2
1:2:10	18,14	0,2218	0	24,45	8,03	59

## Выводы

Введение этиленгликоля неблагоприятно влияет на морфологию частиц ZnO: температура разложения прекурсора до оксида и размер кристаллитов увеличиваются, удельная поверхность образцов уменьшается, а доля пор большего размера возрастает. По-видимому, этот эффект связан не только с увеличением общего количества вводимых реагентов, но и с образованием прочных связей между этиленгликолем и лимонной кислотой.

Использование этиленгликоля в подобных синтезах может быть оправдано в случае необходимости получения частиц, покрытых слоем углерода, либо для предотвращения кристаллизации хелатов металлов.

## Литература

1. Pat. 3330697 US Cl. 117-215USA. Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor / Pechini M.P. – N 304434; Заявл 26.08.1963; Опубл. 11.07.1967. – 8 с.
2. Tas A. C., Majewski P. J., Aldinger F. Chemical preparation of pure and strontium-and/or magnesium-doped lanthanum gallate powders // J. Am. Ceram. Soc. – 2000. – V.83, N 12. – P. 2954–2960.
3. Petrova N., Todorovsky D., Angelova S., Mehandjiev D. Synthesis and characterization of cerium citric and tartaric complexes // J. Alloys and Compounds. – 2008. – V. 454, N 1–2. – P. 491–500.
4. Lessing P.A. Mixed-cation oxide powders via polymeric precursors // Ceram. Bulletin. – 1989. – V.68, N 5. – P. 1002–1007.
5. Gaudon M., Laberty-Robert C., Ansart F., Stevens P., Rousset A. Preparation and characterization of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{3+\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0,6$ ) powder by sol-gel processing // Solid State Sci. – 2002. – V.4, N 1. – P. 125–133.
6. Razpotnik T., Macek J. Synthesis of nickel oxide/zirconia powders via a modified Pechini method // J. Europ. Cer. Soc. – 2007. – V.27, N 2. – P. 1405–1410.
7. Alonso J. A., Martinez-Lopez M. J., Casais M. T., Martinez J. L., Demaseau G., Largeteau A., Garcia-Munoz J. L., Munoz A., Fernandez-Diaz M. T. High-pressure preparation, crystal structure, magnetic properties, and phase transitions in  $\text{GdNiO}_3$  and  $\text{DyNiO}_3$  perovskites // Chem. Mater. – 1999. – V.11, N 9. – P. 2463–2469.
8. Weidenkaff A., Ebbinghaus S. G., Lippert T.  $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{CoO}_3$  (Ln=Er, La; A= Ca, Sr)/carbon nanotube composite materials applied for rechargeable Zn/air batteries // J. Chem. Mater. – 2002. – V.14, N 4. – P. 1797–1805.
9. Gouveia D.S., Rosenhaim R., Maurera M.A., Lima S.J.G., Paskocimas C.A., Longo E., Souza A.G., Santos I.M.G. Thermal study of  $\text{Co}_x\text{Zn}_{7-x}\text{Sb}_2\text{O}_{12}$  spinel obtained by Pechini method using different alcohols // J. Therm. Analysis and Calorimetry. – 2004. – V. 75, N 2. – P. 453–460.
10. Vivekanandhan S., Venkateswarlu M., Satyanarayana N. Effect of different ethylene glycol precursors on the Pechini process for the synthesis of nano-crystalline  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{VO}_4$  powders // Materials Chemistry and Physics. – 2005. – V.91, N 1. – P. 54–59.
11. Kwon, Y.J., Kim, K.H., Lim, C.S., Shim, K.B., Characterization of ZnO nanopowders synthesized by the polymerized complex method via an organochemical route // J. Ceram. Proc. Research. – 2002. – V. 3, N 3. – P. 146–149.
12. Barros B.S., Barbosa R., dos Santos N.R., Barros T.S., Souza M.A. Synthesis and X-ray diffraction characterization of nanocrystalline ZnO obtained by Pechini method // Inorg. Mater. – 2006. – V.42, N 12. – P. 1348–1351.

13. Chopalli U., Gorman B.P. Structural and optical properties of nanocrystalline ZnO thin films synthesized by the citrate precursor route // *J. Luminesc.* -2008. –V.128, N 10. – P. 1641–1648.
14. He G., Cai J.N., Ni G. ZnO thin films prepared by a modified water-based Pechini method // *Mater. Chem. and Phys.* – 2008. – V.110. – P. 110–114.
15. Singh K.A., Pathak L.C., Roy S.K. Effect of citric acid on the synthesis of nanocrystalline yttria stabilized zirconia powders by nitrate-citrate process // *Ceram. Intern.* – 2007. – V.33, N 2. – P. 1463–1468.
16. Kirillov S. A., Romanova I. V., Farbun I.A. Synthesis of mixed oxides using polybasic carboxylic hydroxy- and amino-acid routes: problems and prospects // NATO-CARWC “New Carbon Based Materials for Electrochemical Energy Storage Systems”. – 2006. – P. 495–504.
17. Фарбун І.А., Романова І.В., Териковська Т.Е., Дзанашвили Д.І., Кириллов С.А. Комплексообразование при синтезі оксиду цинку з лимоннокислих розчинів // *Журн. прикл. хімії.* – 2007. – Т.80, N 11. – С. 1773–1778.
18. Романова І.В., Фарбун І.А., Хайнаков С.А., Кириллов С.А., Зажигалов В.А. Исследование каталитических свойств материалов на основе оксидов переходных металлов и церия // *Доп. НАН України.* – 2008. – № 10. – С. 153 – 158.
19. Романова І.В., Фарбун І.А., Хайнаков С.А., Кириллов С.А. Свойства наноразмерного оксиду цинку, полученного из лимоннокислых растворов // *Вопросы химии и хим. технологии.* – 2008. – №6. – С. 130–134.
20. Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity // *Pure Appl. Chem.* – 1985. – V.51, N 4. – P.603–619.

## **ВПЛИВ ЕТИЛЕНГЛІКОЛЮ НА МОРФОЛОГІЮ ОКСИДУ ЦИНКУ, ОДЕРЖАНОГО З ЦИТРАТНИХ РОЗЧИНІВ**

**І.В. Романова**

*Інститут сорбції та проблем ендоекології Національної академії наук України  
вул. Генерала Наумова 13, 03164, Київ, Україна  
e-mail: khain@ispe.kiev.ua;*

*Досліджено процес розкладу прекурсорів оксиду цинку, що містять різні кількості цитратної кислоти та етиленгліколю. Показано, що наявність етиленгліколю негативно впливає на морфологію ZnO: розмір кристалітів зростає, питома поверхня зразків зменшується, зростає кількість пор більшого розміру.*

## **THE IMPACT OF ETHYLENE GLYCOL ON THE MORFOLOGY OF ZINC OXIDE PREPARED FROM CITRATE SOLUTIONS**

**I.V. Romanova**

*Institute for Sorption and Endoecology Problems of National Academy of Sciences of Ukraine  
General Naumov Str. 13, 03164, Kyiv, Ukraine*

*The course of decomposition of zinc oxide precursors with various amounts of citric acid and ethylene glycol has been investigated. It has been shown that ethylene glycol has a negative impact on the morphology of ZnO: the size of crystallites and percentage of big pores increases and the specific surface area decreases.*