

УДК 546.47:547.29:543.51

ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗЛОЖЕНИЯ ЦИТРАТНЫХ ПРЕКУРСОРОВ ДО ОКСИДА ЦИНКА МЕТОДОМ ТЕМПЕРАТУРНО-ПРОГРАММИРОВАННОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

И.В. Романова^{1*}, Т.Е. Териковская¹, Б.Г. Мисчанчук³,
С.А. Кириллов^{1,2}, В.А. Покровский³

¹ *Институт сорбции и проблем эндоэкологии Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова, 13, Киев, 03164, Украина*

² *Межведомственное отделение электрохимической энергетики НАН Украины
бул. Академика Вернадского, 38а, Киев, 03142, Украина*

³ *Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина*

Из цитратных растворов синтезированы прекурсоры различного состава для получения оксида цинка. Анализ закономерностей образования веществ при нагревании образцов позволил предложить схему термического разложения прекурсоров в зависимости от их состава. Отнесены найденные в масс-спектрах малоинтенсивные пики, которые могут служить сигналом начала разложения свободной лимонной кислоты и ее соединений с цинком.

ВВЕДЕНИЕ

Оксид цинка давно и успешно используется во многих отраслях науки и техники, например, как компонент лекарственных препаратов и косметических средств, а также в производстве каучука и резины [1]. ZnO – полупроводник n-типа с шириной запрещенной зоны 3.37 эВ [2–11]. Он обладает фотокаталитической активностью и может служить рабочей средой для порошковых лазеров [2, 3]. Тонкие пленки и другие наноструктуры на основе оксида цинка являются чувствительными газовыми и биологическими сенсорами [4, 5].

В последние годы появилось много методик синтеза, которые позволяют получать наноразмерные и наноструктурированные материалы, что значительно повысило их эффективность вследствие увеличения удельной площади поверхности. Основой для новых методик часто служат традиционные методы – твердофазный [4, 5] либо метод осаждения [6]. Значительное уменьшение размеров частиц происходит благодаря введению на одной из стадий синтеза темплатирующего вещества, которое с повышением температуры легко разла-

гается [4]. Эффективные наноматериалы также получают с использованием распылительной сушки (спрей-пиролиза) [7] или обработкой готового ZnO пульсирующим лазером [8]. Более простые методики синтеза наноматериалов основаны на принципах золь-гель технологии. Они не только позволяют получать наноразмерные частицы, но и гарантируют высокую гомогенность конечных продуктов [2, 3, 9–11].

Ранее мы получили цитратным методом и исследовали различные оксидные материалы, в том числе и оксид цинка [12, 13]. Анализ процесса разложения цитратных прекурсоров методами ИК-спектроскопии и дериватографии позволил подобрать оптимальные условия для их термообработки и получить кристаллические оксиды с размером частиц до 20 нм и высокими значениями удельной поверхности.

В данной статье с использованием метода температурно-программированной масс-спектрометрии (TPD-MS) проведен анализ продуктов термического разложения цитратных прекурсоров оксида цинка различного состава. Отнесены найденные в масс-спектрах малоинтенсивные пики, которые могут служить сигналом начала разложения

* контактный автор khain@ispe.kiev.ua

свободной лимонной кислоты и ее соединений с цинком.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В исследованиях использовали вещества чистотой не ниже х.ч. Для синтеза прекурсоров смешивали растворы нитратов цинка и лимонной кислоты в различных соотношениях (1:1, 1:2 и 1:4), концентрации реагентов предварительно были определены методами трилометрического и кислотно-основного титрования [14, 15]. Смеси выдерживали до состояния равновесия, удаляли воду (нагреванием при 80 °С), в результате образовывались полимерные стекла. Прекурсоры для дальнейших исследований были получены путем высушивания стекол при 100–120 °С, их состав определяли с помощью элементного анализа [13].

Для изучения термического разложения прекурсоров использован прибор на основе монополюсного масс-анализатора MX 7304A (ПО «Селми», Украина).

Условия эксперимента при TPD-MS исследованиях отличаются от условий обычной масс-спектрометрии (анализ в потоке газа-носителя) тем, что нагревание исследуемого образца происходит в вакууме. Кроме того, следует учитывать, что на пути от образца до ионного источника масс-спектрометра молекулы проходят зоны с различной температурой. Если летучесть их недостаточна, происходят потери массы, которые не позволяют количественно интерпретировать полученные результаты [16]. Тем не менее, сравнивая разложение ряда соединений с различным соотношением компонентов, а также разложение соединений заведомо известного состава, можно определить основные закономерности термолиза.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для идентификации продуктов разложения цитратных прекурсоров до оксида цинка вначале исследовали термическое разложение лимонной кислоты (рис. 1). Оно начинается с отщепления воды (18 m/z), причем пик этого процесса приходится на ~100 °С. В этом же диапазоне температур в масс-спектре был зафиксирован фрагмент неизвестного соединения (68 m/z).

Дальнейшее разложение лимонной кислоты происходит с выделением CO (28) и CO₂ (44), и при 250 °С завершается.

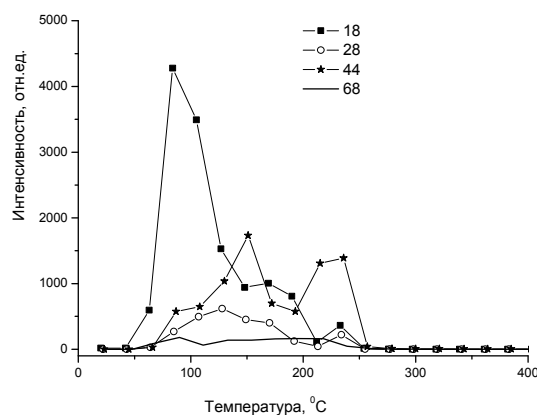


Рис. 1. Термограмма разложения лимонной кислоты для компонентов M/z 18, 28, 44, 68

Согласно литературным данным, при нагревании лимонной кислоты на воздухе возможны два пути ее разложения. Схема наиболее вероятного из них [17] представлена на рис. 2. В диапазоне 170–175 °С удаляется молекула воды и образуется аконитовая кислота (2), которая переходит в итаконовую кислоту (3), с выделением углекислого газа (225 °С). Итаконовая кислота недостаточно устойчива, поэтому легко образует вначале итаконовый (4), а затем более стабильный цитраконовый (5) ангидриды, разлагающиеся при нагревании выше 230 °С. Такой механизм реализуется при медленном нагревании лимонной кислоты [18], быстрый нагрев до 250 °С либо присутствие в растворе концентрированной серной кислоты приводит к отщеплению муравьиной кислоты HCOOH и образованию ацетондикарбоновой кислоты CH₂(COH)COCH₂(COH), которая далее распадается на CO₂ и ацетон [18, 19].

По литературным данным масс-спектр лимонной кислоты содержит характерные компоненты – 175, 147, 129, 111, 68 и 42 m/z [20]. Первые три, как наиболее интенсивные, обычно используют для идентификации кислоты. В [20] детальное отнесение фрагментов не приведено, поэтому мы его провели с учетом перечисленных возможных продуктов разложения. Компоненты масс-спектра можно отнести к следующим соединениям: аконитовая кислота (м.в. 174),

ацетондикарбоновая кислота (146), итаконо-
вая кислота (130), цитраконовый и итаконо-
вый ангидриды (112), углекислый газ (44).
Неизвестным остается фрагмент 68 m/z,
обнаруженный и в нашем эксперименте
(рис. 1).

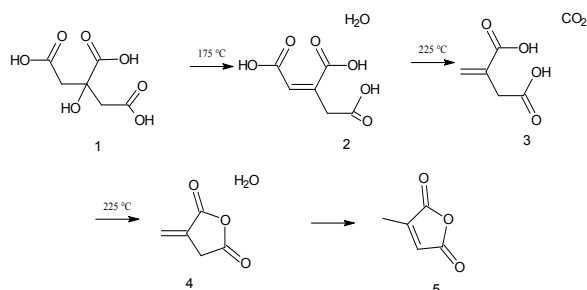


Рис. 2. Схема разложения лимонной кислоты

Авторы [21, 22], используя данные метода
TGA-MS, при изучении термического
разложения лимонной кислоты зафиксиро-
вали большое количество легких
фрагментов: 15 (CH₃⁺), 18 (H₂O⁺), 39 (C₃H₃⁺),
40 (C₃H₄⁺), 42 (C₂H₂O⁺), 44 (CO₂⁺),
45 (COOH), 68 (C₄H₄O⁺). Фрагменты 15, 39,
40, 42, 45 присутствуют и в наших
термограммах, но их интенсивность намного
меньше интенсивности 68 m/z (рис. 1).

Термограммы соединений лимонной
кислоты с цинком отличаются от термо-
граммы свободной кислоты, поскольку
процесс разложения не заканчивается при
250 °С. На рис. 3 приведена температурная
зависимость удаления H₂O (18 m/z) и
CO₂ (44 m/z) для лимонной кислоты и двух
соединений с цинком 1:1 (Zn11) и 1:2 (Zn12)
без данных для соединения с четырех-
кратным избытком кислоты, поскольку для
него сохраняются закономерности разложе-
ния соединения Zn12 с увеличением
интенсивности пиков вдвое.

Ранее [12, 13], изучая разложение
цитратных прекурсоров методами деривато-
графии и ИК-спектроскопии, мы не
зафиксировали образования аконитатов, цитра-
конатов либо итаконатов цинка вследствие их
небольшой устойчивости. Данные ИК-
спектроскопии [12] подтвердили различное
строение прекурсоров в зависимости от
соотношения исходных компонентов. В
диапазоне 200–250 °С менее устойчивое
соединение состава 1:2 разрушается, образуя
соединение состава 1:1 и свободную лимонную
кислоту; дальнейшее разложение идет по двум

схемам. Образование циклических ангидридов
из свободной лимонной кислоты при 220 °С
подтверждено двумя небольшими пиками в
ИК-спектрах, что не противоречит данным [17].

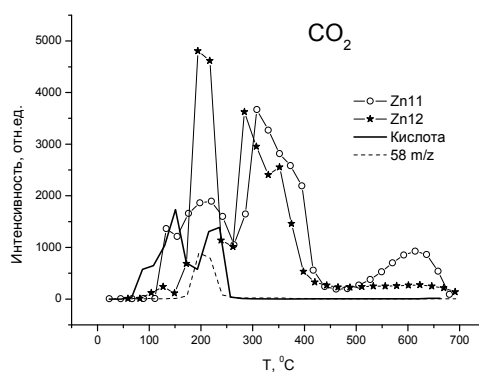
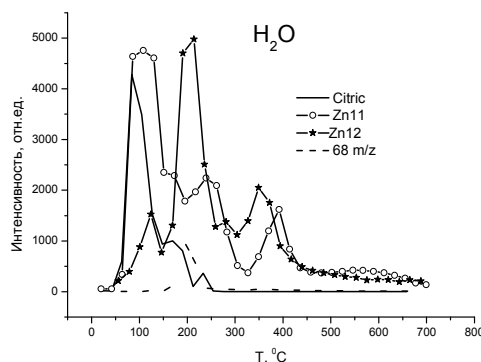


Рис. 3. Набор TPD-MS термограмм лимонной
кислоты и ее соединений с цинком. Температурные зависимости интенсивности компонент масс-спектров, отвечающих выделению воды и фрагмента 68 m/z (Zn12), а также и выделению CO₂ и фрагмента 58 m/z (Zn12)

ИК-спектроскопия и дериватография
фиксируют образование оксида цинка при
350–400 °С. Кроме характерной для него
полосы (450 см⁻¹), ИК-спектры также
содержат малоинтенсивные полосы 1360 и
1600 см⁻¹. Они свидетельствуют о наличии
небольшого количества соединений углерода,
которые полностью удаляются лишь после
прогрева образца при 700 °С в течение
10 ч.

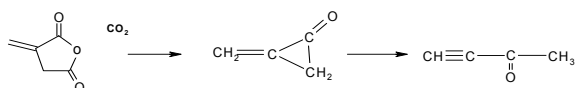
Основываясь на данных дериватографии,
мы разделили процесс разложения цитратных
прекурсоров на три стадии – первая включает
потерю кристаллизационной и внутримоле-
кулярной воды (120–200 °С), на второй
происходит разложение органической части
прекурсора (220–400 °С), наконец, после

образования оксида происходит выгорание оставшихся углеродных соединений.

Полученные термограммы также отражают три стадии, причем для комплексов они сдвинуты в область более высоких температур. Видимо, образующиеся соединения с металлом достаточно устойчивы. Потеря воды для соединения эквимольного состава начинается при той же температуре, что и у лимонной кислоты, но содержит дополнительную стадию и продолжается до 200 °С. Так как лимонная кислота содержит одну молекулу воды, а образец Zn11 имеет состав $ZnC_6H_6O_7 \cdot 4H_2O$ [12], можно предположить, что первая стадия соответствует удалению кристаллизационной воды. Вторая стадия, не выраженная четко для лимонной кислоты, скорее всего свидетельствует об удалении внутримолекулярной воды и образовании аконитата цинка.

Образец с двукратным избытком кислоты содержит меньше кристаллизационной воды, поэтому для него первая стадия менее интенсивна. По отсутствию второй стадии удаления воды можно предположить, что образуется не аконитат, а цитрат эквимольного состава и свободная лимонная кислота. Для Zn12 в области 200–300 °С наблюдается максимальная интенсивность удаления газообразных компонентов, что закономерно, поскольку соединение содержит вдвое больше лимонной кислоты. Следующая стадия (до 400 °С) практически идентична для обоих соединений; можно предположить, что их состав при данных температурах одинаков.

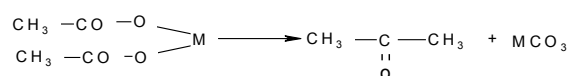
Фрагмент 68 m/z найден лишь при разложении лимонной кислоты (рис. 1) и соединений Zn12 и Zn14 в области, где наблюдается максимальная потеря воды (~ 200 °С для комплексов). Мы предполагаем, что это может быть соединение формулы $CH\equiv C-C(O)-CH_3$, или 3-бутин-2-он, которое может образовываться из итаконового ангидрида при его разложении, что не противоречит данным [21, 22]:



Для комплексов удаление углекислого газа также начинается при температурах более высоких, чем для лимонной кислоты

(рис. 3). Наибольшая интенсивность этого процесса в области 200 °С для соединения Zn12, она вдвое превосходит интенсивность аналогичного пика для соединения Zn11. После 300 °С разложение соединений происходит одинаково.

В области 170–250 °С для соединений Zn12 и Zn14 обнаружен малоинтенсивный пик десорбции фрагмента 58 m/z, не проявляющийся в термограммах лимонной кислоты и соединения эквимольного состава. Возможно, это ацетон. Для выяснения этого был проведен анализ разложения ацетата цинка (один из методов лабораторного получения ацетона [19]):



Как следует из рис. 4, ацетон при разложении ацетата цинка удаляется в том же интервале температур, что и неизвестный фрагмент 58 m/z из исследуемых соединений. В этой же области для всех трех соединений наблюдается интенсивное выделение CO_2 .

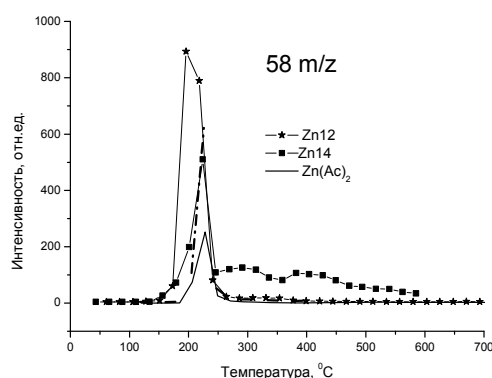


Рис. 4. Термограммы удаления фрагмента 58 m/z для соединений Zn12, Zn14 и ацетата цинка Zn(Ac)₂

ВЫВОДЫ

Метод температурно-программированной масс-спектрометрии использован для анализа летучих соединений, выделяющихся при термическом разложении лимонной кислоты и ее соединений с цинком различного состава. Подтверждены полученные ранее методами дериватографии и ИК-спектроскопии данные о составе соединений, образующихся на различных стадиях термообработки. Соединения эквимольного

состава разлагаются через стадию образования аконитата, тогда как соединения с избытком кислоты разлагаются на цитрат и свободную кислоту. Найдено, что малоинтенсивные пики 58 и 68 m/z могут служить масс-спектрометрическим признаком начала разложения комплексов с металлом и свободной кислоты соответственно.

ЛИТЕРАТУРА

1. Некрасов Б.В. Основы общей химии. – Т. 2. – Москва: Химия, 1967. – 400 с.
2. He G., Cai J.N., Ni G. ZnO thin films prepared by a modified water-based Pechini method // *Mat. Chem. Phys.* – 2008. – V. 110, N 1. – P. 110–114. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2008.01.023.
3. 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. Res.* – 2002. – V. 3, N 3. – P. 146–149.
4. Jia X., Fan H. Room temperature solid-state synthesis and ethanol sensing properties of sea-urchin-like ZnO nanostructures // *Mat. Lett.* – 2010. – V. 64, N 14. – P. 1574–1576. DOI: 10.1016/j.matlet.2010.04.047.
5. Cao Y., Hu P., Pan W. et al. Methanol and xylene sensors based on ZnO nanoparticles and nanorods prepared by room-temperature solid-state reaction // *Sensors and Actuators B.* – 2008. – V. 134, N 2. – P. 462–466. DOI: 10.1016/j.snb.2008.05.026.
6. Sepulveda-Guzman S., Reeja-Jayan B., de La Rosa E. et al. Synthesis of assembled ZnO structures by precipitation method in aqueous media // *Mater. Chem. Phys.* – 2009. – V. 115, N 1. – P. 172–178. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2008.11.030.
7. Softiani Z., Derkowska B., Dalasinski P. et al. Optical properties of ZnO and ZnO:Ce layers grown by spray pyrolysis // *Optics Commun.* – 2006. – V. 267, N 2. – P. 433–439. DOI: 10.1016/j.optcom.2006.06.049.
8. Ajimsha R.S., Manoj R., Aneesh P.M. et al. Violet luminescence from ZnO nanorods grown by room temperature pulsed laser deposition // *Current Applied Phys.* – 2010. – V. 10, N 2. – P. 693–697. DOI: 10.1016/j.cap.2009.09.002.
9. Barros B.S., Barbosa R., Santos N.R. et al. Synthesis and X-ray diffraction characterization of nanocrystalline ZnO obtained by Pechini method // *Inorg. Mater.* – 2006. – V. 42, N 12. – P. 1348–1351. DOI: 10.1134/S0020168506120119.
10. 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. DOI: 10.1016/j.jlumin.2008.03.013.
11. Cai J.H., Ni G., He G., Wu Z.Y. Red luminescence in ZnO films prepared by a glycol-based Pechini method // *Phys. Lett. A.* – 2008. – V. 372, N 22. – P. 4104–4108. DOI: 10.1016/j.physleta.2008.03.011.
12. Фарбун И.А., Романова И.В., Териковская Т.Е. и др. Комплексообразование при синтезе оксида цинка из лимоннокислых растворов // *Журн. прикл. химии* – 2007. – Т. 80, N 11. – С. 1773–1778. DOI: 10.1134/S1070427207110031.
13. Романова И.В., Фарбун И.А., Хайнаков С.А., Кириллов С.А. Свойства наноразмерного оксида цинка, полученного из лимоннокислых растворов // *Вопр. химии и хим. техн.* – 2008. – № 6. – С. 130–134. <http://vhht.dp.ua/files/2008/6/Romanova.pdf>.
14. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. – Москва: Химия, 1970. – 360 с.
15. Бабко А.К., Пятницкий И.В. Количественный анализ. – Киев: Вища школа, 1972. – 350 с.
16. Покровский В.А. Масс-спектрометрия наноструктурированных систем // *Поверхность.* – 2010. – Вып. 2(17). – С. 63–93.
17. Van Werde K., Mondelaers D., Vanhoyland G. et al. Thermal decomposition of the ammonium zinc acetate citrate precursor for aqueous chemical solution deposition of ZnO // *J. Mater. Sci.* – 2002. – V. 37, N 1. – P. 81–88. DOI: 10.1023/A:1013141723764.
18. Rajendran M., Subba R.M. Formation of BaTiO₃ from citrate precursor // *J. Solid State Chem.* – 1994. – V. 113, N 2. – P. 239–247. DOI: 10.1006/jssc.1994.1366.
19. Чучибабин А.Е. Основные начала органической химии. – Т. 1. – Москва: ГХИ, 1953. – 795 с.
20. Ghassempour A., Najafi N.M., Amiri A.A. Determination of citric acid in fermentation

- media by pyrolysis mass spectrometry // J. Anal. Appl. Pyrolysis. – 2003. – V. 70, N 2. – P. 251–261.
DOI: 10.1016/S0165-2370(02)00135-3.
21. *Truijen I., Hardy A., Van Bael M.K. et al.* Study of the decomposition of aqueous citratoperoxo-Ti(IV)-gel precursors for titania by means of TGA-MS and FTIR // Thermochim. Acta. – 2003. – V.397, N 1. – P. 143–153.
DOI: 10.1016/j.tca.2007.01.032.
22. *Hardy A., Van Werde K., Vanhoyland G. et al.* Study of the decomposition of an aqueous metal-chelate gel precursor for $(\text{Bi}, \text{La})_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ by means of TGA-FTIR, TGA-MS and HT – DRIFT // Thermochim. Acta. – 2003. – V.397, N 1–2. – P. 143–153.
DOI: 10.1016/S0040-6031(02)00272-1.

Поступила 20.01.2012, принята 26.03.2012

Дослідження розкладу цитратних прекурсорів до оксиду цинку методом температурно-програмованої мас-спектрометрії

І.В. Романова, Т.Є. Теріковська, Б.Г. Місчанчук, С.О. Кириллов, В.О. Покровський

*Інститут сорбції та проблем ендоекології Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова, 13, Київ, 03164, Україна, khain@ispe.kiev.ua
Міжвідомче відділення електрохімічної енергетики Національної академії наук України
бул. Академіка Вернадського, 38-а, Київ, 03142, Україна;
Інститут хімії поверхні ім. О.О.Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна*

З цитратних розчинів синтезовано прекурсори різного складу для одержання оксиду цинку. Аналіз закономірностей утворення сполук при нагріванні зразків дозволив запропонувати схему термічного розкладу прекурсорів у залежності від їхнього складу. Проведено віднесення малоінтенсивних піків у мас-спектрах, які можуть слугувати сигналом початку розкладу вільної лимонної кислоти та її сполук із цинком.

Investigation of decomposition of citric zinc oxide precursors by temperature-programmed mass spectrometry

I.V. Romanova, T.E. Terikovska, B.G. Mischanchuk, S.A. Kirillov, V.A. Pokrovskiy

*Institute for Sorption and Problems of Endoecology of National Academy of Sciences of Ukraine
13 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, khain@ispe.kiev.ua
Joint Department of Electrochemical Energy Systems of National Academy of Sciences of Ukraine
38a Vernadsky Ave., Kyiv, 03142, Ukraine
Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine*

Precursors for zinc oxide of different compositions have been synthesized from citric solutions. Due to the analysis of the formation of various substances at heating samples, a pattern of thermal decomposition of precursors depending of their composition has been suggested. Found in the mass spectra low-intensity peaks have been assigned; they may be a signal of beginning of the decomposition of free citric acid and its compounds with zinc.