

УДК 544.77 + 546.05

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ ОКСИГИДРОКСИДОВ ИТТРИЯ КАК ОСНОВЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ

Е.П. Юдина, А.В. Фролова

В работе изучена морфология оксигидроксидов иттрия, полученных гидротермальным методом синтеза. Для исследования структуры использовался метод сканирующей электронной микроскопии. Было установлено, что под влиянием противоиона исходной соли образуются продукты кардинально различной формы. Выявлено, что варьирование рН-синтеза приводит к изменению размера формирующихся структур.

Ключевые слова: гидролиз солей иттрия, гидротермальный синтез, сканирующая электронная микроскопия.

Введение

В настоящее время российский рынок редкоземельных элементов и продукции на их основе развивается в направлении освоения новых технологических платформ и создания производственных мощностей в нашей стране с целью ликвидировать отставание России в области производства и использования РЗЭ (в соответствии с Постановлением Правительства РФ от 15.04.2014 № 328) [1]. В связи с этим, исследования посвященные внедрению РЗЭ в производство катализаторов, стекла и керамики отечественного производства являются особенно актуальными.

Иттрий и его соединения используются также в качестве добавки к катализаторам для нейтрализации автомобильных выхлопных газов и для переработки углеводородов [2]. Особое внимание сейчас уделяется процессу очистки моторных топлив, что связано с жесткими требованиями к их чистоте согласно спецификациям на моторные топлива Евро-4, вступившим в действие с 2005 г. в странах ЕС, и более жесткими ограничениями по содержанию серы и ароматических углеводородов. Так, доля серы в автомобильных бензинах и дизтопливах с 2005 г. не должна превышать 50 ppm, а с 2010 г. – 10 ppm (Евро-5). Такое качество моторных топлив может быть достигнуто с использованием катализаторов на основе РЗЭ. Изучение влияния параметров синтеза на строение образующихся продуктов на основе иттрия позволит получить важные данные для направленного синтеза наноструктурированных высокоактивных катализаторов с развитой пористой поверхностью.

Помимо каталитических фильтров для нейтрализации выхлопных газов автомобилей РЗЭ могут найти применение для эффективной очистки газовых продуктов мусоросжигающих заводов.

Комплекс перечисленных выше свойств РЗЭ-катализаторов может обеспечить прорыв в области создания низкотемпературных энергосберегающих и экологически безопасных каталитических процессов.

Ранее авторами предпринимались попытки получить гидроксид иттрия с заданными свойствами для дальнейшего синтеза наноструктурированного оксида иттрия с последующим введением атомов иттрия в нанокатализаторы на основе редкоземельных элементов, используя гидротермальный метод [3].

Экспериментальная часть

Для гидротермального синтеза образцов использовали растворы нитрата и хлорида иттрия с концентрацией 0,1 моль/л, гидролитический агент – водный раствор гидроксида аммония с концентрацией 3,5 моль/л. Синтез проводили при различных рН растворов. Значение рН синтеза образцов (9, 9,5, 10) находилось как ниже так и выше рН точки нулевого заряда гидроксида иттрия, равного 9,2–9,3 ед. рН. Синтез проводили в течении 24 часов при температуре 180 °С в термостате в автоклаве с саморегулирующимся давлением, ёмкостью 40 мл с заполнением 50 %. Образцы пятикратно отмывали дистиллированной водой (до отсутствия в промывных водах противоионов), затем сушили при 50 °С под вакуумом до постоянной массы.

SEM-изображения получили на сканирующем электроном микроскопе JeolJSM-7001F.

Обсуждение результатов

Образцы, полученные гидротермальным методом имели неоднородный состав. Ранее, методом дифракционной рентгеноסקопии было доказано, что в составе продуктов, синтезированных подобным образом отсутствует гидроксид иттрия и оксид иттрия и сделаны выводы о слоистой структуре продуктов гидротермального синтеза для образцов [3].

Предположение о слоистой структуре подтверждается снимками, полученными со сканирующего электронного микроскопа. На снимках (рис. 1) представлены образцы, синтезированные из раствора нитрата иттрия. Структура образцов представлена во всех случаях палочкообразными фрагментами различной длины. Заметно, что размер фрагментов уменьшается с увеличением рН синтеза. Если при рН = 9,0 длина составляла 20–30 мкм, то при рН = 9,5 уменьшилась до 10–15 мкм и до 5–8 мкм при рН = 10,0. При этом каждый фрагмент состоит из множества соединенных между собой слоев (пластин) толщиной порядка нескольких нанометров. Наиболее четко сформированную структуру имеют образцы, синтезированные при рН=9,5. Они представляют собой трубки диаметром порядка 2 мкм и длиной около 10 мкм.

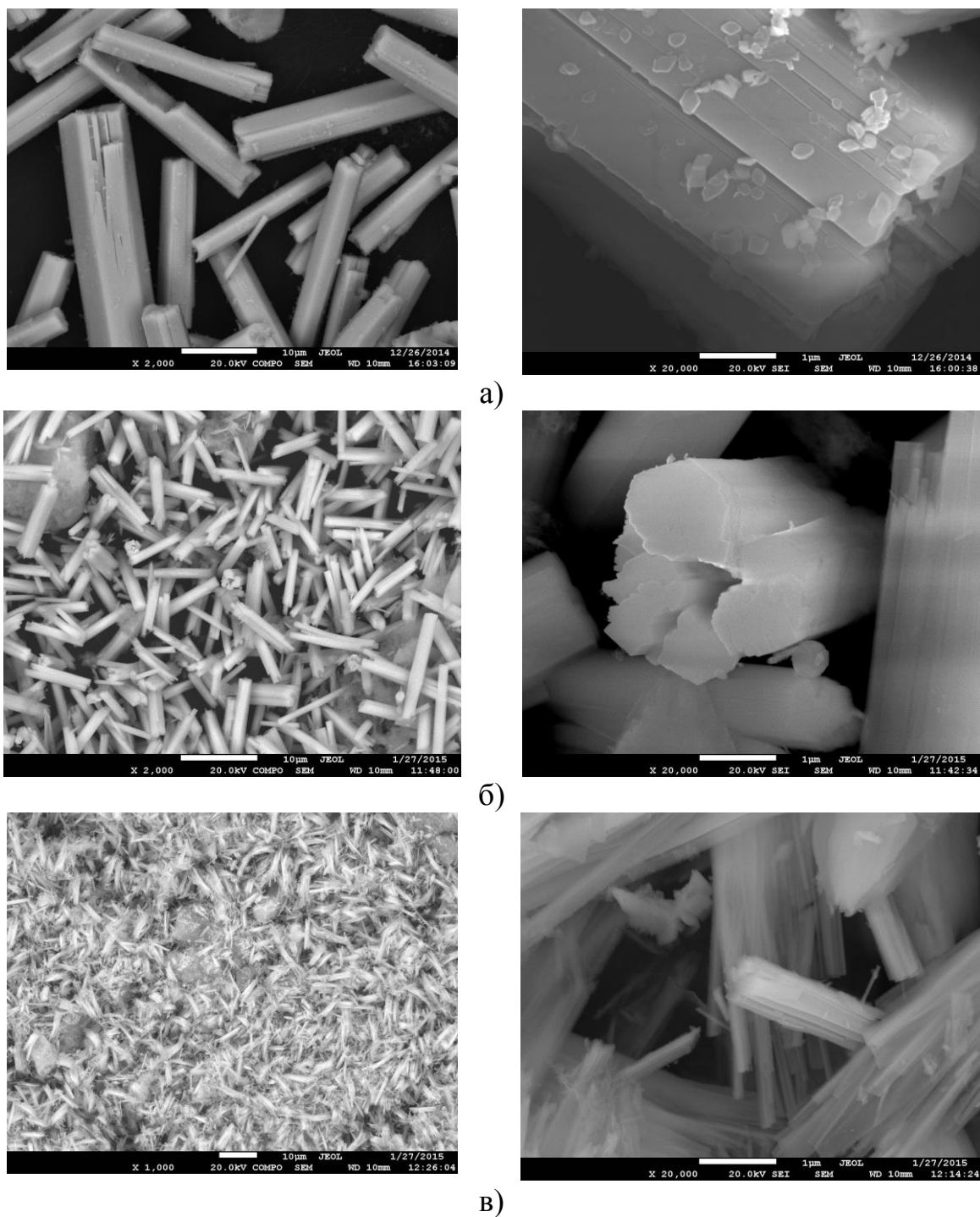


Рис. 1. SEM-изображения образцов, полученных из нитрата иттрия при а) pH = 9,0; б) pH=9,5; в) pH=10,0

Подобная тенденция к уменьшению размера фрагментов с увеличением pH синтеза наблюдается и при использовании в качестве прекурсора хлорида иттрия (рис. 2).

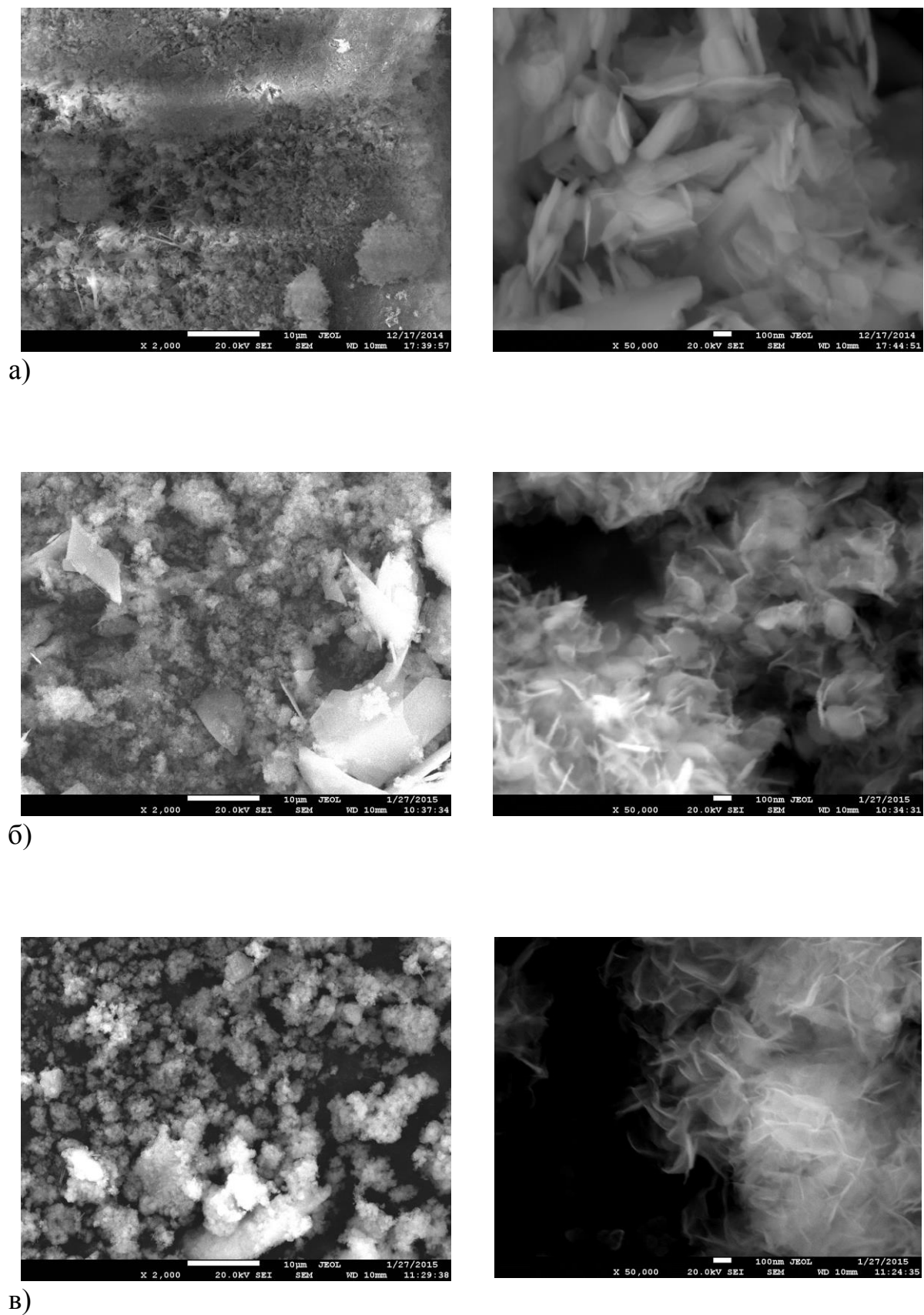


Рис. 2. SEM-изображения образцов, полученных из хлорида иттрия при а) pH=9,0; б) pH=9,5; в) pH=10,0

В данном случае фрагменты имеют характерный хлопьеобразный вид и заметно не столько изменение диаметра хлопьев, сколько их толщины от 4–5 нм при рН 9,0 до размеров порядка 1 нм при рН 10,0.

С увеличением рН выше точки нулевого заряда происходит расслоение структур, и отсутствуют элементы с чётко определимой формой. Это наблюдается как в образцах, синтезированных из нитрата иттрия, так и из хлорида иттрия. При рН=9,5 обнаружено формирование двух фаз – аморфной пластинчатой и слоистой чашуйчатой. Данные микрорентгеноспектрального анализа показывают, что состав этих фаз различен: фаза, состоящая из чешуек, имеет соотношение хлора и иттрия в составе 1:3,5 по массе, а пластинчатая фаза содержит больше хлора (1:2). Можно предположить, что эти две фазы имеют различное строение, что связано со степенью включённости ионов хлора в межслоевую структуру оксигидроксида.

Заключение

Выявлено, что в области рН точки нулевого заряда оксигидроксида иттрия в условиях гидротермального синтеза наблюдается формирование слоистых структур, форма и размер которых зависит от противоиона прекурсора. Размер структурных фрагментов уменьшается с увеличением рН синтеза. Большое значение играет природа противоиона исходной соли иттрия, которая оказывает влияние на форму структурных фрагментов. Гидротермальный синтез позволяет получить наноразмерные фрагменты соединений иттрия с последующим направленным синтезом оксидов иттрия.

Библиографический список

1. Государственная программа Российской Федерации «Развитие промышленности и повышение её конкурентоспособности» (подпрограмма № 15 «Развитие промышленности редких и редкоземельных металлов»). – URL: www.cdnimg.ru/pril/95/86/03/328.pdf. – С. 50–55.
2. Брыкин, А.В. Анализ рынка редкоземельных элементов (РЗЭ) и РЗЭ-катализаторов / А.В. Брыкин, А.В. Артемов, К.А. Колегов // Общие вопросы катализа. Катализ в промышленности. – 2013. – № 4. – С. 7–15.
3. Yudina, E.P. Analysis of products formed in hydrothermal processing of yttrium nitrate and yttrium chloride / E.P. Yudina, A.V. Frolova, I.V. Krivtsov, V.V. Avdin // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2015. – Вып. 7. – № 1. – С. 51–54.
4. Авдин, В.В. Структурообразование пластинчатых оксигидратов иттрия, полученных щелочным гидролизом нитрата натрия / В.В. Авдин, И.В. Кривцов, Е.А. Кацубо, А.В. Мнякина // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2012. – Вып. 10. – № 36 (295). – С. 52–55.

[К содержанию](#)