

УДК 546.6

АНАЛИЗ ПРОДУКТОВ СИНТЕЗА ОКСИХЛОРИДОВ ИТТРИЯ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ЗНАЧЕНИЯХ pH

А.В. Батист, А.В. Фролова, А.В. Богданов

В работе представлено исследование влияния конечных значений pH синтеза на результат гидролитической обработки хлорида иттрия при гель-золь синтезе. Установлено, что при увеличении конечных значений pH образуются более плотно упакованные структуры с не определенным составом.

Ключевые слова: золь-гель метод, оксихлорид иттрия, слоистые материалы, сканирующая электронная микроскопия, рентгенофазовый анализ, дифференциальный термический анализ.

В последнее время гидроксид и оксид иттрия стали широко применяться в качестве прекурсоров для производства ИК керамики, люминофоров, в качестве агента для спекания и для уплотнения керамики. Из-за его основной природы оксид иттрия широко применяется в разнообразных каталитических реакциях, в том числе гидрирования олефина, изомеризации олефинов, альдольной конденсации. Было также обнаружено, что он является эффективным катализатором для димеризации метана и селективного каталитического восстановления оксидов азота [1]. Для всех этих целей желательно получение гидроксида иттрия с минимальным размером частиц. Наиболее эффективным методом синтеза наночастиц считается осадительная, или золь-гель технология, позволяющая проводить процесс в оптимальных условиях с точки зрения эффективности управления свойствами конечного продукта, энергетических затрат и производительности процесса [2].

Общепринятый способ получения гидроксида иттрия представляет собой осаждение водных растворов солей иттрия с использованием водного раствора гидроксида натрия или гидроксида аммония [3]. Нами ранее исследован процесс гидролиза хлорида иттрия методом гидротермального синтеза [4].

В настоящей работе для тех же концентраций соли и гидролитического агента исследована обработка хлорида иттрия гель-золь методом. Для всех полченных образцов проведены рентгенофазовый анализ, исследование морфологии методом сканирующей электронной микроскопии (SEM) и дифференциальный термический анализ, совмещенный с термогравиметрией.

Для синтеза образцов золь-гель методом использовали раствор хлорида иттрия с концентрацией 0,1 моль/л, гидролитический агент – водный раствор гидроксида аммония с концентрацией 1 моль/л. Гидролитический агент вводили до достижения различных значений pH, которые были выбраны как

выше (8,5; 9,0), так и ниже (9,5) pH точки нулевого заряда гидроксида иттрия, равного 9,2–9,3 ед. pH. Синтез проводили при быстром введении гидролитического агента в течение 3 минут. Образцы пятикратно отмывали дистиллированной водой (до отсутствия в промывных водах противоионов), затем сушили при 50 °С под вакуумом до постоянной массы.

Далее был проведён рентгенофазовый анализ полученных образцов на XRD-дифрактометре Rigaku Ultima IV, исследована морфология на сканирующем электроном микроскопе Jeol JSM-7001F, проведен синхронный термический и масс-спектрометрический анализы на термоанализаторе Netzsch STA 449 C Jupiter, совмещенном с масс-спектрометром Aëolos QMS 403, в атмосфере аргона. Нагревание производили со скоростью 10 °С /мин в интервале температур 25...1200 °С. При проведении анализа регистрировали кривые TG и DTA, а также массовые числа 18, 37 и 44 а.е.м., соответствующие удалению из образцов H₂O, HCl и CO₂ соответственно. Кривые DTG получены в результате численного дифференцирования кривой TG.

Анализ SEM-изображений (рис. 1) показал, что все образцы обладают слоистой структурой. При этом образцы, полученные при pH ниже точки нулевого заряда (8,5 и 9,0), обладают схожими морфологическими признаками. Образец, полученный при pH выше точки нулевого заряда (9,5) обладает несколько иной, более плотной, структурой.

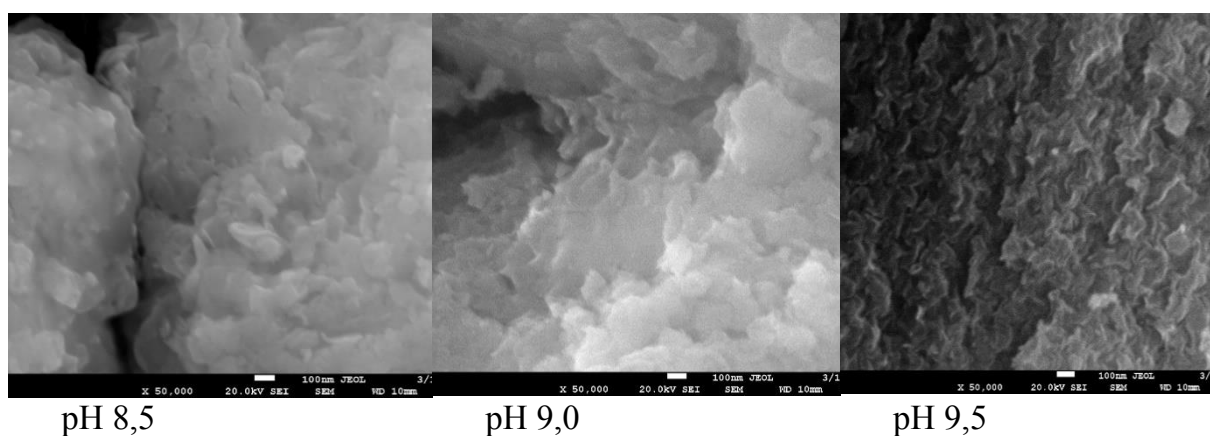


Рис. 1. SEM-изображения образцов, полученных при различных pH

На рисунке 2 приведены характерные дифрактограммы образцов, синтезированных при различных pH. Анализ полученных дифрактограмм показал, что все образцы представляют собой новые вещества с неопределенным составом. Всем образцам присущи наиболее интенсивные рефлексии в области 10 градусов 2θ , что говорит о большом межплоскостном расстоянии, характерном для слоистых материалов [5].

На рис. 3 приведены термоаналитические кривые образцов.

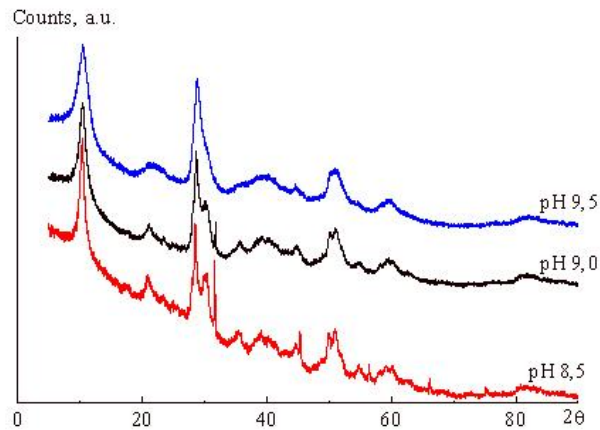


Рис. 2. Рентгенодифракционный анализ образцов

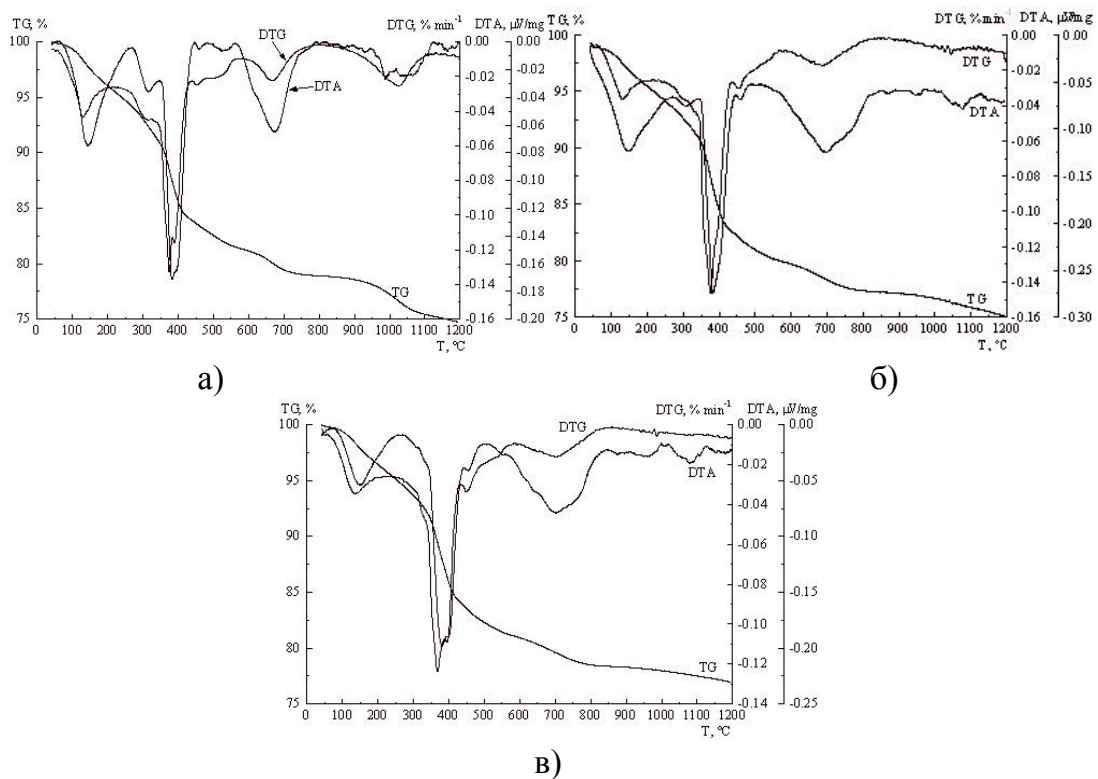


Рис. 3. Термоаналитические кривые образцов, синтезированных
а) при pH 8,5; б) при pH 9,0; в) при pH 9,5

С возрастанием pH синтеза наблюдается тенденция к снижению содержания в образцах адсорбированной углекислоты, что может объясняться уменьшением межплоскостного расстояния. Чётко выраженный пик на кривой DTG в интервале температур 820...1120 °C (рис. 2а), соответствующий, по данным масс-спектрометрии, отщеплению HCl, с возрастанием pH уменьшается (рис. 2б, в); общая потеря массы образцов также уменьшается с возрастанием pH синтеза. Это связано с уменьшением в образцах, полученных при более высоких значениях pH, доли хлоридных групп и соответственным возрастанием содержания гидроксо-групп.

Библиографический список

1. Nan Li, Kazumichi Yanagisawa Controlling the morphology of yttrium oxide through different precursors synthesized by hydrothermal method Journal of Solid State Chemistry. 2008. No. 181. Pp. 1738–1743.
2. Dupont, A. Size and morphology control of Y_2O_3 nanopowders via a sol–gel route / A. Dupont, C. Parent, B. Le Garrec, and J.M. Heintz // Journal of Solid State Chemistry. 2003. V 171. Pp. 152–160.
3. Li, T. Synthesis and characterization of branched yttrium hydroxide fluoride microcrystals with hierarchical tubular structure / T. Li, J. Wentao, S. Qiliang // Journal of rare earths. 2012. V 30, N. 4. P. 378.
4. 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.
5. Yuanzhou Xi, Davis R. J. Intercalation of Ethylene Glycol into Yttrium Hydroxide Layered Materials. Inorg. Chem. 2010. No. 49. Pp. 3888–3895.