

Краткие сообщения

УДК 544.77+546.05

СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ ПЛАСТИНЧАТЫХ ОКСИГИДРАТОВ ИТТРИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ ЩЕЛОЧНЫМ ГИДРОЛИЗОМ НИТРАТА ИТТРИЯ

В.В. Авдин, И.В. Кривцов, Е.А. Кацубо, А.В. Мнякина

Методом медленного гидролиза водных растворов нитрата иттрия водными растворами аммиака или едкого натра синтезированы образцы оксигидрата иттрия при разных рН синтеза. Маточные растворы, имеющие разные рН, изучены методом динамического светорассеяния. Морфология синтезированных ксерогелей изучена методом сканирующей электронной микроскопии. Установлено, что гидролиз водного раствора нитрата иттрия, проведённый с помощью раствора аммиака до $\text{pH} < \text{pH}$ точки нулевого заряда гидроксида иттрия, приводит к формированию отделённых друг от друга пластинчатых частиц толщиной менее 5 нм.

Ключевые слова: щелочной гидролиз, пластинчатый оксигидрат иттрия, структурообразование, сканирующая электронная микроскопия, динамическое светорассеяние.

Введение

Оксигидраты иттрия являются прекурсорами для получения спекающих агентов, применяемых при получении различных видов керамики [1–3], для синтеза допирующих материалов, используемых в люминофорах [4], а также очень широко – для синтеза катализаторов, применяемых в органическом синтезе [5–7]. Основными методами получения оксигидратов иттрия являются осаждение, осуществляемое путём гидролиза растворов солей, золь-гель процесс и гидротермальный синтез [1–7]. В данном сообщении представлено исследование влияния рН синтеза на структурообразование оксигидрата иттрия, полученного гидролизом водного раствора нитрата иттрия.

Экспериментальная часть

Для синтеза всех образцов исходной солью служил нитрат иттрия (III), а гидролитическими агентами – водный раствор аммиака с концентрацией 0,2 моль/л и водный раствор гидроксида натрия с концентрацией 0,65 моль/л. Раствор нитрата иттрия помещали в реактор ёмкостью 500 мл и вводили гидролитический агент, подавая его с помощью насоса Master Flex 7518-00. Осаждение проводилось при постоянном перемешивании реакционной смеси в течение 0,5–2 часов в зависимости от конечного рН синтеза геля. Значения рН синтеза образцов (8,0–10,5, шаг 0,5 ед. рН) охватывают диапазон ниже и выше рН точки нулевого заряда (рН_{тнз}) гидроксида иттрия, равного 9,2–9,3 ед. рН [8, 9]. Образцы восьмикратно отмывали дистиллированной водой (до отсутствия в промывных водах противоионов), сушили до сыпучего состояния на воздухе, выдерживали под вакуумом до постоянной массы, затем хранили над безводным хлоридом кальция при комнатной температуре.

В процессе синтеза маточный раствор исследовали методом динамического светорассеяния на приборе Nanotrac Ultra 253. Высушенные образцы изучали на сканирующем электронном микроскопе Jeol JSM-7001F. Сорбционную ёмкость определяли стандартным методом по отношению к ионам иттрия (III) в водных растворах нитрата иттрия.

Исследования выполнены с использованием оборудования Научно-образовательного центра «Нанотехнологии» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Южно-Уральский государственный университет» (национальный исследовательский университет).

Обсуждение результатов

На рис. 1 представлены СЭМ-изображения образцов, полученных при рН, значения которых меньше (рис. 1а) и больше (рис. 1б) рН_{тнз}. На микрофотографиях видно, что образцы, полученные при рН < рН_{тнз} состоят из пластинчатых частиц, отделённых друг от друга. Последнее обстоятельство связано с высоким положительным зарядом поверхности частиц. Толщина пластин небольшая и составляет около 5 нм. При рН, равном рН_{тнз}, поверхность частиц геля не заряжена и частицы взаимодействуют друг с другом с образованием мостиковых связей. В образцах, синтезированных при рН > рН_{тнз}, поверхность частиц имеет высокий отрицательный заряд, но частицы в значительной степени агрегированы. Анализ СЭМ-изображений показывает, что с ростом рН синтеза агрегация частиц увеличивается. Однако следует отметить, что в образцах, полученных при помощи раствора аммиака, агрегация наблюдается только у образцов, рН синтеза которых выше рН_{тнз}, а в образцах, полученных с использованием в качестве гидролитического агента едкого натра, частицы заметно агрегированы при рН как меньших, так и больших рН_{тнз}.

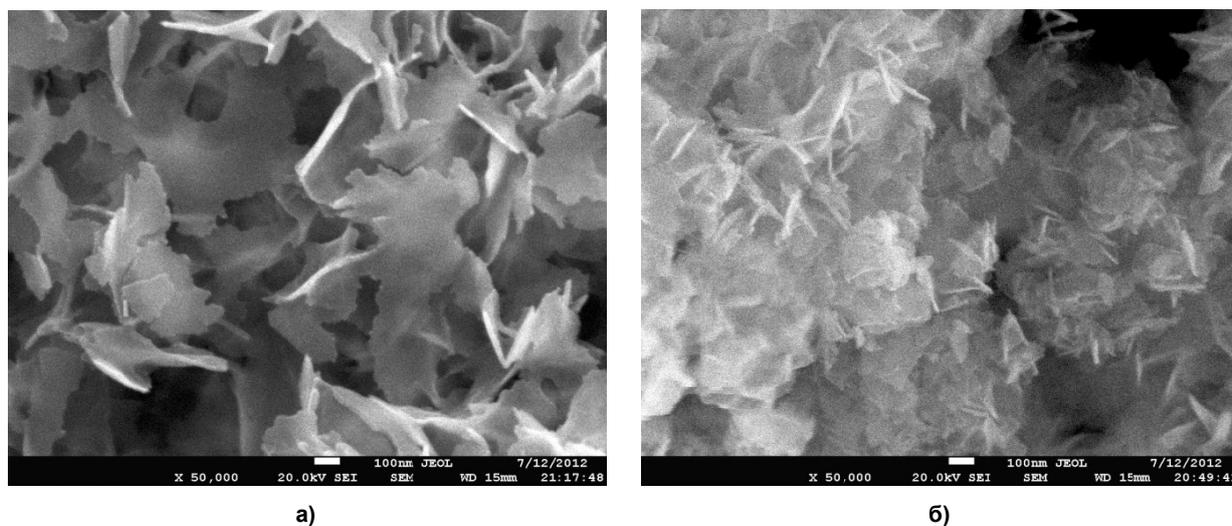


Рис. 1. СЭМ-изображения оксигидрата иттрия: а – рН синтеза 9,0 (<рН_{тнз}); б – рН синтеза 9,5 (>рН_{тнз})

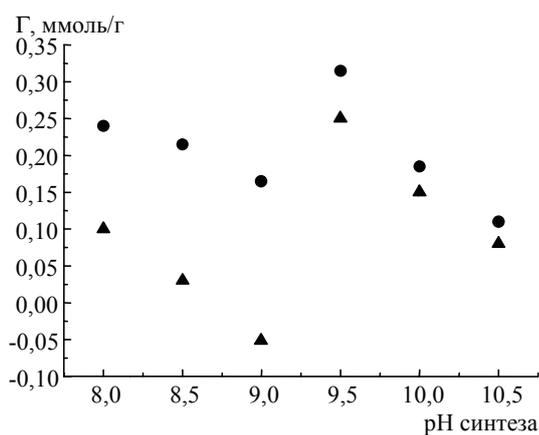


Рис. 2. Сорбционная ёмкость образцов оксигидрата иттрия по ионам иттрия (III) ● – гидролитический агент аммиак; ▲ – гидролитический агент едкий натр; $\Delta Г = 0,02$ ммоль/г

На рис. 2 показаны значения сорбционной ёмкости образцов оксигидрата иттрия. На рис. 3 представлены примеры кривых распределения частиц по размерам, полученные методом динамического светорассеяния. Динамическое светорассеяние при низких рН фиксирует унимодальную кривую распределения с узким максимумом около 500 нм. При рН, близких к рН_{тнз}, распределение становится бимодальным с максимумами около 300 и 2000 нм, которые, вероятно, соответствуют геометрическим размерам пластинчатых частиц. Положительный заряд поверхности в этих условиях уменьшается и сорбируемость ионов иттрия возрастает. После перехода через рН_{тнз} кривая распределения становится тримодальной с максимумами 40, 400 и 2500 нм. Так как поверхность частиц при рН_{тнз} не имеет заряда, протекает интенсивная агрегация и максимум 40 нм, вероятно, соответствует толщине частиц. После рН_{тнз} поверхность приобретает отрицательный заряд, и адсорбция катионов иттрия резко возрастает. С дальнейшим ростом рН увеличивается агрегация частиц, что уменьшает доступность сорбционных центров и снижает сорбируемость ионов иттрия. Оксигидраты иттрия, полученные при использовании в качестве гидролитического агента аммиака, обладают большей сорбционной ёмкостью, чем образцы, синтезированные с помощью едкого натра.

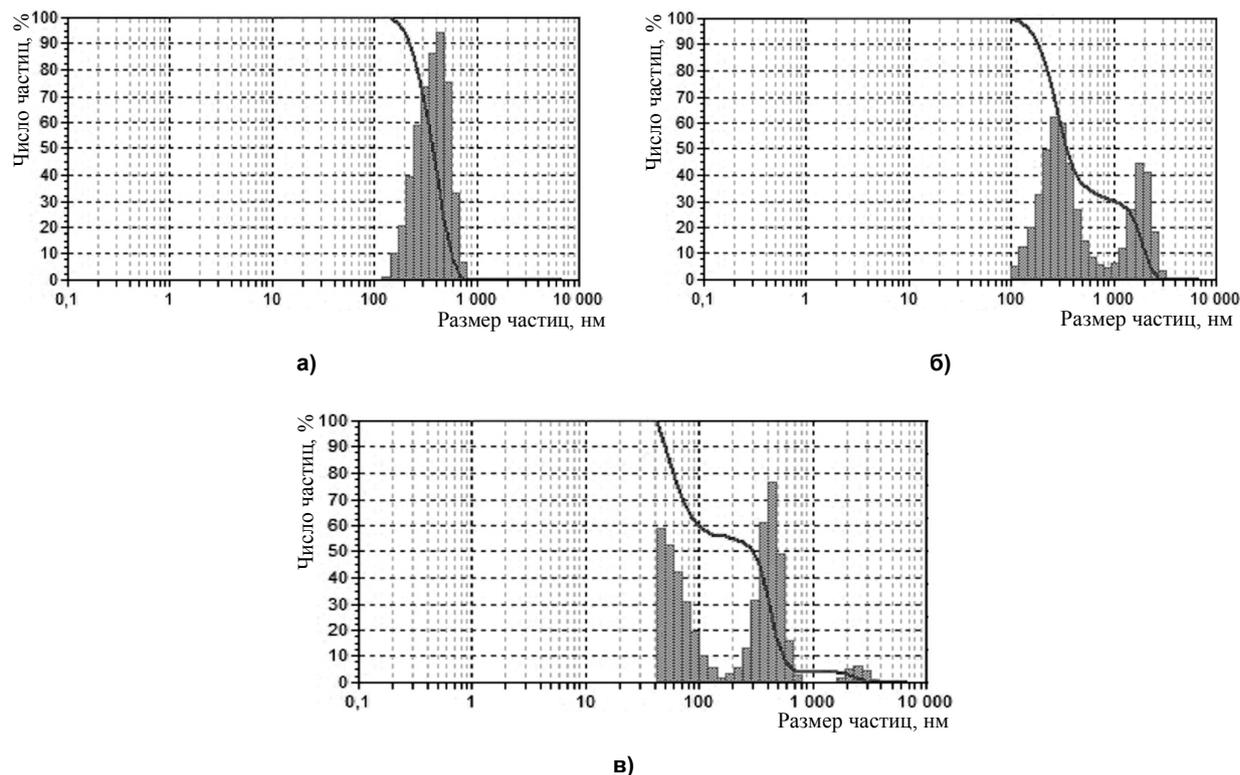


Рис. 3. кривые распределения частиц по размерам, полученные методом динамического светорассеяния: а – рН 8,0; б – рН 9,0; в – рН 9,5

Заключение

Таким образом, гидролиз водного раствора нитрата иттрия, проведённый с помощью раствора аммиака до $\text{pH} < \text{pH}_{\text{тнз}}$ приводит к формированию отделённых друг от друга пластинчатых частиц, толщина которых менее 5 нм. Такие частицы перспективны для получения наноразмерных материалов на основе оксида и гидроксида иттрия. Использование в качестве гидролитического агента раствора едкого натра, а также проведение гидролиза при рН, больших $\text{pH}_{\text{тнз}}$ приводит к значительной агрегации частиц.

Работа выполнена в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы, г/к № 16.740.11.0332.

Литература

1. Troczynski, T.B. Effect of additives on the pressureless sintering of aluminum nitride between 1500 °C and 1800 °C / T.B. Troczynski, P.S. Nicholson // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1989. – Vol. 72 (8). – P. 1488–1491.
2. Panchula, M.L. Nanocrystalline aluminum nitride: II, sintering and properties / M.L. Panchula, J.Y. Ying // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2003. – Vol. 86 (7). – P. 1121–1127.
3. Ünal, Ö. Compressive properties of yttrium oxide / Ö. Ünal, M. Akinc // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1996. – Vol. 79. – P. 805–808.
4. Effects of Tb doping on the photoluminescence of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}$ nanophosphors / R.E. Muenchausen, L.G. Jacobsohn, B.L. Bennett et al. // *Journal of Luminescence.* – 2007. – Vol. 126. – P. 838–842.
5. *New Solid Acids and Bases* / K. Tanabe, M. Misono, Y. Ono, H. Hattori. – New York: Elsevier, NY, 1989. – P. 41.
6. Oxidative Coupling of Methane over $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--CaO}$ Catalysts / Y. Osada, S. Koike, T. Fukushima et al. // *Appl. Catal.* – 1990. – Vol. 59. – P. 59–74.
7. Fokema, M.D. The selective catalytic reduction of nitric oxide with methane over scandium oxide, yttrium oxide and lanthanum oxide / M.D. Fokema, J.Y. Ying // *Appl. Catal. B.* – 1998. – Vol. 18. – P. 71–77.

8. Печенюк, С.И. Сорбционные свойства гидрогелей оксигидроксидов переходных и р-металлов / С.И. Печенюк // Изв. РАН. Сер. хим. – 1999. – Т. 6. – С. 1029–1035.

9. Plaza, R.C. Electrical surface charge and potential of hematite/yttrium oxide core-shell colloidal particles / R.C. Plaza, F. González-Caballero, A.V. Delgado // Colloid Polim. Sci. – 2001. – Vol. 279. – P. 1206–1211.

Поступила в редакцию 27 августа 2012 г.

STRUCTURE FORMATION OF LAMELLAR YTTRIUM HYDROXIDE PREPARED VIA ALKALINE HYDROLYSIS OF YTTRIUM NITRATE

The samples of lamellar yttrium hydroxide have been prepared via slow hydrolysis method of yttrium nitrate in water solutions at various pH values. Ammonia and sodium hydroxide solutions have been used as hydrolyzing agents. Dynamic light scattering has been applied for particle/aggregate sizes determination of the samples prepared at various synthetic conditions. Morphology of the synthesized xerogels has been studied by scanning electron microscopy. It has been found that hydrolysis of water solutions of yttrium nitrate with ammonia at pH values lower than pH of the point of zero charge of yttrium hydroxide favours the formation of the separated lamellae thinner than 5 nm.

Keywords: *alkaline hydrolysis, yttrium lamellar hydroxide, structure formation, scanning electron microscopy, dynamic light scattering.*

Avdin Viacheslav Victorovich – Dr. Sc. (Chemistry), Professor, Head of Ecology and Nature Management Subdepartment, South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Авдин Вячеслав Викторович – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой экологии и природопользования, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

E-mail: wik22@inbox.ru

Krivtsov Igor Vladimirovich – PhD. (Chemistry), Engineer of Scientific-Educational Center for Nanotechnology, South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Кривцов Игорь Владимирович – кандидат химических наук, инженер научно-образовательного центра «Нанотехнологии», Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

E-mail: zapasoul@gmail.com

Katsubo Evgeniya Aleksandrovna – Postgraduate Student, Ecology and Nature Management Subdepartment, South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, Russia, 454080.

Кацубо Евгения Александровна – аспирант, кафедра экологии и природопользования, Южно-Уральский государственный университет. 454080, Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

E-mail: eva-milo@mail.ru

Mnyakina Anastasiya Vladimirovna – Student, Ecology and Nature Management Subdepartment, South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, Russia, 454080.

Мнякина Анастасия Владимировна – студент, кафедра экологии и природопользования, Южно-Уральский государственный университет. 454080, Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

E-mail: eva-milo@mail.ru