

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОДУКТОВ ГИДРОЛИЗА НИТРАТА ИТТРИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

К.А. Безбородов, Е.В. Петрова, А.В. Фролова
Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск

Рассмотрено влияние pH на продукты гидролиза нитрата иттрия едким натром золь-гель методом. Установлено образование слабокристаллических продуктов гидролиза с различными физическими характеристиками. Показано, что при pH выше точки нулевого заряда формируются образцы, не содержащие поровой влаги.

Ключевые слова: нитрат иттрия, гидролиз, золь-гель метод, рентгенодифракционный анализ, термический кривые, масс-спектрометрия газообразных продуктов термолитиза.

Введение

Использование соединений иттрия как катализаторов для синтеза широкого спектра органических веществ [1, 2], при получении керамики, использующейся в ИК диапазоне и сверхпроводников способствует развитию исследования этих соединений, а также поиску новых методов синтеза. Для получения кристаллического оксида иттрия с заданной структурой как правило используют гидроксид иттрия в качестве прекурсора [3, 5]. Но при гидролизе солей иттрия гидроксид иттрия в чистом виде практически не образуется в силу склонности к образованию слоистой структуры [4]. В зависимости условий синтеза формируются различные типы соединений, идентифицированные методом рентгенодифракционного анализа (XRD): $Y_2(OH)_{5,14}(NO_3)_{0,86} \cdot H_2O$, гексагональный $Y(OH)_3$ и моноклинный $Y_4O(OH)_9(NO_3)$, кроме того, может образовываться небольшое количество моноклинного $Y(OH)_3$ хлопьевидной формы вместе с $Y_4O(OH)_9(NO_3)$ или гексагональным $YO(OH)$ при относительно высоких температурах и высоких значениях pH [3].

Систематического анализа закономерностей для золь-гель метода обработки солей иттрия при анализе литературы нами не найдено. Ранее нами исследовано структурообразование оксигидратов иттрия, полученных из нитрата иттрия золь-гель методом [6]. В настоящей работе для тех же концентраций солей и гидролитического агента получены образцы, подвергнутые созреванию и сушке в вакууме при температуре 70 °С. Выполнен термоаналитический анализ, совмещённый с масс-спектрометрией газообразных продуктов термического разложения и рентгенодифракционный анализ.

Экспериментальная часть

Для синтеза образцов использовали нитрат иттрия с концентрацией 0,1 моль/л, полученный растворением оксида иттрия в азотной кислоте с концентрацией 3 моль/л. Гидролитический агент – водный раствор гидроксида натрия с концентрацией 1 моль/л. Синтез проводили при различных pH растворов 8,5 и 9,5, что соответствует pH ниже и выше pH точки нулевого заряда ($pH_{т.н.з.}$) продуктов гидролиза нитрата иттрия, равного 9,2–9,3 ед. pH. Время смешения реагентов составило около 5 минут. Образцы пятикратно отмывали дистиллированной водой (до отсутствия в промывных водах противоионов), затем сушили при 70 °С под вакуумом (8 мм рт. ст.) до постоянной массы.

Рентгеновские дифрактограммы записали на порошковом дифрактометре Rigaku Ultima IV с использованием медной трубки ($Cu\ K\alpha = 1,541 \text{ \AA}$). Термоаналитические кривые получены на термоанализаторе Netzsch 449F1 в платиновых тиглях в атмосфере аргона (40 мл/мин) при скорости нагрева 5 К/мин, масс-спектры сняты на масс-спектрометре AeolosQMS 403C.

Обсуждение результатов

На рис. 1 показаны характерные дифрактограммы образцов, синтезированных из раствора нитрата иттрия при различных значениях pH растворов. Анализ дифрактограмм показывает, что в процессе гидролиза нитрата иттрия золь-гель методом образуются слабокристаллические соединения гидроксонитрата иттрия. Наличие уширения пиков может свидетельствовать о слоистой структуре материалов. Следует отметить, что высота пиков на дифрактограммах образца, полученного до $pH_{т.н.з}$ выше, чем у образца, синтезированного выше $pH_{т.н.з}$, что вероятно, обусловлено его большей кристаллическостью при комнатной температуре.

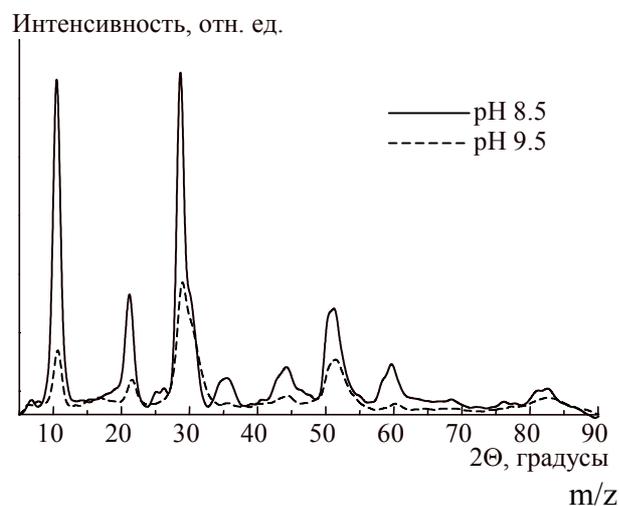


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы образцов

нитрат- и карбонат-ионов, которые вероятно располагаются в межслойном пространстве образующихся структур. При pH 9,5 образуются соединения в которых фактически отсутствует поровая вода, о чем свидетельствует отсутствие пиков на масс-спектре в области до 230 °С. Удаление связанной воды для этого образца протекает в два этапа, в отличие от образца, полученного при pH 8,5. При этом удаление связанной воды для образца, полученного при pH 8,5, сопровождается частичным удалением нитрогрупп, о чём свидетельствует пик на масс-спектре для $M/Z = 30$ при температуре 300 °С. И в первом, и во втором случае удаление гидроксогрупп сопровождается удалением и нитрогрупп в области 510 °С.

На рис. 2 показаны кривые термического анализа и масс-спектры для образцов, полученных при различных значениях pH растворов. Анализ кривых ДСК для полученных образцов показывает наличие экзотермического эффекта для образца, полученного при pH 9,5 (выше точки нулевого заряда), что может свидетельствовать о появлении кристаллической фазы при температуре 250 °С. Анализ масс-спектров показывает наличие некоторого количества

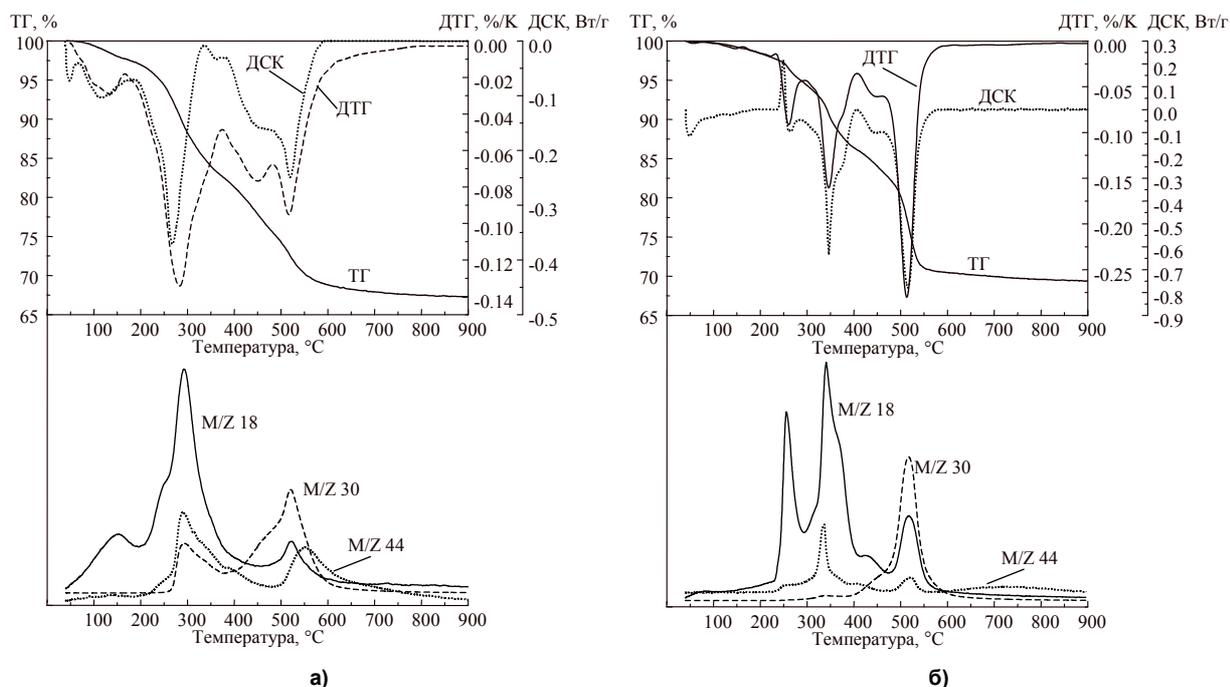


Рис. 2. Термоаналитические кривые и масс-спектры для образца, полученного при pH = 8,5 (а) и pH = 9,5 (б)

Заключение

Установлено, что образцы, полученные при рН выше и ниже рН_{Т.н.з} существенно различаются по физико-химическим свойствам. В частности, для образца, полученного при рН 9,5 (выше рН_{Т.н.з}) наблюдается отсутствие поровой воды, а также экзотермический эффект на кривой ДСК в области 250 °С. Формирующиеся объекты, вероятно, являются слоистыми материалами, в которых противоионы входят в структуру матрицы и не удаляются при отмывке водой.

Работа выполнена в рамках проектной части Государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации (грант № 16.2674.2014/К).

Литература/References

1. Stephan J., Neville E. [*Yttrium and rare earth compounds catalyzed lactone polymerization*] United States Patent № 5028667. Application Number 07/414964. Publication date 07.02.1991.
2. Lenin R., Raju R.M., Venkateswarlu Y. [Yttrium (III) Chloride: A simple and an efficient catalyst for the synthesis of 1, 4-dihropyridines(Hantzsch pyridines)]. *International Journal of Scientific & Engineering Research*, 2015, vol. 6, pp. 1788–1791.
3. Li N., Yanagisawa K. [Controlling the morphology of yttrium oxide through different precursors synthesized by hydrothermal method]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2008, no. 181, pp. 1738–1743. DOI: 10.1016/j.jssc.2008.03.031.
4. Yuanzhou X., Davis R.J. [Intercalation of Ethylene Glycol into Yttrium Hydroxide Layered Materials]. *Inorganic. Chem*, 2010, no. 49, pp. 3888–3895. DOI:10.1021/ic1000478.
5. Dupont A., Parent C., Garrec B. Le, Heintz J.M. [Size and morphology control of Y₂O₃nanopowders via a sol-gel route]. *Solid State Chemistry*, 2008, vol. 171, pp. 152–160. DOI:10.1016/S0022-4596(02)00202-5.
6. Avdin V.V., Yudina E.P., Krivtsov I.V. [Preparation of layered yttrium oxide by hydrolysis of yttrium nitrate]. *Materials Science Forum*, 2016, vol. 843, pp. 10–15. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.843.10

Безбородов Константин Александрович – студент, кафедра химической технологии, химический факультет, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: chip-pi@mail.ru

Петрова Екатерина Викторовна – студент, кафедра экологии и природопользования, химический факультет, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail:chip-pi@mail.ru

Фролова Александра Владимировна – заведующий лабораторией НОЦ «Нанотехнологии», химический факультет, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail:aleksandrai@bk.ru

Поступила в редакцию 22 декабря 2015 г.

PHYSICAL AND CHEMICAL ANALYSIS OF THE HYDROLYSIS PRODUCT OF YTTRIUM NITRATE, OBTAINED BY SOL-GEL METHOD

K.A. Bezborodov, chip-pi@mail.ru

E.V. Petrova, chip-pi@mail.ru

A.V. Frolova, aleksandrai@bk.ru

South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

Influence of pH on hydrolysis products of yttrium nitrate with sodium hydroxide using sol-gel method was discussed. The formation of weakly crystallinity hydrolysis products with different physical characteristics was found. It is shown that at a pH above the zero charge point are formed samples which do not contain pore water.

Keywords: yttrium nitrate, hydrolysis, a sol-gel method, XRD analysis, thermal curves, mass spectrometry of the gaseous products of thermolysis.

Received 22 December 2015

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Безбородов, К.А. Физико-химический анализ продуктов гидролиза нитрата иттрия, полученных золь-гель методом / К.А. Безбородов, Е.В. Петрова, А.В. Фролова // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2016. – Т. 8, № 1. – С. 66–69. DOI: 10.14529/chem160111

FOR CITATION

Bezborodov K.A., Petrova E.V., Frolova A.V. Physical and Chemical Analysis of the Hydrolysis Product of Yttrium Nitrate, Obtained by Sol-Gel Method. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2016, vol. 8, no. 1, pp. 66–69. DOI: 10.14529/chem160111