

АНАЛИЗ ПРОДУКТОВ ГИДРОЛИЗА СУЛЬФАТА ИТТРИЯ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ С РАЗЛИЧНЫМИ ГИДРОЛИТИЧЕСКИМИ АГЕНТАМИ

К.А. Трунова, В.В. Авдин

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск

Исследовано влияние гидролитических агентов на состав и свойства продуктов гидролиза сульфата иттрия. Установлено, что гидролиз сульфатов иттрия приводит к формированию образцов, содержащих значительные примеси сульфатов. Продукты гидролиза полностью аморфные. Применение водного аммиака в качестве гидролитического агента позволяет получить образцы, содержащие незначительные количества поровой и кристаллизационной воды.

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

Введение

Оксиды иттрия являются основой современных катализаторов, керамических изделий, применяемых для работы в инфракрасном диапазоне и люминофоров [1, 2]. Существенной проблемой при получении данных изделий является необходимость придания оксиду иттрия требуемой структуры на наноразмерном уровне. Известно, что кристаллический наноструктурированный оксид иттрия формируется при гидролизе его солей с образованием слоистой структуры [3–6]. Но вопросы управления структурообразованием продуктов гидролиза солей иттрия, влияния противоиона исходной соли на состав и свойства этих продуктов остаются малоизученными.

Гидролиз сульфата иттрия малоизучен в силу того, что сульфаты иттрия имеют невысокую растворимость в воде, а данные процессы как правило проводят в водной среде. Несколько работ, посвящённых гидролизу сульфатов иттрия, относятся к получению смешанных металлоксидных материалов [7, 8]. Таким образом, изучение свойств продуктов гидролиза сульфата иттрия является актуальной задачей.

Экспериментальная часть

Для синтеза образцов использовали сульфат иттрия с концентрацией 0,1 моль/л, полученный растворением оксида иттрия в серной кислоте с концентрацией 3 моль/л. Концентрацию раствора сульфата иттрия устанавливали титрованием стандартным раствором ЭДТА с индикатором ксиленоловым оранжевым и аммиачно-ацетатным буферным раствором. Гидролитические агенты – водный раствор гидроксида натрия с концентрацией 1 моль/л и водный аммиак с концентрацией 1 моль/л. Синтез проводили при pH 9. 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 ($\text{Cu } K\alpha = 1,541 \text{ \AA}$). Термоаналитические кривые получены на термоанализаторе Netzsch 449F1 в платиновых тиглях в атмосфере аргона (40 мл/мин) при скорости нагрева 5К/мин, масс-спектры сняты на масс-спектрометре Aeolos QMS 403C.

Обсуждение результатов

На рис. 1 показаны характерные термоаналитические кривые, а также масс-спектры газообразных продуктов термолитиза для образцов, полученных с разными гидролитическими агентами. Согласно данным, представленным в работе [5], масс-спектр для массового числа $M/Z = 18$ соответствует выделению паров воды, для $M/Z = 44$ – углекислому газу. Очевидно, что масс-спектр для $M/Z = 64$ соответствует SO_2 , то есть характеризует разложение сульфатов.

При использовании в качестве гидролитических агентов как гидроксида натрия, так и водного аммиака продукты гидролиза содержат значительные примеси сульфатов, разрушение которых происходит при температуре около 1100 °С. Примеси карбонатов в обоих видах образцов незначительные, но при использовании в качестве гидролитического агента едкого натра углекислый газ выделяется в три этапа – при температуре около 400, 700 и 1100 °С, а при применении водного аммиака – только при температуре около 400 °С.

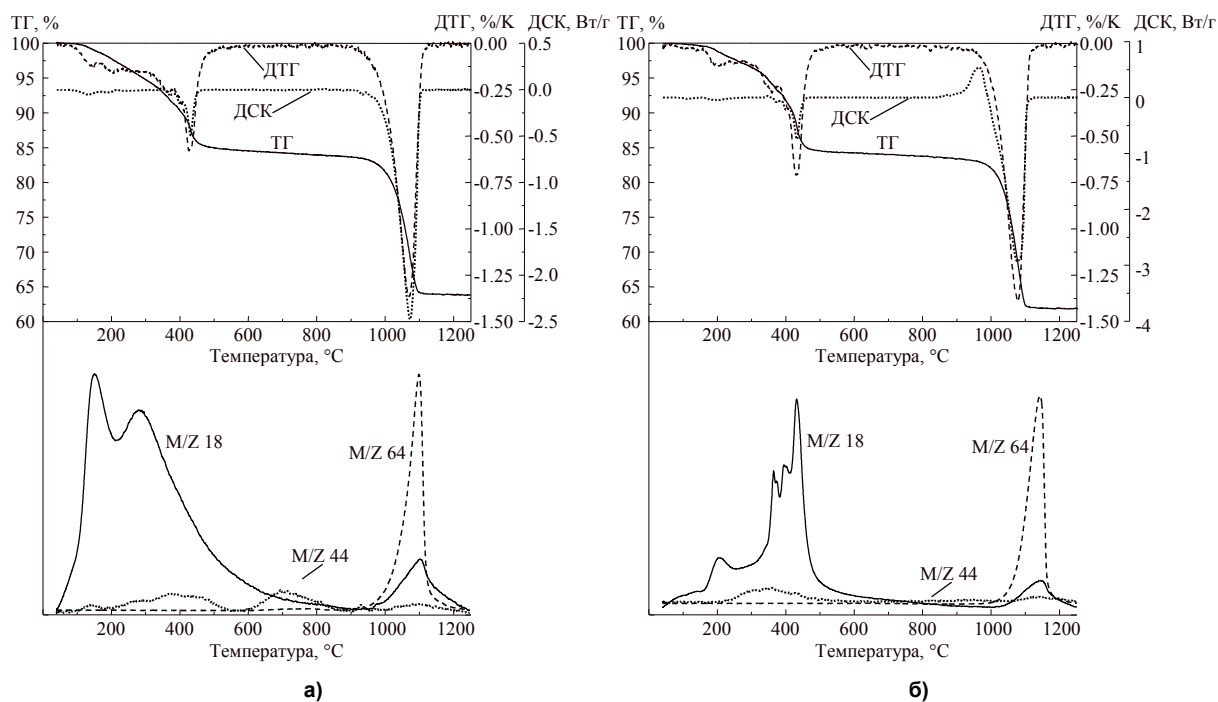


Рис. 1. Термоаналитические и масс-спектрометрические кривые продуктов гидролиза сульфата иттрия при помощи едкого натра (а) и водного аммиака (б)

Дегидратация в образцах, полученных с использованием разных гидролитических агентов, также протекает по-разному. В образцах, полученных с использованием гидроксида натрия, превалирует вода, удаляющаяся при температуре около 200 °С, а в образцах, синтезированных с использованием водного аммиака – вода, образующаяся при температуре около 400 °С. Кроме того, в последнем случае образцы практически не содержат поровой и кристаллизационной воды.

Если пренебречь небольшим количеством содержащихся в образцах карбонатов, то при использовании гидроксида натрия примерный брутто-состав продуктов гидролиза $Y_2O_3 \cdot 3,17H_2O \cdot 0,61SO_4$, а при использовании водного аммиака – $Y_2O_3 \cdot 3,35H_2O \cdot 0,83SO_4$. То есть при применении водного аммиака продукты гидролиза содержат больше и воды, и сульфатов. Кроме того, в последнем случае при температуре около 1000 °С наблюдается экзоэффект, не сопровождающийся потерей массы, и возможно соответствующий образованию кристаллического продукта.

Анализ рентгеновских дифрактограмм (рис. 2) показывает, что при гидролизе сульфата иттрия образуются аморфные соединения.

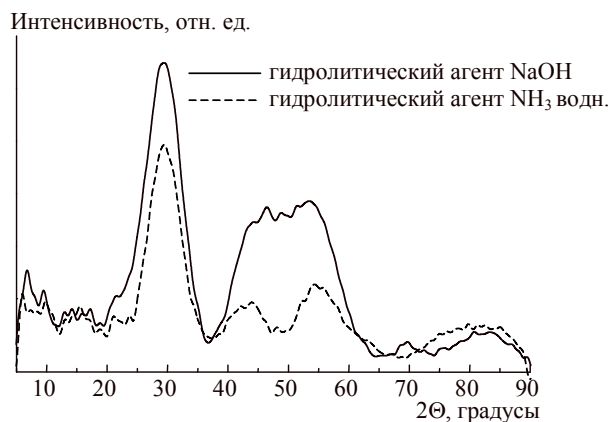


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы образцов, полученных с разными гидролитическими агентами

Заключение

Установлено, что гидролиз сульфатов иттрия приводит к формированию образцов, содержащих значительные (до 20 % масс.) количества сульфатов. Продукты гидролиза полностью аморфные. Применение водного аммиака в качестве гидролитического агента позволяет получить образцы, содержащие незначительные количества поровой и кристаллизационной воды (не более 2 % масс.).

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]. *Inorg. Chem*, 2010, no. 49, pp. 3888–3895. DOI: 10.1012/ic1000478
5. Dupont A., Parent C., Le Garrec B., Heintz J.M. [Size and morphology control of Y₂O₃ nanopowders via a sol-gel route]. *J. 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
7. Wang X., Liu L., Jacobson A.J. [Synthesis and Structures of Yttrium–Transition Metal Sulfates YM(OH)₃(SO₄), M = Ni, Cu]. *J. Solid State Chemistry*, 1999, vol. 147, pp. 641–646. DOI: 10.1006/jssc.1999.8432
8. Wang X., Liu L., Ross K., Jacobson A.J. [Synthesis and crystal structures of yttrium sulfates Y(OH)(SO₄), Y(SO₄)F, YNi(OH)₃(SO₄)-II and Y₂Cu(OH)₃(SO₄)2F·H₂O]. *Solid State Sciences*, 1998, vol. 2, pp. 109–118. DOI: 10.1016/S1293-2558(00)00107-2

Трунова Валерия Владимировна – студент, кафедра аналитической и элементоорганической химии, химический факультет, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: valeriya74ru@mail.ru

Авдин Вячеслав Викторович – доктор химических наук, профессор, декан химического факультета, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: avdinvv@susu.ru

Поступила в редакцию 29 декабря 2015 г.

ANALYSIS OF THE HYDROLYSIS PRODUCT OF YTTRIUM SULFATE, OBTAINED BY SOL-GEL METHOD WITH VARIOUS HYDROLYTIC AGENT

V.V. Trunova, valeriya74ru@mail.ru

V.V. Avdin, avdinvv@susu.ru

South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

Influence of hydrolytic agent on composition and properties of hydrolysis products of yttrium sulfate was investigated. It established that the hydrolysis of yttrium sulfate leads to formation of samples which contain considerable impurity of sulfate group. The hydrolysis products are completely amorphous. The use of aqueous ammonia as the hydrolytic agent enables to obtain samples containing minor amounts of water of crystallization and pore water.

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

Received 29 December 2015

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Трунова, В.В. Анализ продуктов гидролиза сульфата иттрия золь-гель методом с различными гидролитическими агентами / В.В. Трунова, В.В. Авдин // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2016. – Т. 8, № 1. – С. 70–73. DOI: 10.14529/chem160112

FOR CITATION

Trunova V.V., Avdin V.V. Analysis of the Hydrolysis Product of Yttrium Sulfate, Obtained by Sol-Gel Method with Various Hydrolytic Agent. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2016, vol. 8, no. 1, pp. 70–73. DOI: 10.14529/chem160112