

АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТИ ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОДУКТОВ ГИДРОЛИЗА ХЛОРИДА ИТТРИЯ

**А.В. Буланова, Е.П. Юдина, В.В. Авдин, В.В. Трунова,
М.С. Головин, А.И. Зорина**

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

В последние несколько лет большое внимание привлекает к себе получение новых материалов на основе редкоземельных элементов и иттрия, обладающих уникальными свойствами.

В работе представлены результаты исследования влияния продолжительности гидротермальной обработки на ряд физико-химических свойств продуктов гидролиза хлорида иттрия. С помощью сканирующей электронной микроскопии изучены морфологические особенности полученных образцов. Методом энергодисперсионного анализа определён состав образцов. Изучены текстурные свойства методом низкотемпературной адсорбции азота. Измерена фотокаталитическая активность образцов в реакции разложения метилового оранжевого под ультрафиолетовым излучением. Определены кислотные центры методом аминного титрования.

Выявлено, что с увеличением времени гидротермальной обработки происходит формирование структур однородного состава. Для образцов, полученных при обработке в автоклаве в течение 72 часов, характерно наличие наибольшего количества кислотных центров Льюиса на поверхности, что приводит к наилучшей фотокаталитической активности из всех полученных образцов в реакции разложения метилового оранжевого. Полученные данные свидетельствуют о возможности использования продуктов гидролиза хлорида иттрия в качестве катализаторов.

Ключевые слов: хлорид иттрия, гидротермальная обработка, кислотные центры, удельная площадь поверхности, фотокаталитическое разложение, катализаторы.

Введение

Огромную роль в современной химии занимают каталитические реакции [1, 2]. Невозможно представить существование современного органического синтеза без катализа. Стремительное развитие каталитических процессов во всех отраслях современной химии привело к увеличению интереса исследователей к вопросу создания новых типов катализаторов. Все больше привлекают внимание катализаторы на основе редкоземельных элементов и иттрия [3–5]. Применение соединений иттрия, в частности хлорида и оксида иттрия, в качестве катализаторов все чаще освещается в современных исследованиях [6, 7]. Хлорид иттрия предложен как эффективный катализатор при получении бензимидазолов [8] и бензотиазолов [9], являющихся основой современных лекарственных препаратов, для получения биоразлагаемых полимеров [10]. Все вышеперечисленные каталитические реакции являются гомогенными. При протекании гомогенных каталитических реакций предполагается наличие дополнительной стадии в процессе синтеза – процесс извлечения катализатора, что зачастую приводит к меньшему фактическому выходу продукта и энергетическим и временным затратам. Данный аспект является существенным недостатком при протекании гомогенного катализа. Одним из способов решения данной проблемы является использование гетерогенного катализа. В данной работе рассматривается возможность получения гетерогенных катализаторов на основе оксихлорида иттрия, обладающих малой растворимостью как в воде, так и в органических растворителях. В работе изучено влияние продолжительности гидротермальной обработки на физико-химические и фотокаталитические свойства продуктов гидролиза хлорида иттрия.

Экспериментальная часть

Все реагенты, использованные для синтеза (оксид иттрия, кислота соляная, гидроксид натрия, ксиленовый оранжевый, бензиламин, толуол, метиловый красный, метиловый оранжевый) приобретены у Sigma Aldrich (99,99 %) и применялись без предварительной очистки. Для получения растворов соли оксид иттрия растворяли в соляной кислоте (1 моль/л). Растворение проводили при непрерывном перемешивании в стандартных условиях. Полученный раствор хлорида иттрия (рН 2) фильтровали, и доводили концентрацию до 0,1 моль/л. Концентрацию полученного раствора уточняли комплексонометрическим титрованием ЭДТА с индикатором ксиленовым оранжевым. В качестве гидролитического агента был выбран раствор гидроксида натрия с концентрацией 1 моль/л. Гидролиз солей иттрия проводился с применением золь-гель технологии с гидротермальным окончанием. Синтез проводили при рН 7. Время гидротермальной обработки образцов составило 24, 72 и 120 часов, температура – 180 °С. Гидротермальная обработка образцов проводилась в автоклавах с саморегулирующимся давлением, ёмкостью 40 мл с заполнением 75 %. Полученные образцы пятикратно отмывали дистиллированной водой (до отсутствия в промывных водах противоионов), затем сушили при 50 °С под вакуумом (10 мбар) до постоянной массы.

Определение удельной поверхности образцов проводили методом низкотемпературной адсорбции азота с использованием порометра Micromeritics ASAP-2020. Измерениям предшествовала стадия дегазации, которая проводилась в течение 2 ч при температуре 200 °С и вакууме 2 мбар. Удельная поверхность была вычислена по методу БЭТ.

Исследования морфологии и определение элементного состава выполняли на микроскопе Jeol JSM-7001F с приставкой EDS Oxford INCA X-max 80.

Для определения наличия кислотных центров на поверхности образцов использовали методику, описанную в [11]. В качестве неполярного растворителя был использован толуол. Наличие кислотных центров на поверхности проводили в присутствии метилового красного ($pK_a = +4,8$). Количественное определение кислотных центров на поверхности образцов проводили согласно методике, описанной в [12]. В качестве индикатора был выбран метиленовый красный. В качестве титранта использован 0,1 М раствор бензиламина в толуоле. Образцы предварительно были выдержанны в вакуумном шкафу при температуре 70 °С.

Определение фотокаталитической активности образцов проводилось с использованием методики, описанной в [13].

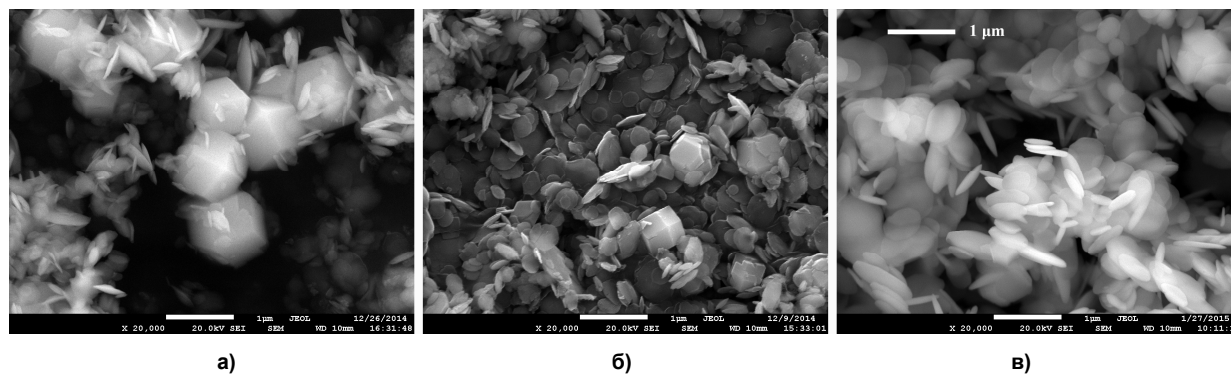
Обсуждение результатов

При изучении продуктов гидролиза хлорида иттрия с различным временем гидротермальной обработки методом сканирующей электронной микроскопии было выявлено изменение морфологии. Так при увеличении времени гидротермальной обработки наблюдается формирование частиц с одинаковыми морфологическими признаками. При 120 часах гидротермальной обработки формируются пластинчатые частицы, отделенные друг от друга. Толщина пластинок составляет 0,5–1 нм, диаметр 500 нм. Для образцов, полученных при времени гидротермальной обработки 24 и 74 ч характерно формирование не только пластинчатых структур, но и октаэдрических плотных образований (см. рисунок). В последнем случае отмечается также неоднородность состава. Особенно это ярко выражено при времени обработки в 24 ч, где фаза, состоящая из октаэдров, имеет соотношение хлора и иттрия в составе 1:2,8, а пластинчатая фаза содержит больше хлора (1:2,6). При продолжительности синтеза 72 ч фаза, состоящая из октаэдров, имеет соотношение хлора и иттрия в составе 1:2,9, а пластин 1:2. При времени синтеза 120 ч заметно наличие одной фазы имеющей соотношение иттрия и хлора 1:2.

В табл. 1 представлен элементный состав образцов, представленных выше. По табличным данным можно проследить зависимость изменений элементного состава от времени. Соотношение хлора взято не на 100 % состав образца, а только по отношению к иттрию.

Представленный в таблице элементный состав показывает, что с увеличением времени синтеза содержание хлора в образцах увеличивается.

Время гидротермальной обработки несколько изменяет удельную поверхность. При 120-часовой обработке удельная поверхность более чем в два раза выше, чем при 72-часовой и в 1,5 раза выше, чем при 24-часовой.



Микрофотографии продуктов гидролиза хлорида иттрия, полученных при различном времени гидротермальной обработки: а) 24 часа, б) 72 часа, в) 120 часов

Элементный состав образцов

Таблица 1

№ образца	Гидролитический агент	pH	Время, ч	Состав, атомные %		Y : Cl
				Y	Cl	
1	NaOH	7,0	24	7,6	2,8	1 : 0,367
2	NaOH	7,0	72	12,1	5,2	1 : 0,428
3	NaOH	7,0	120	19,8	8,6	1 : 0,434

При определении наличия кислотных центров наблюдалась смена окраски индикатора, что свидетельствует о присутствии кислотных центров Льюиса на поверхности полученных образцов. В табл. 2 приведены результаты аминного титрования для образцов и результаты фотокаталитического разложения метилового оранжевого (МО). Наибольшее количество кислотных центров обнаружено для образцов, полученных при времени гидротермальной обработки 72 ч. Эти же образцы показали и наибольшую фотокаталитическую активность при разложении МО, несмотря на наименьшую удельную поверхность. Это согласуется с представлениями о зависимости наличия кислотных центров с каталитической активностью веществ.

Свойства поверхности и фотокаталитической активности образцов

Таблица 2

Время синтеза, ч	S, м ² /г	Уменьшение концентрации МО, %, после 3 ч	Количество кислотных центров, мг-экв/г, (ммоль/м ²)
24	16	2,92	0,342 (0,0213)
72	11	18,25	0,403 (0,0366)
120	23	10,04	0,382 (0,0166)

Установлено, что значения концентрации кислотных центров, полученные при аминном титровании, для всех образцов превышают значения для такой кислоты Льюиса, как сульфат никеля [12]. Это даёт основания считать полученные образцы перспективными фотокатализаторами, обладающими кислотными центрами Льюиса.

Заключение

Установлено, что продолжительность гидротермальной обработки оказывает существенное влияние на структуру образцов и свойства поверхности. Полученные значения количества кислотных центров на поверхности и проявленная фотокаталитическая активность синтезированных объектов дают основания полагать о перспективности их использования в качестве гетерогенных катализаторов в органическом синтезе и в современных технологиях ресурсосбережения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (грант № 4.9722.2017/8.9).

Литература/References

1. Guvenatam B. Decomposition of Lignin Model Compounds by Lewis Acid Catalysts in Water and Ethanol. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2015, vol. 410, pp. 89–99. DOI:org/10.1016/j.molcata.2015.09.007.
2. Hanessian S., Focken T., Rupal O. Lewis-Acid Catalyzed Formation of Dihydropyrans. *Tetrahedron*, 2011, vol. 67, pp. 9870–9884. DOI:10.1016/j.tet.2011.09.069.
3. Sun L., Tan Y., Zhang Q., Xie H., Song F., Han Y. Effects of Y₂O₃-modification to Ni/g-Al₂O₃ Catalysts on Autothermal Reforming of Methane with CO₂ to Syngas. *International journal of hydrogen energy*, 2013, vol. 38, pp. 1892–1900. DOI: org/10.1016/j.ijhydene.2012.11.114.
4. Wanga T., Glasper J.A., Shanks B. Kinetics of Glucose Dehydration Catalyzed by Homogeneous Lewis Acidic Metal Salts in Water. *Applied Catalysis A: General*, 2015, vol. 498, pp. 214–221. DOI: org/10.1016/j.apcata.2015.03.037.
5. Xu B., Zhang Q., Yuan S., Zhang M., Ohno T. Morphology Control and Photocatalytic Characterization of Yttrium-Doped Hedgehog-Like CeO₂. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, vol. 164, pp. 120–127. DOI: org/10.1016/j.apcatb.2014.07.045.
6. Akbari-Fakhrabadi A., Saravanan R., Jamshidijam M., Mangalaraja R.V., Gracia M.A. Preparation of Nanosized Yttrium Doped CeO₂ Catalyst Used for Photocatalytic Application. *Journal of Saudi Chemical Society*, 2015, vol. 19, pp. 505–510. DOI: org/10.1016/j.jscs.2015.06.003.
7. Basavegowda N., Mishra K., Thombal R.S., Kaliraj K., Lee Y.R. Sonochemical Green Synthesis of Yttrium Oxide (Y₂O₃) Nanoparticles as a Novel Heterogeneous Catalyst for the Construction of Biologically Interesting 1,3-Thiazolidin-4-ones. *Catal Lett*, 2017. DOI: 10.1007/s10562-017-2168-4.
8. Subrahmanyam Ch.S., Narayanan S. Yttrium(III) Chloride: A Mild and Efficient Catalyst for Synthesis of Benzimidazoles. *International Journal of Applied Biology and Pharmaceutical Technology*, 2010, vol. 1(2), pp. 689–794.
9. Fan L.Y. Yttrium-Catalyzed Heterocyclic Formation Via Aerobic Oxygenation: A Green Approach to Benzothiazoles. *Chin. Chem. Lett*, 2015, vol. 26, pp. 77–80. DOI: org/10.1016/j.ccllet.2014.10.017.
10. McLain, Stephan J., Drysdale, Neville E. Yttrium and rare earth compounds catalyzed lactone polymerization United States Patent 5028667 07/02/1991
11. Forni L. Comparison of the Methods for the Determination of Surface Acidity of Solid Catalysts. *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, 1974, vol. 8(1), pp. 65–115. DOI: org/10.1080/01614947408071857.
12. Tanabe K., Katayama M. The Acidity of Solid Surfaces. *Journal of the Research Institute for Catalysis*, 1959, vol. 14, pp. 106–113.
13. Ökte N., Özge Y. Photodecolorization of Methyl Orange by Yttrium Incorporated TiO₂ Supported ZSM-5. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, vol. 85, pp. 92–102. DOI:10.1016/j.apcatb.2008.07.025.

Буланова Александра Владимировна – заведующий лабораторией НОЦ «Нанотехнологии», Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. Ленина, 76. E-mail: frolovaav@susu.ru

Юдина Екатерина Петровна – кандидат химических наук, доцент, кафедра экологии и химической технологии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. Ленина, 76. E-mail: iudinaep@susu.ru

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

Трунова Валерия Владимировна – студент, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. Ленина, 76. E-mail: valeriya74ru@mail.ru

Головин Михаил Сергеевич – студент, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. Ленина, 76. E-mail: golovin-mikhail@mail.ru

Зорина Анна Игоревна – студент, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. Ленина, 76. E-mail: annazorina@yandex.ru

Поступила в редакцию 25 мая 2018 г.

ANALYSIS OF IMPACT OF HYDROTHERMAL TREATMENT DURATION ON PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF PRODUCTS OF YTTRIUM CHLORIDE HYDROLYSIS

A.V. Bulanova, frolovaav@susu.ru

E.P. Yudina, iudinaep@susu.ru

V.V. Avdin, avdinvv@susu.ru

V.V. Trunova, valeriy74ru@mail.ru

M.S. Golovin, golovin-mixail@mail.ru

A.I. Zorina, annazorina@yandex.ru

South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

Synthesis of novel materials on the basis of rare-earth elements and yttrium attracts much attention due to their unique properties.

In this work the impact of hydrothermal treatment duration on physico-chemical and photocatalytic properties of products of yttrium chloride hydrolysis was investigated. Morphological features of materials were studied by the means of scanning electron microscopy. Elemental composition was determined with EDX analysis. Specific surface area was evaluated by the means low temperature nitrogen adsorption. Photocatalytic activity of synthesized materials was studied in photocatalytic degradation of methyl orange dye.

It was found that increased duration of hydrothermal treatment causes formation of structures with homogeneous composition. Materials that were hydrothermally treated during 72 hours have few Lewis acid sites on its surface. This feature leads to the highest photocatalytic activity in methyl orange degradation. It may be concluded, that abovementioned materials fit well for the application as photocatalysts.

Keywords: yttrium chloride, hydrothermal treatment, acid sites, specific surface area, photocatalytic degradation, catalysts.

Received 25 May 2018

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Анализ влияния продолжительности гидротермальной обработки на физико-химические свойства продуктов гидролиза хлорида иттрия / А.В. Буланова, Е.П. Юдина, В.В. Авдин и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2018. – Т. 10, № 3. – С. 46–50. DOI: 10.14529/chem180305

FOR CITATION

Bulanova A.V., Yudina E.P., Avdin V.V., Trunova V.V., Golovin M.S., Zorina A.I. Analysis of Impact of Hydrothermal Treatment Duration on Physico-Chemical Properties of products of Yttrium Chloride Hydrolysis. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2018, vol. 10, no. 3, pp. 46–50. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem180305