

На правах рукописи



Буланова Александра Владимировна

**ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ
ОКСИГИДРОКСИДА ИТТРИЯ, ПОЛУЧЕННОГО ЗОЛЬ-ГЕЛЬ
И ГИДРОТЕРМАЛЬНЫМ МЕТОДАМИ**

Специальность 1.4.4. (02.00.04) – «Физическая химия»

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Челябинск – 2021

Работа выполнена на кафедре экологии и химической технологии и в научно-образовательном центре «Нанотехнологии» федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)»

Научный руководитель:

Авдин Вячеслав Викторович, доктор химических наук, доцент, заведующий кафедрой экологии и химической технологии Южно-Уральского государственного университета.

Официальные оппоненты:

Рябков Юрий Иванович, доктор химических наук, заместитель директора по научной работе Института Химии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук – обособленного подразделения ФИЦ Коми НЦ УрО РАН;

Семушин Василий Владимирович, кандидат химических наук, и.о. ведущего научного сотрудника Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук»

Ведущая организация: федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский университет ИТМО»

Защита состоится «6» октября 2021 г. в 14:00 на заседании диссертационного совета **24.2.437.03** (Д 212.298.04) при Южно-Уральском государственном университете по адресу: 454080, г. Челябинск, пр. Ленина 76, ауд. 1007

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Южно-Уральского государственного университета и на сайте:

https://www.susu.ru/sites/default/files/dissertation/dissertaciya_bulanovaav.pdf

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью организации, просьба направлять по адресу: 454080, Челябинск, пр. Ленина, 76, ЮУрГУ, Учёный совет университета. Тел.: +7(351)2679123, e-mail: morozovsi@susu.ru

Автореферат разослан «___» августа» 2021 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета, к.ф.-м.н., доц.



С.И. Морозов

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования: Для применения материалов на основе оксида иттрия в практических целях необходима воспроизводимая морфология и дисперсность частиц и небольшая доля (а лучше – отсутствие) примесей. Традиционные способы синтеза золь-гель методом и гидротермальной обработкой материалов часто дают неплохие результаты в лабораторных условиях, но не очень хорошо воспроизводятся при повторе другими исследователями и не масштабируются при переходе на полупромышленные и промышленные объёмы. По нашему мнению, одной из важнейших причин этого является недостаточное внимание исследователей к некоторым параметрам синтеза, варьирование которых в небольших пределах значительно влияет на характеристики полученных материалов. К таким параметрам относятся конечный pH синтеза, время введения гидrolитического агента, время гидротермальной обработки, тип противоиона исходной соли и ряд других.

Актуальность работы заключается в необходимости выявления закономерностей структурообразования оксигидроксида иттрия при изменении природы исходной соли и варьировании ряда параметров синтеза для направленного получения материалов с заданной морфологией и низкой дисперсией физико-химических характеристик. Полученные закономерности необходимо учитывать при разработке методов получения других металлоксидных материалов.

Цель работы – найти закономерности структурообразования оксигидроксида иттрия, полученных золь-гель и гидротермальными методами, для синтеза материалов с заданной морфологией и минимальной дисперсией характеристик.

Задачи работы:

1. Определить закономерности структурообразования оксигидроксида иттрия при гидролизе нитратов, хлоридов и бромидов иттрия по золь-гель технологии с последующей гидротермальной обработкой.

2. Установить влияние допантов – европия и неодима – на физико-химические характеристики оксигидроксида иттрия, полученных при варьировании параметров синтеза.

3. Выявить влияние природы прекурсора и условий синтеза на фотокаталитическую активность оксигидроксида иттрия.

4. Определить влияние на структурообразование оксигидроксида иттрия гидроксикарбоновых кислот и найти условия для направленного получения оксигидроксида, оксидов и гидроксидов иттрия с заданной морфологией и низкой дисперсией частиц по размерам.

Научная новизна

В диссертационной работе впервые:

1. Установлено, что при гидролизе нитратов, хлоридов и бромидов иттрия во внутренних областях оксигидроксидов захватывается около 0,3 моль противоионов исходной соли на 1 моль иттрия. Брутто-состав и физико-химические свойства продуктов гидролиза определяются рН синтеза, временем гидролиза и природой противоиона исходной соли. При прочих равных условиях наименьший разброс размеров и формы частиц наблюдается у оксигидроксидов, синтезированных из хлорида иттрия. Образцы, полученные из нитрата иттрия, имеют минимальную температуру перехода в оксид иттрия.

2. Выявлено, что допанты – европий и неодим – равномерно распределяются в матрице оксигидроксида иттрия. Введение небольших количеств допантов, менее 3 % мол., приводит к росту числа этапов термоллиза, количества захваченного углекислого газа, увеличению разброса в размерах и форме частиц. Оксигидроксиды иттрия, допированные европием или неодимом, люминесцируют с максимумом около 300 нм.

3. Обнаружено, что фотокаталитическая активность оксигидроксидов иттрия в реакции разложения метиленового голубого под УФ излучением определяется условиями синтеза: временем гидролиза, рН и природой противоиона исходной соли. Константы реакции наиболее и наименее активных образцов отличаются на два порядка. Фотокаталитическая активность возрастает почти на порядок после гидротермальной обработки. Наибольшую активность проявляют продукты гидролиза хлорида и бромида иттрия, полученные при рН 8–9 и времени гидролиза 1 ч.

4. Установлено, что применение гидроксикарбоновых кислот приводит к формированию кристаллических оксигидроксидных материалов, имеющих слоистое строение. Нагревание до 1000 °С существенно снижает кристалличность, слоистость исчезает. Использование лимонной кислоты позволяет получить полые сферические частицы, янтарной – крупные (до 300 мкм) слоистые, молочной – наноразмерные (<100 нм в диаметре) палочкообразные частицы, яблочной кислоты – полые или заполненные шестигранные трубки, сохраняющие форму и размеры после прокаливания до 1000 °С.

Практическая значимость работы

1. Найдены условия воспроизводимого получения с низкой дисперсией по форме и размерам наноразмерных сфероидальных, пластинчатых и палочкообразных частиц оксигидроксида иттрия без использования структуронаправляющих агентов.

2. Разработана методика синтеза с использованием яблочной кислоты в качестве темплата оксигидроксида иттрия, состоящего из полых или заполненных шестигранных трубок длиной около 10 мкм и диаметром около 1 мкм. Частицы сохраняют свою форму и размеры при прокаливании до оксида иттрия.

3. Получены оксигидроксиды иттрия, допированные европием или неодимом, обладающие люминесценцией при длине волны около 300 нм.

Методология и методы диссертационного исследования

Для достижения поставленной цели и решения сформулированных задач использован метод синтеза по золь-гель технологии, а также гидротермальная обработка материалов; применены следующие методы исследования: синхронный термический анализ: термогравиметрический анализ (ТГ) и дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), совмещённые с масс-спектрометрией газообразных продуктов термического разложения (ТГ–ДСК–МС), порошковый рентгенофазовый анализ (РФА), УФ-видимая спектроскопия растворов и диффузная спектроскопия для порошков, сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) высокого разрешения, просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) высокого разрешения и энергодисперсионный рентгеновский элементный микроанализ (ЭДС).

Положения выносимы на защиту

– Закономерности структурообразования оксигидроксидов иттрия, полученных из нитратов, хлоридов и бромидов иттрия золь-гель и гидротермальными методами при варьировании условий.

– Физико-химические характеристики оксигидроксидов иттрия, допированных европием и неодимом.

– Фотокаталитические свойства оксигидроксидов иттрия, полученных в разных условиях.

– Влияние гидроксикарбоновых кислот на структурные и морфологические характеристики оксигидроксидов иттрия.

Достоверность полученных результатов и выводов обеспечена использованием комплекса современных физико-химических методов анализа, научного оборудования высокой точности, согласованием полученных экспериментальных результатов с литературными данными, воспроизводимостью полученных результатов.

Апробация работы

Материалы доложены и обсуждены на XX Международной конференции «Sol-Gel», Санкт-Петербург, Россия 2019; XI Международной конференции по химии им. Д.И. Менделеева, Санкт-Петербург, Россия 2019; IX Всероссийской конференции «Керамика и композиционные материалы», Сыктывкар, Россия 2016 г.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 5 печатных работ в журнале, включённом в Перечень журналов, рекомендованных ВАК при Минобрнауки России, а также 4 тезисов докладов на международных и всероссийских конференциях.

Вклад автора заключается в анализе данных, представленных в литературных источниках, проведении основных экспериментальных исследований и обработке полученных результатов, в обсуждении полученных результатов совместно с научным руководителем. Подготовка публикаций проводилась совместно с научным руководителем и другими соавторами статей.

Объём и структура диссертации: Диссертация состоит из введения, трёх глав, заключения, списка литературы. Общий объём диссертации 118 страницы, включая 1 таблицу, 59 рисунков. Список использованной литературы содержит 145 наименований.

Финансирование: Диссертационные исследования выполнены в рамках государственного задания Минобрнауки (проектная часть), № 16.2674.2014/К, на тему: «Разработка новых методов получения наноструктурированных оксидных материалов для применения в химическом катализе»

Благодарности: Автор выражает благодарность научному руководителю В.В. Авдину за постановку задач и помощь при анализе результатов, Е.П. Юдиной, И.В. Кривцову, Р.С. Морозову за помощь при постановке эксперимента, полезные обсуждения и ценные рекомендации.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цели и задачи работы, показана научная новизна и практическая значимость результатов. Изложены основные положения, выносимые на защиту, указано число публикаций, сведения об апробации и о финансировании работы.

Глава 1 Литературный обзор

В данной главе представлены результаты анализа литературных данных, посвящённых методам получения оксидов и оксигидроксидов иттрия, методам исследования их физико-химических характеристик. Отдельно рассмотрены перспективы применения материалов на основе оксидов и оксигидроксидов иттрия. На основании анализа литературных данных сделаны заключения об актуальности дальнейших исследований в выбранной области.

Глава 2 Экспериментальная часть

В данной главе указаны использованные реактивы, методики синтеза и характеристики оксигидроксидов. В качестве исходных веществ для синтеза оксигидроксидов иттрия использованы хлорид, нитрат и бромид иттрия, полученные из оксида иттрия растворением в соответствующих кислотах. Для получения допированных образцов применены ацетат европия и нитрат неодима. Для проведения темплатного синтеза использованы лимонная, молочная, янтарная и яблочная кислоты.

Представлены условия синтеза оксигидроксидов иттрия золь-гель методом, золь-гель методом с гидротермальным окончанием, темплатным способом, а также с применением допирующих веществ.

Описаны методы характеристики полученных образцов: термический анализ, совмещённый с масс-спектрометрией газообразных продуктов термолиза, порошковый рентгенофазовый анализ, методы сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, энерго-дисперсионный рентгеновский микроанализ, УФ-спектроскопия; описана

методика определения фотокаталитической активности образцов оксигидроксидов иттрия.

Глава 3 Результаты и их обсуждение

3.1 Исследование продуктов гидролиза нитратов, бромидов и хлоридов иттрия

Термический анализ показал, что полная термическая дегидратация образцов для всех условий синтеза завершается примерно при одной температуре – чуть менее 600 °С. Температурные интервалы дегидратации образцов, полученных из различных исходных солей, также близки: от комн. до 200 °С удаляется адсорбированная и поровая вода, в интервале 200...350 °С – вода от концевых поверхностных ОН-групп, 350...600 °С – вода от мостиковых ОН-групп. Однако морфология частиц, профили как термоаналитических, так и масс-спектрометрических кривых сильно отличаются не только при использовании различных исходных солей, но и при, казалось бы, незначительных изменениях условий синтеза. На рис. 1а приведён пример кривых термического анализа и масс-спектрометрии газообразных продуктов термолиза образцов, полученных при рН 8,5 и 9,5. У образца, синтезированного при рН 9,5, очень небольшое количество воды удаляется в интервале температур от комн. до 200 °С (поровая вода). Вероятно, это связано с тем, что частицы данного образца имеют игольчатую форму и низкую пористость.

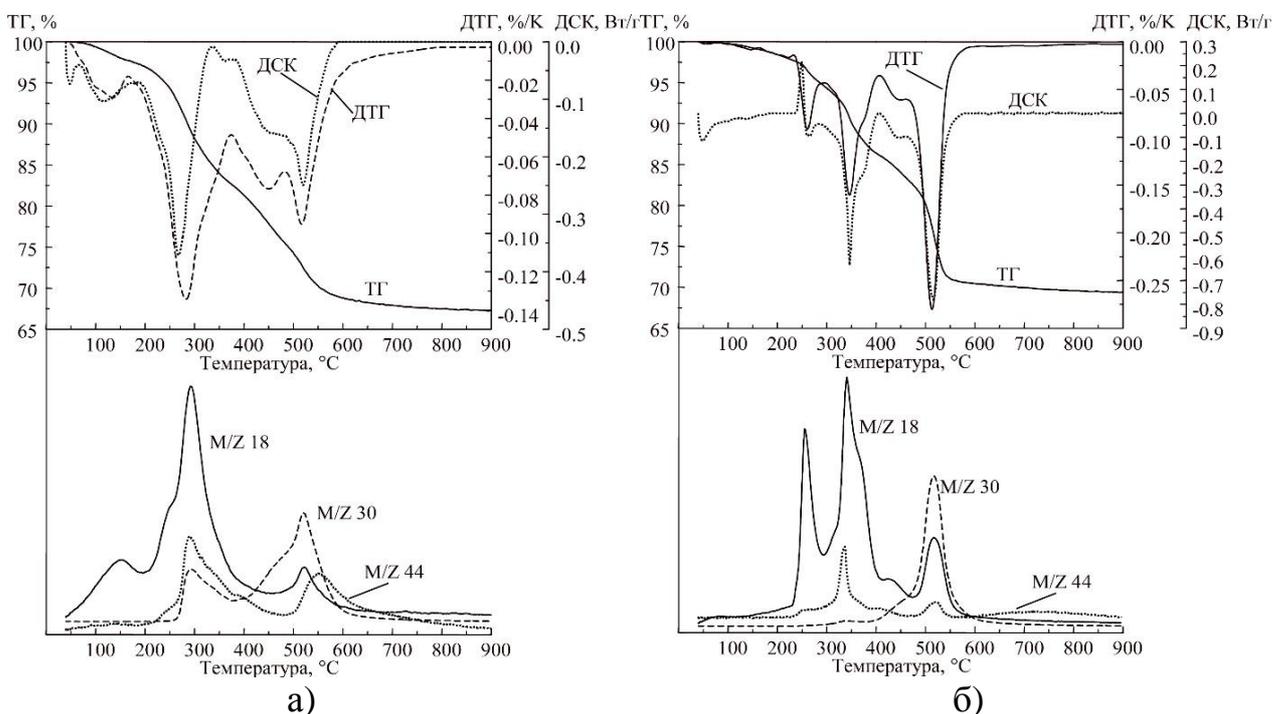


Рисунок 1. – Кривые термического анализа и масс-спектры продуктов гидролиза нитрата иттрия, полученного при рН 8,5(а) и 9,5(б)

Удаление химически связанной воды в интервале 200...600 °С также происходит по-разному. У образцов, полученных при рН 8,5, пики дегидратации имеют намного большую полуширину, чем у оксигидроксидов, синтезированных при рН 9,5. В последнем случае удаление связанной воды протекает в два

этапа, в отличие от образца, полученного при рН 8,5. Совершенно по-разному в данных образцах протекает удаление нитро- и карбонатных групп, о чём свидетельствуют профили на масс-спектрометрических кривых, записанных в режиме мониторинга масс для M/Z 30 и 44.

Анализ масс-спектров газообразных продуктов термолиза оксигидроксидов иттрия, полученных из нитратов, хлоридов и бромидов иттрия, показывает, что несмотря на интенсивную отмывку в структуре образцов присутствует значительное количество примесных ионов исходных солей, а также карбонат-ионов, которые, вероятно, располагаются в межслойном пространстве образующихся структур [1]. Количество захватываемых противоионов исходных солей примерно одинаково для бромидов, хлоридов и нитратов иттрия, и в среднем составляет около 0,3 ионов NO_3^- , Cl^- и Br^- на 1 атом иттрия. После гидротермальной обработки содержание примесных ионов в среднем возрастает до 0,32...0,36 на 1 атом иттрия, в зависимости от противоиона и от условий получения.

Термическое разложение нитратов в некоторых случаях происходит в две стадии – при температуре 250–350 °С и при температуре 450–500 °С. В большинстве случаев – в одну стадию при температуре 450–500 °С. Температурные интервалы удаления галогеновых примесей значительно отличаются от нитратных. Пик удаления бромидов наблюдается при температуре около 900, а хлоридов – 1100 °С.

Количество включённых противоионов в структуру образцов зависит не только от рН синтеза, но и от времени проведения гидролиза. Установлено, что варьирование времени в интервале от 2 до 10 минут практически не влияет на характеристики образцов. Изменения характеристик, превышающие ошибку измерения, появляются, когда время гидролиза достигает 30 мин., а наиболее отчётливо – 60 мин. При дальнейшем увеличении длительности гидролиза достоверно фиксируемые изменения наблюдаются при времени гидролиза, превышающем 15...20 ч. Эти особенности характерны для продуктов гидролиза как нитрата, так и бромида, и хлорида иттрия. Для исследования зависимости характеристик от времени гидролиза выбрали значения, равные 0,1, 1,0 и 24 ч.

На рис. 2 на примере оксигидроксидов, полученных из бромида иттрия, показано изменение содержания примесных бромидов при варьировании рН и времени синтеза для образцов, полученных золь-гель методом до гидротермальной обработки и после неё. Значения относительных мольных долей (с) примесных бромидов рассчитаны методом ЭДС (анализировали не менее 5 спектров, записанных с разных участков). Изменения содержания бромидов в наибольшей степени наблюдаются для образцов, полученных при времени гидролиза 0,1 ч, и в основном зависят от рН синтеза. При рН 8 содержание бромидов резко падает после выдержки в автоклаве, при рН 9 остаётся примерно постоянным, а при рН 10 резко возрастает. При времени синтеза 1 ч после гидротермальной обработки содержание бромидов незначительно снижается, а при длительности гидролиза 24 ч также незначительно возрастает.

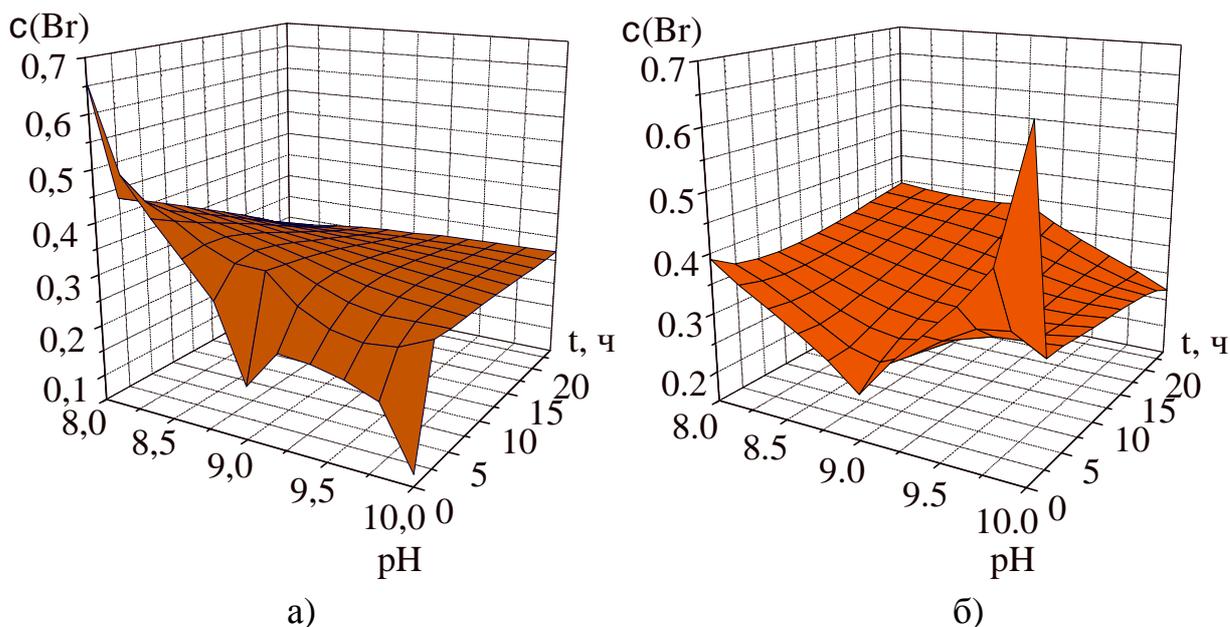


Рисунок 2 – Изменение содержания бромид-ионов в образцах до (а) и после (б) гидротермальной обработки

Характерным отличием образцов, обработанных гидротермально, от необработанных, является уменьшение ширины пиков на кривых ДСК и ДТГ, исчезновение дополнительных пиков небольшой амплитуды и/или плечей, а также увеличение в среднем в два раза амплитуды изменения потери массы и поглощения тепла при протекании дегидратации. Пример приведён на рис. 3.

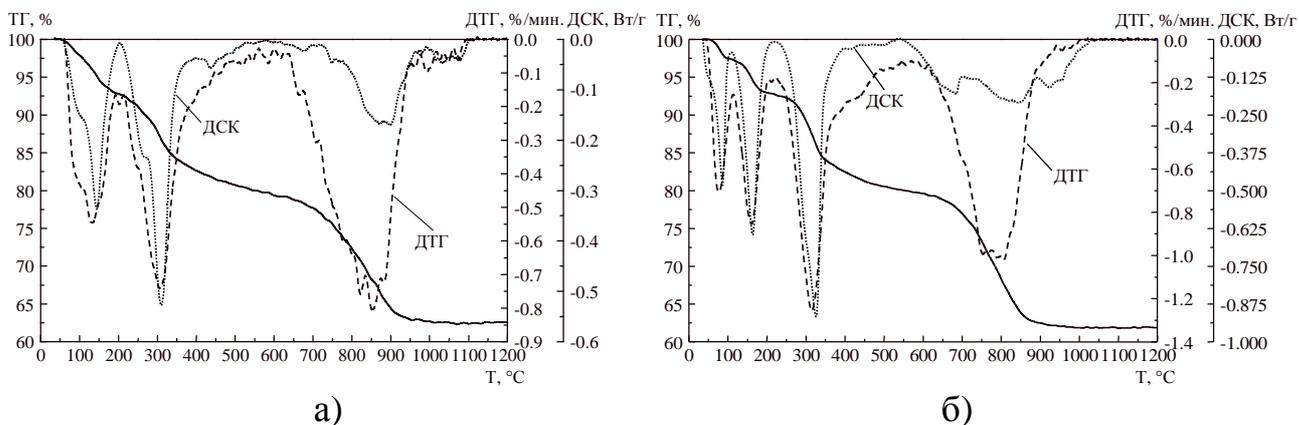


Рисунок 3 – Характерный вид термоаналитических кривых исходного (а) и гидротермально обработанного образцов (б); условия синтеза: 1 ч, pH 9

Рентгенофазовый анализ показал, что почти все полученные образцы имеют некоторую кристаллическую упорядоченность. Рентгеноаморфными являются только ксерогели, полученные при времени гидролиза 0,1 ч и pH синтеза 9 и 10, не подвергнутые гидротермальной обработке. Оксигидроксиды иттрия, полученные из хлоридных и бромидных растворов не содержат фазы ни чистого оксида, ни чистого гидроксида иттрия. При помощи имеющейся базы данных идентифицировать кристаллические фазы не удалось. Образцы, полученные из нитратной соли, содержат кубический оксид или гидроксид иттрия

При изменении времени гидролиза наибольшая кристалличность наблюдается у образцов, для которых гидролиз проводился в течение часа. На рис. 4а показаны рентгеновские дифрактограммы продуктов гидролиза бромидов иттрия, полученных при одном рН и различном времени введения гидролитического агента. Аналогичные зависимости наблюдаются при сравнении рентгеновских дифрактограмм, записанных для других рН синтеза и исходных солей. Варьирование рН синтеза показало, что максимальной кристалличностью обладают образцы, синтезированные при рН 9, минимальной – при рН 10.

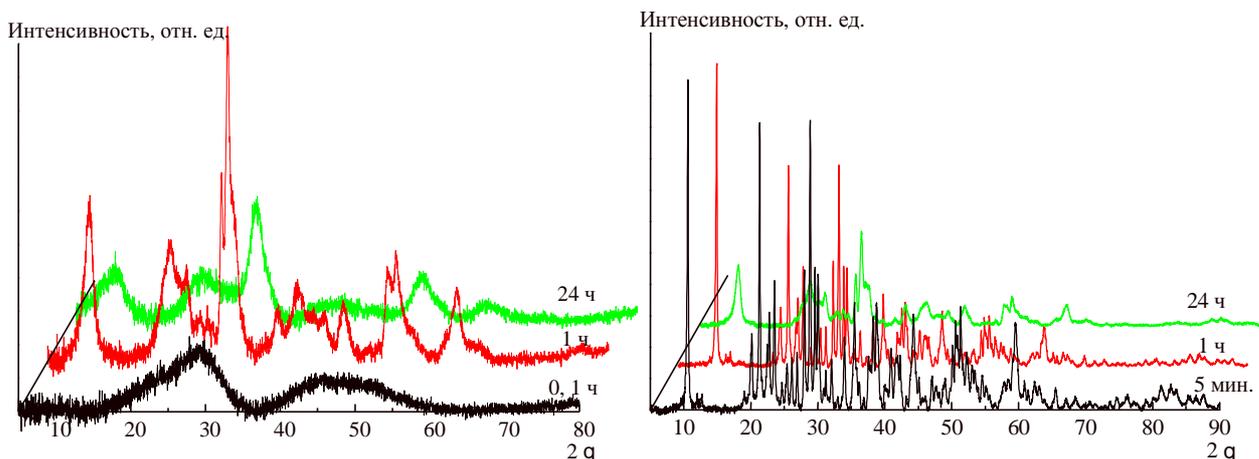


Рисунок 4 – Изменение рентгеновских дифрактограмм при варьировании времени гидролиза (рН синтеза 9,0, золь-гель метод (а), золь-гель метод и гидротермальная обработка (б))

Кристалличность ожидаемо растёт у образцов после гидротермальной обработки. На рис. 4б представлены дифрактограммы тех же образцов, что и на рис. 4а, выдержанных в гидротермальных условиях. В наибольшей степени кристалличность растёт у образцов, полученных при времени гидролиза 0,1 ч: из рентгеноаморфных они становятся кристаллическими. Следует отметить, что на рентгенограммах почти всех образцов присутствует рефлекс при $10^\circ 2\theta$, соответствующий межслоевому расстоянию [1]. Исключение из всех изученных оксигидроксидов – образцы, время гидролиза которых составило 0,1 ч и рН 9 и 10. Но после гидротермальной обработки данный рефлекс появляется и у этих образцов.

Исследование образцов методом сканирующей электронной микроскопии высокого разрешения (СЭМ) показало, что морфология образцов существенно зависит как от условий синтеза, так и от гидротермальной обработки. При времени гидролиза 0,1 ч все образцы, независимо от рН синтеза, представляют собой крупные бесформенные агрегаты размером от 200 до 1000 нм. Агрегаты, в свою очередь, состоят из частиц размером 100–200 нм, соединённых между собой при помощи небольших образований размером в несколько нанометров. Подбор условий гидролиза позволяет при помощи золь-гель метода без структуронаправляющих агентов и гидротермальной обработки синтезировать образцы, состоящие из пластинчатых, сфероидальных или стержневых частиц. Гидротермальная обработка, кроме роста кристалличности, снижает дисперсию размеров частиц. Частицы небольшого размера переходят в маточный

раствор и агрегаты распадаются на отдельные частицы с некоторой перестройкой структуры.

Сравнение морфологии оксигидроксидов иттрия, полученных из нитратов, хлоридов и бромидов иттрия показывает, что при прочих равных условиях наименьшим разбросом размеров и формы частиц обладают образцы, синтезированные из хлоридов иттрия. На рис. 5 представлены пластинчатые частицы, полученные в одинаковых условиях из данных прекурсоров. Частицы образцов, полученных из хлорида иттрия, имеют небольшой разброс в размерах и форме, диаметр около 500 нм и толщину около 20 нм. При использовании нитрата иттрия в тех же условиях образуются частицы диаметром 1–5 мкм и толщиной около 200 нм. Гидролиз бромида иттрия приводит к формированию пластинчатых частиц неправильной формы с большой дисперсией морфологических характеристик, со размером частиц 0,5–2,0 мкм и толщиной около 20–100 нм.

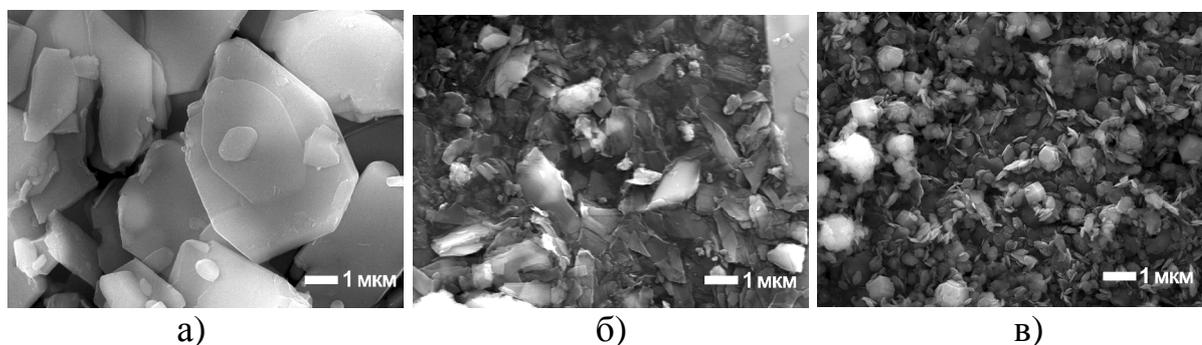


Рисунок 5 – Оксигидроксиды иттрия, полученные гидротермальной обработкой продуктов гидролиза нитрата (а), бромида (б) и хлорида (в) иттрия, синтезированных в одинаковых условиях

3.2. Физико-химические свойства оксигидроксида иттрия, допированного европием или неодимом

Построение карт распределения элементов по данным энергодисперсионного рентгеновского микроанализа показало, что наблюдается равномерное распределение допирующих ионов в матрице оксигидроксида иттрия. Допирующий ион, по-видимому, образует как собственные соединения, так и смешанные оксигидроксиды с иттрием, в том числе кристаллические фазы, что приводит к усложнению профилей кривых ТГ–ДСК–МС и смещению пиков на дифрактограммах относительно чистого оксигидроксида иттрия. При синтезе в маточном растворе европий, как более основной, чем неодим, взаимодействует с иттрием и образует низкомолекулярные гидроксоаквакомплексы, не переходящие в осадок, что приводит к возрастанию содержания европия в осажденной фазе по сравнению с его концентрацией в исходном растворе (рис. 6). Обозначения Nd(Eu)1–Nd(Eu)4 на рис. 6 означают количество введенного допанта в исходном растворе: 1,0; 5,0; 10,0 и 15,0 % об., что соответствует 2,97, 13,8, 25,2 и 34,8 % мол.

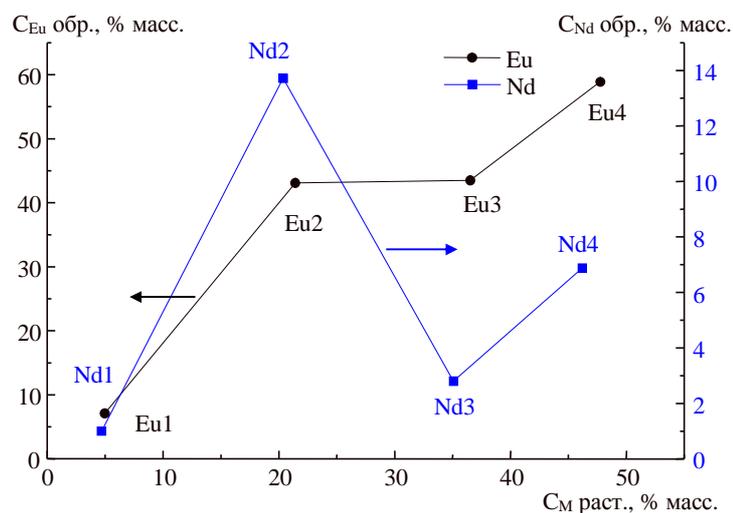


Рисунок 6 – Зависимости содержания допантов в образцах от их концентрации в исходных растворах

Для допированных образцов характерна люминесценция при длине волны около 300 нм (рис. 7а, б), что делает их перспективными люминофорами для эритемных ламп. Образцы, допированные европием, имеют практически одинаковую люминесценцию в широком интервале концентраций допанта (рис. 7а), а максимумы и интенсивность оксигидроксидов, допированных неодимом, сильно меняются при варьировании количества добавленной соли (рис 7б).

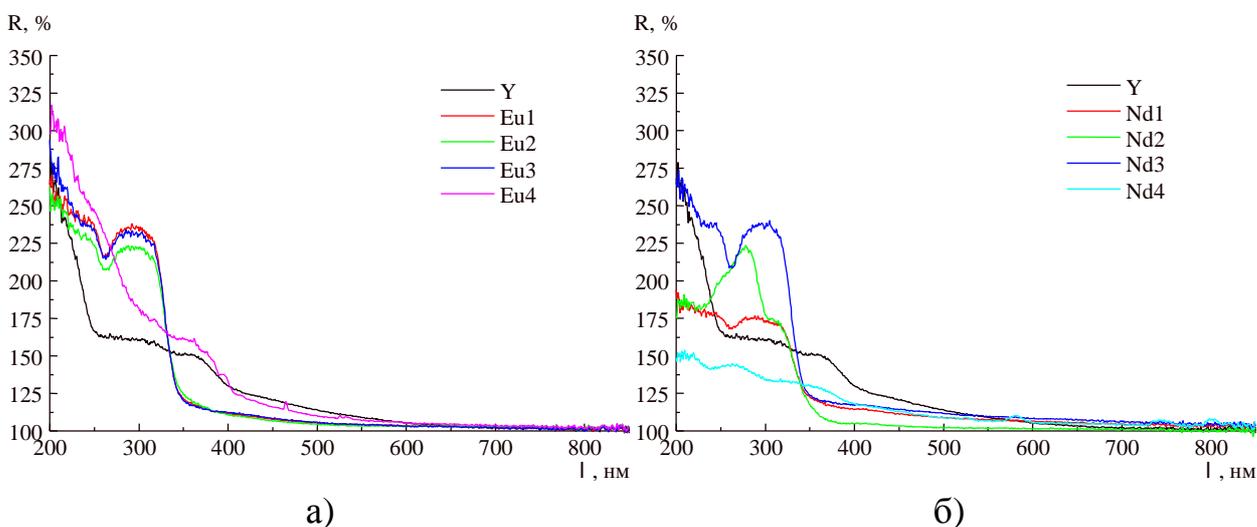


Рисунок 7 – Спектры отражения образцов оксигидроксида иттрия, допированных европием (а) неодимом(б)

Люминесценция для обоих допантов примерно одинаковая, но у образцов, содержащих неодим, часть излучения наблюдается ближе к видимой области, в отличие от оксигидроксидов, допированных европием. Поэтому при визуальном наблюдении люминесценции под ультрафиолетовой лампой образцы, допированные неодимом, выглядят более яркими, чем образцы, допированные европием (рис. 8).

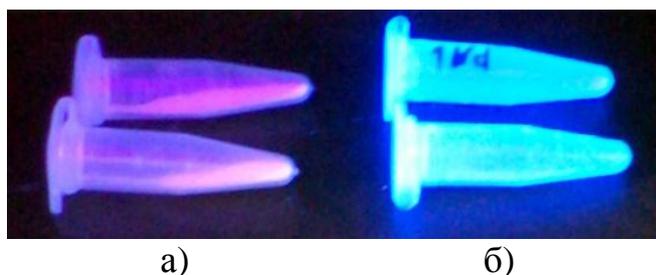


Рисунок 8 – Визуальное наблюдение люминесценции под ультрафиолетовой лампой в образцах, допированных европием (а) и неодимом (б)

Введение 2,97 % мол. допанта (как европия, так и неодима) резко снижает кристалличность образцов. Дальнейшее повышение содержания допанта в случае европия повышает кристалличность, а в случае неодима повышает при добавке 13,8 % мол., затем вновь снижает при добавке 25,2 % об. и далее вновь увеличивает при введении 34,8 % мол.

СЭМ-исследования показали, что образцы, допированные неодимом, в основном образуют крупные агрегаты, а оксигидроксиды, допированные европием – слоистые и мелкодисперсные частицы.

3.3 Фотокаталитические свойства оксигидроксидов иттрия

Оксигидроксиды иттрия, полученные гидролизом нитрата, хлорида и бромида иттрия протестировали в реакции фотокаталитической деструкции метиленового голубого. Наиболее характерные кинетических зависимости, полученные для бромида иттрия, представлены на рис. 9. На врезке в другом масштабе показаны кривые образцов, проявляющих невысокую фотокаталитическую активность. Индекс «ГТ» на рисунке означает гидротермальную обработку; при отсутствии такого индекса – образцы не обработаны.

Все оксигидроксиды, полученные при времени гидролиза 24 ч, проявляют очень слабые фотокаталитические свойства. Фотокаталитическая активность повышается у образцов, подвергнутых гидротермальной обработке, вероятно, за счёт дезагрегации крупных частиц, обнаруженных при электронно-микроскопическом исследовании. Кроме того, такая обработка повышает кристалличность, что способствует стабилизации пар «электрон – дырка» [2, 3]. Наибольшую фотокаталитическую активность имеют образцы, полученные при времени гидролиза 1 ч и рН гидролиза 8 и 9.

Сравнение активности оксигидроксидов иттрия, полученных из различных прекурсоров, в реакции разложения метиленового голубого показывает, что хлориды и бромиды имеют примерно одинаковую фотокаталитическую активность и она примерно на порядок выше, чем у образцов, полученных путём гидролиза нитратов иттрия. Кроме того, измерение ширины запрещённой зоны показало, что у оксигидроксидов, полученных из нитратов, золь-гель методом без гидротермальной обработки это значение лежит в интервале 5,2...5,8 эВ; после гидротермального воздействия снижается до 4,6...4,9 эВ. У образцов, синтезированных из бромидов, соответственно 5,1...5,6 и 3,2...3,4, у оксигидроксидов, полученных гидролизом хлоридов –

4,4...4,8 и 2,4...2,8 эВ. Меньшее значение ширины запрещённой зоны у образцов, полученных из галогенидов иттрия, в сравнении с оксигидроксидами, синтезированными из нитратов иттрия, также повышает их фотокаталитическую активность.

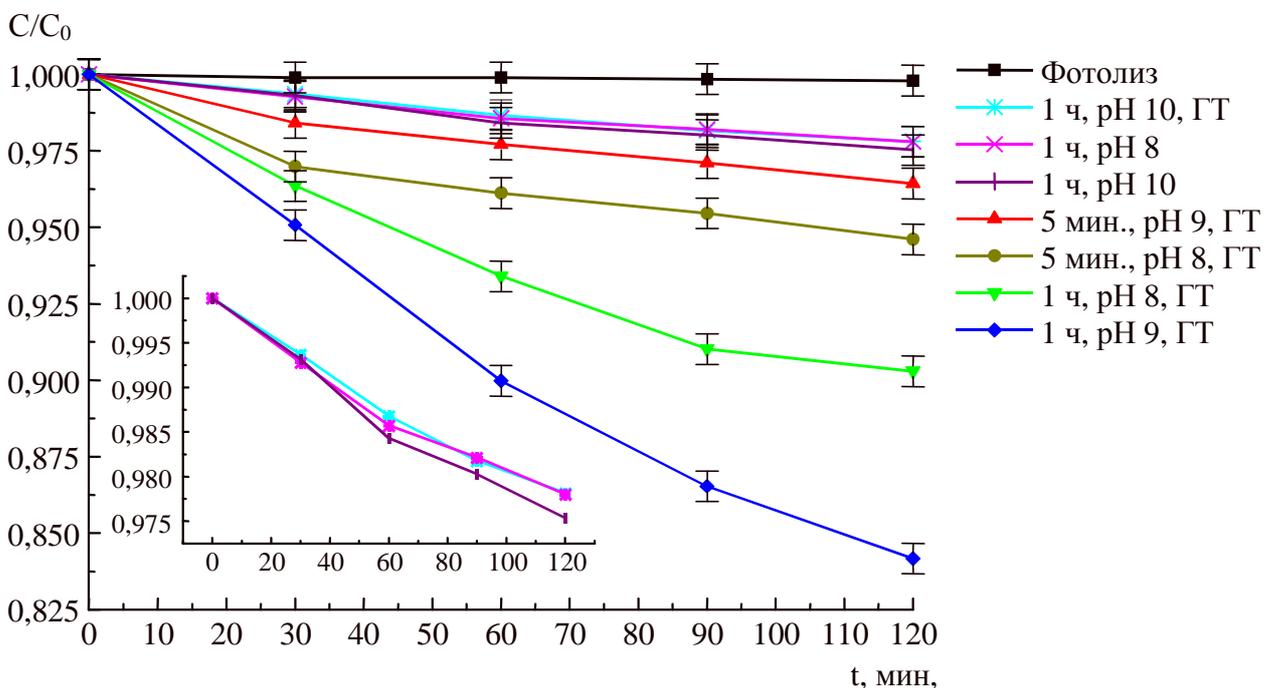


Рисунок 9 – Кинетика фотокаталитического разложения метиленового голубого под действием ультрафиолета на образцах оксигидроксида иттрия, полученного в разных условиях

3.4 Влияние на структурообразование оксигидроксида иттрия гидроксикарбоновых кислот

В работе представлены результаты влияния на структурообразование оксигидроксида иттрия лимонной, янтарной, молочной и яблочной кислот.

Применение лимонной кислоты приводит к формированию пористых сфер, частично соединённых друг с другом (рис. 10а). Диаметр пор варьируется в пределах 0,5–2 мкм, диаметр сфер – 5–10 мкм, толщина стенок составляет около 0,5–1 мкм. При введении в реакцию смесь янтарной кислоты наблюдается формирование крупных палочкообразных частиц с ярковыраженной слоистостью, длиной 100–300 и диаметром 50–70 мкм (рис. 10б). Добавка молочной кислоты приводит к формированию палочкообразных частиц с небольшой дисперсией по размерам, длина которых составляет 1–1,5 мкм, а диаметр – около 100 нм (рис. 10в). Использование яблочной кислоты позволило найти условия образования полых шестигранных трубок длиной около 10 мкм, диаметром около 1 мкм с толщиной стенок около 100 нм (рис. 10г). Данного результата удалось достичь, применив двукратную гидротермальную обработку (по 24 ч) с корректировкой pH до 12 после первой обработки. Для других кислот двукратная обработка на позволила получить воспроизводимую характерную морфологию.

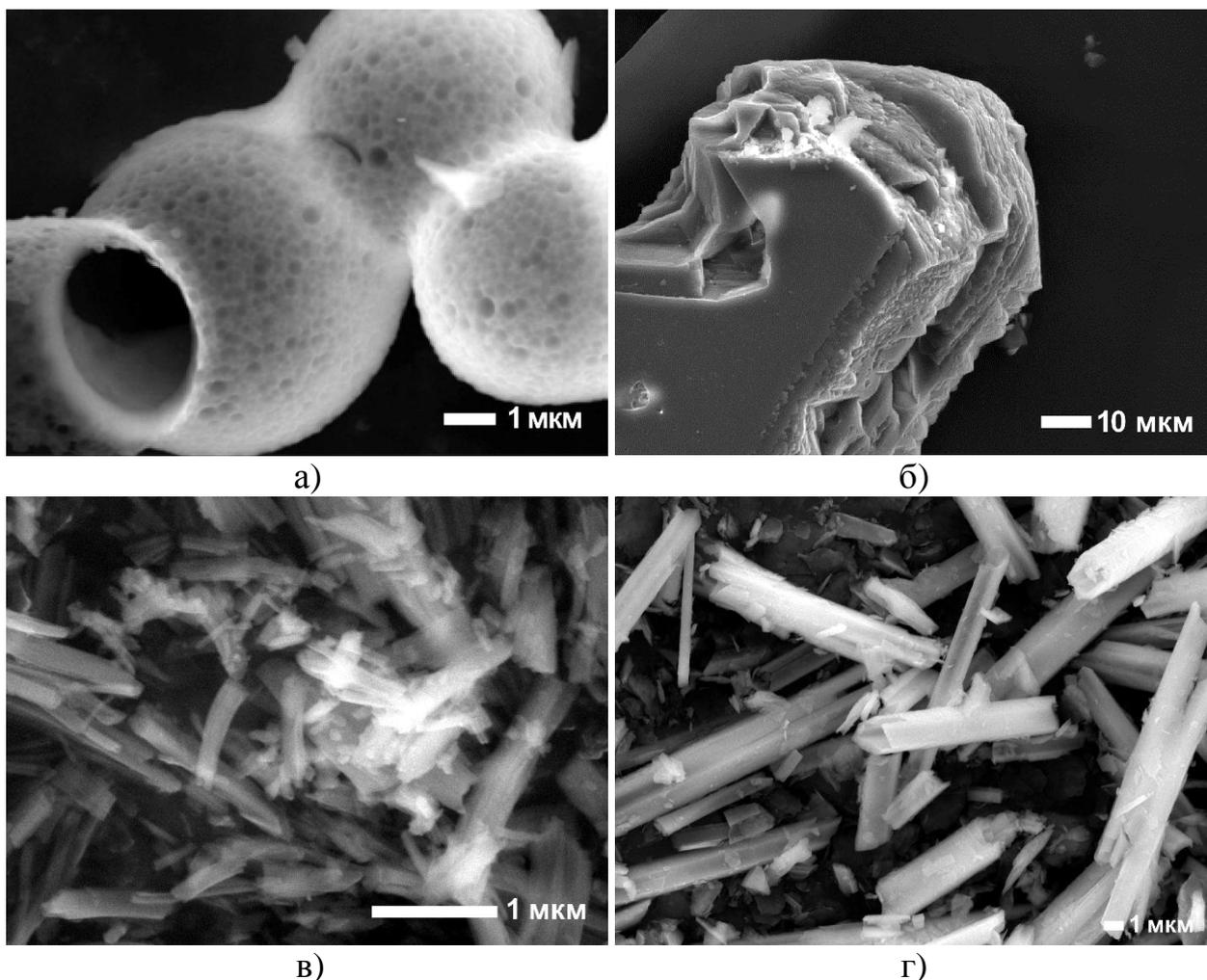


Рисунок 10 – Микрофотографии образцов, полученных из хлорида иттрия в присутствии лимонной (а), янтарной (б), молочной (в) и яблочной (г) кислот

Изучение влияния концентрации вводимой кислоты показало, что частицы с воспроизводимой морфологией и низкой дисперсией по размерам формируются только при использовании яблочной кислоты, вводимой с концентрацией 0,5 М, и при применении двукратной гидротермальной обработки. В этом случае также формируются шестигранные трубки длиной около 8 мкм и диаметром около 3 мкм, но, в отличие от концентрации яблочной кислоты 0,1 М, в данных трубках отверстие отсутствует (рис. 11).

Прокаливание оксигидроксидов, полученных с применением гидроксикарбоновых кислот, приводит к формированию кубического оксида иттрия. Нагрев до 600 °С приводит к полной дегидратации и выгоранию органической части, но в образце сохраняются противоионы исходных солей и карбонаты. Прокаливание при 1000 °С приводит к получению чистого оксида иттрия. При этом наноразмерные частицы разрушаются с образованием осколков неправильной формы, а крупные частицы сохраняют свою морфологию. На рис. 12 приведены примеры прокалённых частиц с сохранённой морфологией.

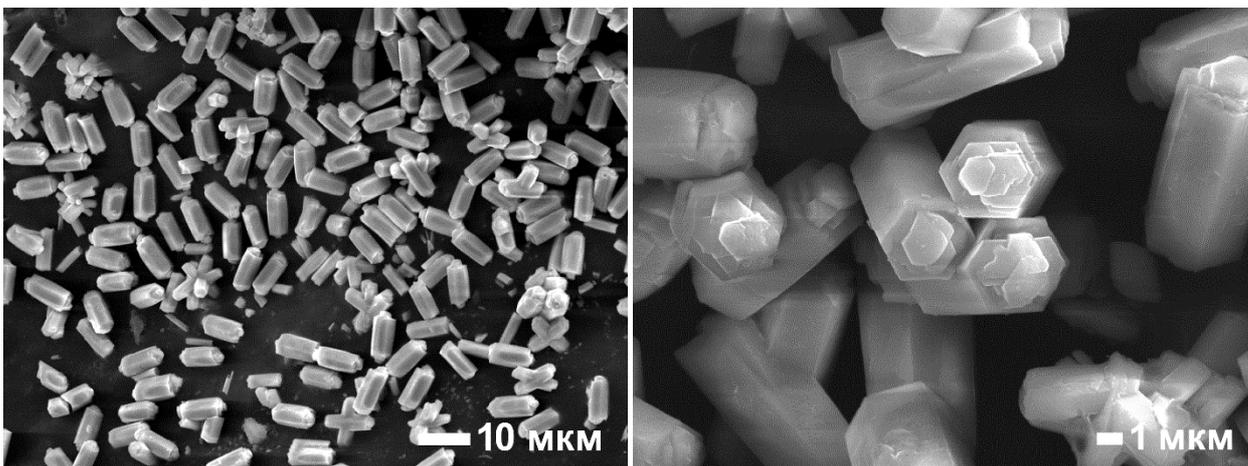


Рисунок 11 – Микрофотографии образца, полученного из хлорида иттрия в присутствии 0,5 М яблочной кислоты (рН 9) с двукратной гидротермальной обработкой

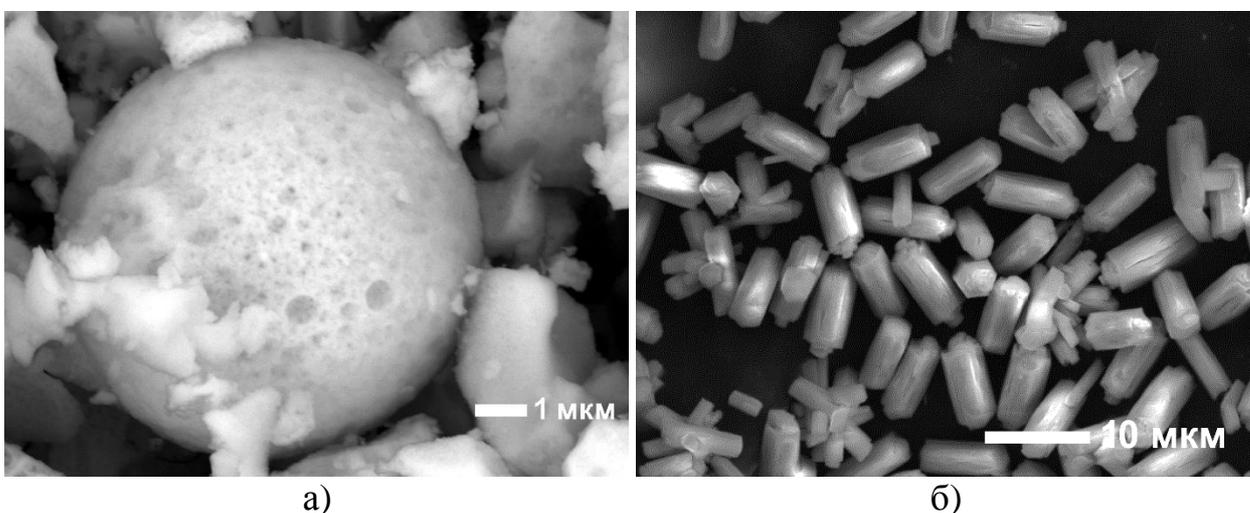


Рисунок 12 – Микрофотографии образцов, полученных с применением лимонной (а) и яблочной (б) кислот после прокаливания при 1000 °С

Рентгенофазовый анализ образцов показал, что из всех исследованных гидроксикарбоновых кислот при однократной гидротермальной обработке наибольшую упорядоченность позволяет получить янтарная кислота. Следует отметить, что на дифрактограммах всех образцов, полученных с гидроксикарбоновыми кислотами, присутствует рефлекс при $10^\circ 2\theta$, вероятно соответствующий наличию слоистой упорядоченности [1]. Следовательно, кислоты не мешают образованию слоистой структуры. Характерно, что прокаливание образцов, синтезированных при помощи изученных гидроксикарбоновых кислот, приводит к снижению их кристалличности вплоть до образования рентгеноаморфных структур. На рис. 13 приведены в качестве примера дифрактограммы образца, полученного в присутствии лимонной кислоты. После прокаливания до 1000 °С рефлекс при 10° исчезает и структура становится рентгеноаморфной. Вероятно, карбоновые кислоты частично располагаются между слоями и при выгорании органической фазы возникают химические связи между соседними слоями и слои фактически исчезают, образуя кристаллические частицы небольших размеров.

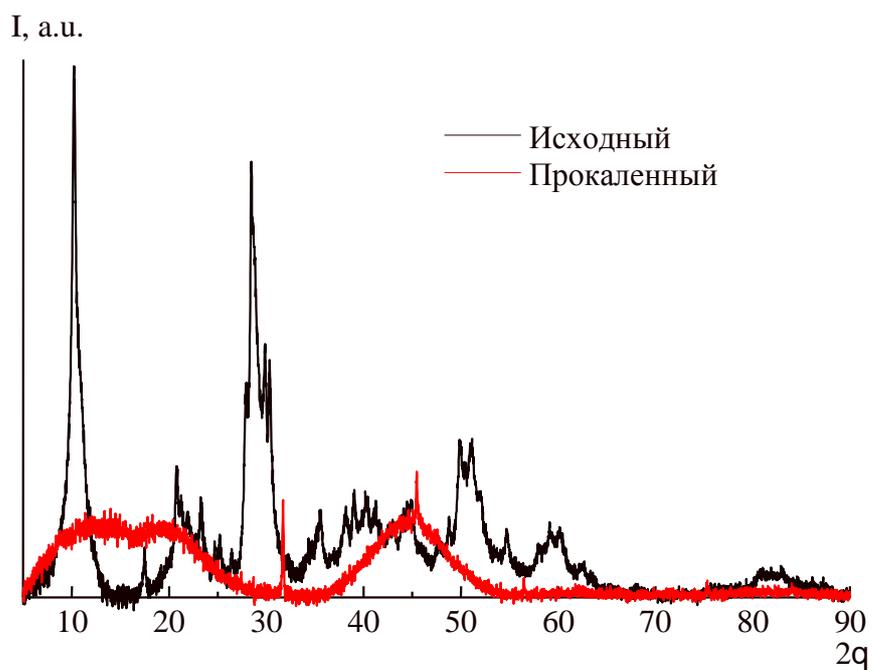


Рисунок 10 – Рентгеновские дифрактограммы оксигидроксида иттрия, полученного в присутствии лимонной кислоты, до и после прокаливания

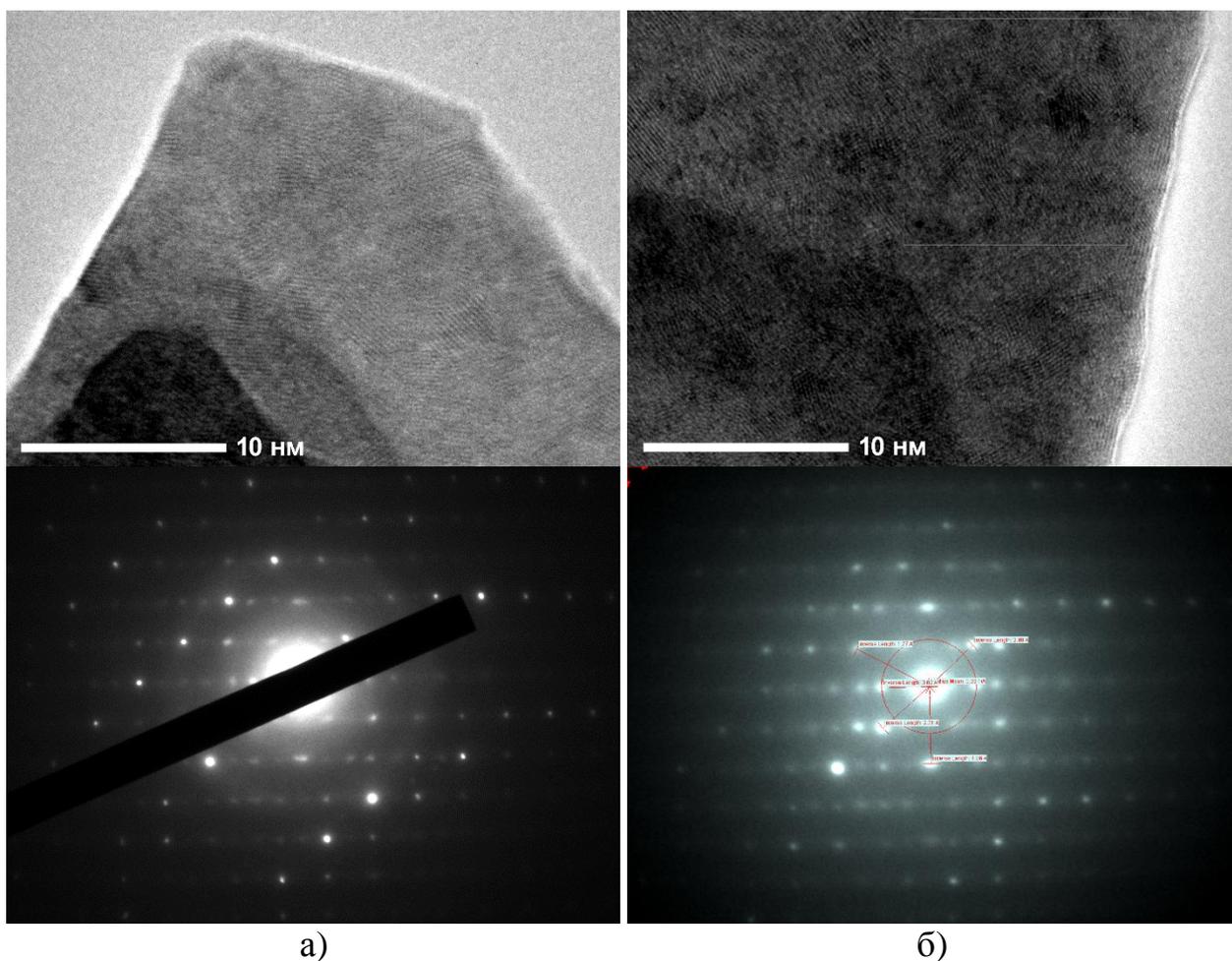


Рисунок 14 – ПЭМ изображения (вверху) и электронная дифракция (внизу) образцов до (а) и после (б) прокаливания

На рис. 14 показаны ПЭМ-изображения наночастиц и электронная дифракция до и после прокаливания. Как видно из рисунка после прокаливания кристаллическая решётка перестраивается, но на микроуровне кристаллическая упорядоченность сохраняется. Кристаллические образования имеют небольшие размеры, около 1 нм, и после прокаливания располагаются неупорядоченно друг относительно друга, что и приводит к рентгеноаморфности образцов.

Таким образом, гидролиз при помощи гидроксида натрия по золь-гель технологии с последующей гидротермальной обработкой хлоридов и бромидов иттрия, а также использование гидроксикарбоновых кислот позволяет найти условия для направленного получения оксигидроксидов, оксидов и гидроксидов иттрия с заданной морфологией и низкой дисперсией частиц по размерам, в ряде случаев сохраняющейся после прокаливания до 1000 °С. Данные образцы могут быть использованы как катализаторы для деструкции трудно-окисляемых органических загрязнений и, при допировании европием и неодимом – как люминофоры.

Заключение

1. Физико-химические исследования показали, что продукты гидролиза нитратов, хлоридов и бромидов иттрия содержат в среднем около 0,3 моль ионов NO_3^- , Cl^- или Br^- в расчёте на 1 моль иттрия, а также некоторое количество карбонат-ионов. Примесные ионы находятся в межслоевом пространстве образцов. Соединения оксигидроксидов иттрия с примесными ионами являются устойчивыми кристаллическими соединениями и после гидротермальной обработки кристалличность образцов возрастает, а содержание примесных ионов повышается в среднем до 0,32...0,36 на 1 атом иттрия, в зависимости от противоиона и от условий получения. Наименьшим разбросом размеров и формы частиц обладают оксигидроксиды, синтезированные из хлоридов иттрия при рН 8...9 и времени гидролиза 1 час. Преимуществом оксигидроксидов иттрия, полученных из нитратов является на 200 °С более низкая температура образования оксида иттрия при прокаливании, в сравнении с образцами, полученными из галогенидов иттрия.

2. При допировании оксигидроксида иттрия европием или неодимом наблюдается равномерное распределение допирующего иона в структуре матрицы оксигидроксида. Европий активней, чем неодим взаимодействует с оксигидроксидом иттрия, что приводит к возрастанию содержания европия в осаждённой фазе по сравнению с его концентрацией в исходном растворе. Образцы, допированные неодимом, в основном образуют крупные агрегаты, а оксигидроксиды, допированные европием – слоистые и мелкодисперсные частицы. Допирование позволяет получить люминофоры, излучающие под действием ультрафиолета при длине волны около 300 нм.

3. Сравнение фотокаталитической активности оксигидроксидов иттрия, полученных из различных прекурсоров, в реакции разложения метиленового голубого показывает, что оксигидроксиды иттрия, полученные из хлоридов и бромидов имеют примерно одинаковую фотокаталитическую активность (по

константе реакции) и она почти на порядок выше, чем у образцов, полученных гидролизом нитрата иттрия. Это различие связано с морфологическими особенностями, наличием у оксигидроксидов, полученных из галогенидов иттрия, кислотных центров на поверхности, а также с различной шириной запрещённой зоны.

4. Щелочной гидролиз солей иттрия по золь-гель технологии с последующей гидротермальной обработкой, с применением гидроксикарбоновых кислот, таких как яблочная, янтарная, молочная и лимонная, позволяет найти условия для направленного получения кристаллических оксигидроксидов иттрия с заданной морфологией, сохраняющейся при прокаливании до оксида иттрия, в виде полых сфер, наностержней, полых и сплошных трубок с шестигранным сечением, имеющих низкую дисперсию частиц по размерам.

Список использованных источников

1. Xi, Y. Intercalation of ethylene glycol into yttrium hydroxide layered materials / Y. Xi, R.J. Davis // *Inorg. Chem.* – 2010. – V. 49, N 8. – P. 3888–3895.
2. Ahmed, S. Advances in heterogeneous photocatalytic degradation of phenols and dyes in wastewater: a review / S. Ahmed, M. Rasul, W. Martens, R. Brown, et al. // *Water, Air, & Soil Pollution.* – 2011. – V. 215. – P. 3–29.
3. Sakthivel, S. Visible light activity and photoelectrochemical properties of nitrogen doped TiO₂ / S. Sakthivel, M. Janczarek, H. Kisch // *J. Physical Chemistry B.* – 2004. – V. 108. – P. 19384–19387.

По результатам работы имеются следующие публикации:

В журналах, входящих в Перечень ВАК:

1. Буланова, А.В. Каталитические свойства продуктов гидролиза бромида иттрия / А.В. Буланова, В.В. Авдин, М.С. Головин, О.А. Задорина // *Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Химия*, 2021. – Т. 13. – № 3. – С. 103–113. (авторская доля 6 с./11 с.)
2. Буланова, А.В. Влияние концентрации допанта (Eu/Nd) на физико-химические свойства оксигидроксида иттрия / А.В. Буланова, В.В. Авдин, В.В. Полозова, Л.А. Сидоренкова, К.А. Безбородов, А.В. Уржумова, М.С. Головин, А.И. Зорина // *Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Химия*, 2020. – Т. 12. – № 2. – С. 85–93. (авторская доля 4 с./9 с.)
3. Буланова, А.В. 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 // *Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Химия*, 2018. – Т. 10. – № 3. – С. 46–50. (авторская доля 2 с./5 с.)
4. Безбородов, К.А. Физико-химический анализ продуктов гидролиза нитрата иттрия, полученных золь-гель методом / К.А. Безбородов, Е.В. Петрова, А.В. Фролова // *Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Химия*, 2016. – Т. 8. – № 1. – С. 66–69. (авторская доля 2 с./4 с.)

5. 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 Южно-Уральского государственного университета. Серия: Химия, 2015. – Т.7. – №1. – С. 51-54. (авторская доля 1 с./4 с.)

Прочие публикации:

6. **Bulanova A.** Analysis of the products of hydrolysis yttrium chloride obtained at different pH values / **Bulanova A.**, Golovin M., Shinshalieva M. // Book of abstract International Sol-Gel Conference St Petersburg, Russia, August 25–30, 2019, P. 169. (авторская доля 0,5 с. / 1 с.)

7. Polozova V.V. Effect of organic acid concentration on yttrium oxide structure formation / Polozova V.V., **Bulanova A.V.**, Avdin V.V., Polozov M.A. // Mendeleev 2019 Book of abstracts XI International Conference on Chemistry for Young Scientists, 2019, P. 115. (авторская доля 0,5 с. / 1 с.)

8. Юдина Е.П. Изучение роли темплатов в процессе синтеза оксидных материалов на основе хлорида иттрия / Юдина Е.П., **Фролова А.В.**, Анненкова И.П. // Доклады IX Всероссийской конференции «Керамика и композиционные материалы» 23–26 мая 2016 г., г. Сыктывкар, С. 223–225. (авторская доля 1 с. / 3 с.)

9. **Фролова А.В.** Особенности синтеза наноструктурированного оксида иттрия гидролизом нитрата и сульфата иттрия / **Фролова А.В.**, Трунова В.В. // Доклады IX Всероссийской конференции «Керамика и композиционные материалы», 23–26 мая 2016 г., г. Сыктывкар, С. 432–434. (авторская доля 2 с. / 3 с.)