

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«ЮЖНО-УРАЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
(НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)»

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»

Диссертация

на соискание учёной степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель:  
доктор химических наук, доцент  
Авдин Вячеслав Викторович

Челябинск – 2021

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	11
1.1 Общие сведения о кислородосодержащих соединениях иттрия .....	11
1.2 Синтез оксигидроксидов иттрия.....	13
1.2.1 Гидролитический золь-гель метод .....	14
1.2.2 Гидротермальный метод.....	16
1.2.3 Темплатный синтез оксигидроксидов иттрия .....	18
1.3 Синтез допированных оксигидроксидов иттрия .....	22
1.3 Физико-химические характеристики оксигидроксидов иттрия.....	25
1.3.2 Исследование термического поведения оксидов и оксигидроксидов иттрия .....	28
1.3.3 Морфологические свойства оксида и оксигидроксида иттрия .....	31
1.3.4 Методы спектральных исследований оксидов и оксигидроксидов иттрия. ....	34
1.4 Фотокаталитические и каталитические свойства оксидов и оксигидроксидов иттрия.....	38
1.5 Перспективы и области применения материалов на основе оксидов и оксигидроксидов иттрия.....	42
ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ .....	47
2.1 Используемые в работе реактивы.....	47
2.2 Методы синтеза образцов.....	48
2.2.1 Синтез оксигидроксидов иттрия из различных солей иттрия золь-гель методом и золь-гель методом с гидротермальным окончанием.....	48
2.2.2 Синтез оксигидроксидов иттрия, допированных солями неодима и европия. ....	49
2.2.3 Золь-гель синтез с гидротермальным окончанием оксигидроксидов иттрия в присутствии гидроксикарбоновых кислот.....	50
2.3 Термоаналитические исследования оксигидроксидов иттрия .....	51
2.4 Порошковый рентгенофазовый анализ.....	52
2.5 Изучение характеристик оксигидроксидов иттрия методом спектроскопии в ультрафиолетовом и видимом диапазоне .....	53
2.6 Изучение морфологии и элементного состава поверхности оксигидроксидов иттрия методом электронной микроскопии .....	53

2.7 Определение фотокаталитической активности оксигидроксидов иттрия .....	54
ГЛАВА 3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ .....	56
3.1 Исследование продуктов гидролиза нитратов, бромидов и хлоридов иттрия .....	56
3.1.1 Термическое поведение оксигидроксидов иттрия.....	56
3.1.2 Рентгенофазовый анализ оксигидроксидов иттрия .....	67
3.1.3 Электронно-микроскопическое исследование образцов .....	71
3.2 Физико-химические свойства оксигидроксида иттрия, допированного европием или неодимом .....	75
3.3 Фотокаталитические свойства оксигидроксидов иттрия.....	85
3.4 Влияние на структурообразование оксигидроксида иттрия гидроксикарбоновых кислот .....	88
3.4.1 Влияние на структурообразование оксигидроксида иттрия лимонной кислоты .....	89
3.4.2 Влияние на структурообразование оксигидроксида иттрия янтарной и молочной кислот .....	91
3.4.3 Влияние на структурообразование оксигидроксида иттрия яблочной кислоты .....	92
3.4.3 Рентгенофазовый анализ оксигидроксида иттрия, полученного в присутствии гидроксикарбоновых кислот.....	97
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	101
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ .....	103

## ВВЕДЕНИЕ

Соединения иттрия широко используются при получении керамики, как добавки к катализаторам для нейтрализации автомобильных выхлопных газов и для переработки углеводородов [1], как катализаторы в реакциях получения бензатиозола [2],  $\beta$ -аминокарбонильных соединений [3], в реакции полимеризации лактона [4], для получения биоразлагаемых полимеров, разложения трудноокисляемых органических соединений [5]. Большую область применения соединений иттрия представляют собой люминофоры [6–10]. В литературе представлены результаты исследований, в которых показано, что люминофоры с наноразмерными частицами могут проявлять более высокую люминесцентную эффективность, улучшать разрешение изображений при освещении и отображении [11, 12]. Оксиды и гидроксиды иттрия используются как в чистом виде, и допированные другими редкоземельными элементами (РЗЭ), а также в качестве добавки к композитным материалам. В последнее время широкое распространение получили твёрдые растворы на основе диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия (yttria stabilized zirconia, YSZ). Эти материалы обладают уникальным сочетанием свойств – высокими термической стабильностью и химической устойчивостью, а также высокими значениями проводимости ионов кислорода. Последнее делает их перспективными материалами для датчиков работы топливных двигателей, котельных, печах в чёрной и цветной металлургии и других производствах, использующих потоки кислорода. Для повышения качества YSZ-матриц исследователи работают в направлении снижения агрегации зёрен, придания им определённой морфологии [13–45]. Одним из важнейших допированных соединений является оксид  $Y_2O_3 : Eu_2O_3$ , который находит применение в различных технических устройствах, таких как плазменные панели или люминесцентные лампы [46]. В целом РЗЭ находят всё большее применение в современной технике. При этом РЗЭ являются невозобновляемым ресурсом. В 2010 и 2014 годах Европейский Союз объявил, что РЗЭ имеют самый высокий риск поставок для общества

[47], что требует от современного общества более рационального их использования. Одним из способов рационального использования РЗЭ является подбор концентраций РЗЭ в материалах и оптимизация методов их получения.

Основные усилия исследователей направлены на то, чтобы уменьшить количество примесей, но некоторые примеси могут оказывать положительное влияние на свойства получаемых материалов. К таким примесям относятся допанты в виде катионов европия, неодима и др., а также ионы, формирующие на поверхности оксигидроксида различные функциональные группы. В литературе описано большое количество методов получения допированного оксида иттрия в порошковых образцах с особыми характеристиками: твердофазные реакции разложения [48], гомогенное осаждение [49], гидротермальная обработка [50–53], золь-гель метод Печини [54, 55], методом электроспиннинга [56].

Гидроксид иттрия часто используется в качестве основы для получения кристаллического оксида иттрия с заданной структурой [57]. Гидроксид иттрия практически невозможно получить в чистом виде из солей иттрия путём их гидролиза из-за тенденции к образованию слоистой структуры [58]. При формировании из золя слои имеют толщину около 5 нм, после гелирования слоистые частицы образуют агрегаты толщиной около 40 нм [59]. В таких структурах примеси встраиваются между слоями и не удаляются при отмывке водой. Даже при использовании ультразвуковой обработки и гидротермального воздействия гидроксиды и оксигидроксиды иттрия включают в свой состав ионы исходных солей [60]. Образовавшийся осадок может включать в свою структуру и другие ионы, например, карбонат-ионы [61]. Таким образом, продукты гидролиза неорганических солей РЗЭ представляют собой соответствующие оксигидроксиды, содержащие включения в виде ионов исходных солей и гидrolитических агентов. Однако золь-гель технология позволяет направленно формировать наноматериалы с определённой дисперсностью и

морфологией, поэтому исследователи продолжают изучать влияние на свойства оксигидроксидов иттрия различных синтетических процедур и условий их реализации.

### **Актуальность работы**

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 рН синтеза, время введение 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 оксигидроксидов иттрия, полученных золь-гель и гидротермальными методами, для синтеза материалов с заданной морфологией и минимальной дисперсией характеристик.

### **Задачи работы:**

1. Определить закономерности структурообразования оксигидроксидов 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 оксигидроксидов иттрия, полученных при варьировании параметров синтеза.

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

4. Определить влияние на структурообразование оксигидроксидов иттрия гидроксикарбоновых кислот и найти условия для направленного получения оксигидроксидов, 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 термолиза, 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, 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 после прокаливании 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 как с использованием, так и 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.

**Личный 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.

### **Публикации**

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

**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.** За сотрудничество и помощь при проведении экспериментов и анализе их результатов автор выражает благодарность к.х.н. И.В. Кривцову, к.х.н. Е.П. Юдиной, к.х.н. Р.С. Морозову.

## ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### 1.1 Общие сведения о кислородосодержащих соединениях иттрия

Иттрий – химический элемент с атомным номером 39. Представляет собой светло-серый металл с молярной массой 88,9 г/моль, плотностью 4,47 г/см<sup>3</sup> и температурой плавления 1528 °С. Содержание иттрия в земной коре составляет  $2,8 \cdot 10^{-3}$  %, он входит в состав многих минералов редкоземельных элементов. Благодаря высокой пластичности, иттрий поддается обработке давлением как в холодном, так и в горячем состояниях. Он используется как добавка при производстве легированной стали, модифицированного чугуна и других типов сплавов [1].

Оксид и гидроксид иттрия находят широкое применение благодаря особым свойствам, таким как:

- высокая температура плавления: 2410 °С;
- хорошая химическая стабильность к щелочам;
- высокий показатель преломления:  $> 1,9$ ;
- высокая прочность диэлектрика:  $> 3$  МВ/см.

Гидроксид иттрия используется как буферный слой для высокотемпературных сверхпроводников, в изготовлении высокопроизводительных люминесцентных устройств, магнитов и других функциональных материалов. Кроме того, данное вещество может служить в качестве прекурсора для производства керамики, люминофоров, иттрий-алюминиевых гранат, оксида иттрия и других промышленно важных продуктов [1].

Оксид иттрия, в свою очередь, является высокотемпературным керамическим материалом, обладающим рядом ценных свойств. Использование его в производстве оптической керамики позволяет

интенсифицировать процесс горячего прессования и получить плотную керамику при более низких температурах.

Наибольшая доля потребляемого оксида иттрия приходится на производство таких люминофоров, которые могут излучать оттенки красного цвета на электронно-лучевых дисплеях (например, телевизионные экраны). Постепенно увеличивается область других применений. Оксид иттрия также используется в лазерах высокой мощности, в энергосберегающих светодиодах белого цвета, для увеличения прочности и долговечности алюминиевых и магниевых сплавов, в специализированных типах стекла и оптических линз, в различных электрических и газовых сенсорах, в высококачественной керамике, в декоративных фианитах, а также в противораковых препаратах [62].

Иттрий содержится практически во всех редкоземельных минералах, а также в некоторых урановых рудах, но в природе никогда не встречается как свободный элемент. Примерно 31 ppm земной коры включает иттрий, что делает его 28-м элементом по частоте нахождения. Для сравнения: серебро встречается в 400 раз реже. Иттрий находится в почве в концентрации между 10 и 150 ppm, а в морской воде – в концентрации около 9 ppm. Экземпляры лунного грунта, привезённые в рамках программы Аполлон, также имеют различную степень содержания иттрия.

Иттрий не имеет выраженной биологической роли, хотя встречается во всех организмах, концентрируясь в печени, почках, селезенке, лёгких и костях человека. Нормой является содержание иттрия в размере 0,5 мг в организме человека, а женское молоко содержит 4 ppm иттрия. Иттрий содержится в съедобных растениях в концентрации 20–100 ppm. Больше всего его содержится в капусте. Самые высокие из известных концентраций иттрия содержат семена растений – до 700 ppm [62].

## 1.2 Синтез оксигидроксидов иттрия

Применение оксидов редкоземельных металлов и иттрия для получения керамики, обладающей высокой химической стойкостью, имеющей низкий коэффициент теплового расширения и высокую прозрачность в инфракрасном диапазоне длин волн, способствует глубокому изучению методов получения и свойств материалов на основе этих элементов. Наиболее широкий интерес вызывают кислородсодержащие производные солей иттрия. На их основе получают нанодисперсные порошки оксида иттрия с определённой морфологией, применяемые для получения материалов с люминисцентными свойствами [63, 64], керамики используемой в ИК-диапазоне, материалов со сверхпроводимостью, тонких плёнок для стёкол с сенсорными свойствами [65]. Различные производные иттрия используют как носители  $^{90}\text{Y}$  для лекарственных препаратов при лечении карциномы и меланомы [66].

Изучение литературы показало, что в процессе гидролиза солей иттрия как золь-гель методом [67], так и при гидротермальном синтезе формируются продукты с различным составом и морфологией [68]. Попытки получения гидроксида иттрия, как основы для получения оксида иттрия, в водных растворах из различных солей в мягких условиях приводят к образованию гидроксо солей содержащих ионы выбранных прекурсоров, что объясняется неполнотой гидролиза данных солей. Возможность получения чистого гидроксида иттрия в водных растворах из солей представляется возможным только в жёстких условиях синтеза при использовании сильно концентрированных щелочных растворов (10н. NaOH) и при достижении высоких значений pH гидролиза (12–14) [69]. Также в литературе изложены методы получения гидроксида иттрия с применением поверхностно- активных веществ, таких как полиэтиленгликоль. В ходе гидротермального синтеза при использовании в виде прекурсоров нитрата [70] и хлорида [71] иттрия с введением ПЭГ получен гидроксид иттрия в виде нанотрубок.

В последнее время вызывает интерес использование солей иттрия и их гидроксо-производных в качестве катализаторов при получении различных органических соединений. В литературе предложены синтезы с использованием хлорида иттрия в виде катализатора для получения бензотиозолов [2], дигидропиридинов [72, 73] и бензомедозолов [74]. Во всех изложенных случаях проведён гомогенный катализ в неводных средах. В литературе нет данных по использованию кислородсодержащих производных солей иттрия с развитой поверхностью для гетерогенного катализа, что представляет интерес для научных изысканий.

### 1.2.1 Гидролитический золь-гель метод

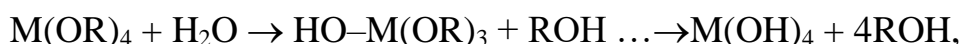
Главная особенность золь-гель метода – это формирование коллоидных растворов в результате конденсации растворённых молекул прекурсоров. И в дальнейшем объединении коллоидных частиц на стадии гелирования в полимерные цепи посредством химических связей между активными поверхностными группами. Стадии обоих процессов контролируются процессом конденсации, которая включает на первой стадии гидролиз гидратированных ионов или молекул алкоксидов металлов. На второй стадии происходят реакции оляции и оксоляции между гидроксо-группами металлов [75]. Впоследствии, в результате сушки, происходит удаление растворителя и образование пористых твердых тел (ксеро- и аэрогелей) (рисунок 1.1).



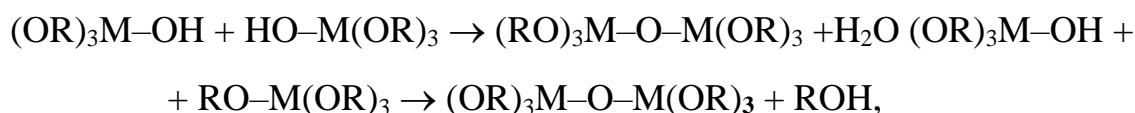
Рисунок 1.1 – Схема синтеза твердых материалов золь-гель методом

В золь-гель методе могут быть использованы различные неорганические и органические прекурсоры (соль металла или металлоорганическая молекула), которые подвергаются различным реакциям, приводящим к образованию трёхмерной молекулярной сетки. Типичным примером являются реакции гидролиза и конденсации алкоголятов металлов с образованием более крупных молекул оксидов металлов:

Гидролиз:



Конденсация:



где M представляет собой металл, а R – алкильную группу. Исчерпывающий обзор синтеза металлоксидных материалов по золь-гель технологии можно найти в монографии Бринкера и Шерера [76].

Для синтеза оксигидроксидов иттрия наиболее часто исследователи используют нитрат иттрия в качестве прекурсора, реже применяют хлорид,

бромид и сульфат иттрия. Наиболее широко изучены оксидгидроксиды, полученные щелочным гидролизом нитрата иттрия [77].

Существенное влияние на продукты гидролиза солей иттрия и РЗЭ оказывают тип прекурсора, условия гидролиза – такие как рН, тип гидролитического агента, время введения гидролитического агента [78]. Наиболее существенное влияние оказывает конечное значение рН при гидролизе. Варьирование рН может приводить как к формированию чистого гидроксида иттрия, так и к формированию полимерных гидролитических комплексов, которые преобладают при значениях рН выше 7,0, тогда как при более низких значениях рН образуется только частицы, содержащие ион  $Y(OH)_2^+$  и соответствующие противоионы [69].

### 1.2.2 Гидротермальный метод

Гидротермальный (в общем случае – сольвотермальный) синтез может являться как самостоятельным методом получения металлоксидных материалов, так и быть несложным дополнительным шагом для завершения золь-гель синтеза. В результате гидротермальной обработки образуются кристаллические и термически стабильные оксидные материалы. При этом гидротермально обработанные материалы зачастую не требуют дополнительной термической обработки, в отличие от для традиционного золь-гель процесса [79,80]. Температура гидротермальной обработки составляет 180–200 °С, термическая обработка ксерогелей, полученных золь-гель методом, составляет несколько сот градусов Цельсия.

Гидротермальный синтез в последнее время широко используется для производства высокодисперсных материалов. Прежде всего, такой метод предлагает средства контроля фазового состава и микроморфологии продуктов путём изменения параметров синтеза (температуры, давления, продолжительности, концентрации раствора, рН и др.). Гидротермальный синтез открывает новые возможности целенаправленного воздействия на



характер физико-химических процессов, протекающих в системе, за счёт дополнительных внешних воздействий [60, 81].

Гидротермальный синтез проводится в специальных автоклавах (рисунок 1.2), способных выдерживать высокие давления и температуры. Время эксперимента в гидротермальном синтезе сокращается примерно на 2 порядка в сравнении с сушкой образцов при температурах, близких к комнатным, что делает данный метод более экономичным. При использовании данного метода возможен контроль над размерами кристаллов, морфологией, степенью агломерированности различных оксидов с помощью тщательного контроля соотношения исходных прекурсоров, pH, продолжительности обработки и температуры. Также можно добиться узкого распределения размеров частиц и их пор по размерам, высокой чистоты фазового состава. Всё это делает гидротермальный синтез при относительно невысоких температурах очень ценным для получения различных фотокатализаторов, катализаторов, керамики, глин, цеолитов и др. материалов [82].



Рисунок 1.2 – Автоклавы, используемые в сольвотермальном синтезе

Гидротермальный синтез – один из наиболее успешных методов получения оксидов и оксигидроксидов иттрия с желаемым размером и формой. При этом структурирующее влияние возможно не только на аморфные гели, полученные золь-гель синтезом, но и на кристаллиты чистых оксида и оксигидроксида иттрия, синтезированных термическим разложением солей и другими способами [83].

Гидротермальный метод широко используется для получения наночастиц различной формы, таких как нанотрубки, наносферы, нанопластины и т. д. Хорошо развиты методы получения микроматериалов с наноразмерными участками. На рисунке 1.3 показаны образцы микротрубок с толщиной стенок менее 100 нм [83].

Анализ литературных источников показывает, что гидротермальный синтез является наиболее эффективным при получении высококристаллических оксигидроксидов иттрия с заданными морфологическими особенностями. Данные материалы обладают хорошей фотокаталитической активностью [84], применяются в качестве добавок и стабилизаторов для оптической керамики.

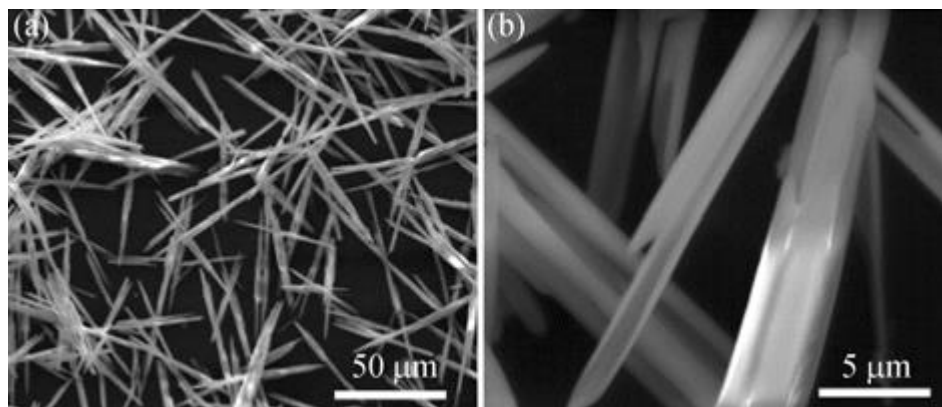


Рисунок 1.3 – СЭМ-изображения микротрубок  $Y(OH)_3$ , полученных гидротермальным методом

### 1.2.3 Темплатный синтез оксигидроксидов иттрия

Одним из способов получения материалов с порами заданного размера и формы является темплатный синтез. Наиболее часто под темплатным или

матричным синтезом понимают полимеризацию или поликонденсацию металлоксидных и/или органических материалов, при которой строение образующегося полимера и/или кинетика процесса полимеризации определяется другими макромолекулами (матрицами), находящимися в непосредственном контакте с одним или несколькими молекулами мономеров и растущими цепями. Одним из наиболее ярких примеров темплатного или матричного синтеза является получение белковых молекул, матрицами для которых служат нуклеиновые кислоты. Кроме того, матричный синтез используется для получения новых комплексных соединений и полимер-полимерных композитов.

В более широком смысле слова темплатным синтезом называют процессы, происходящие при влиянии тех или иных факторов пространственного ограничения, которые позволяют управлять структурой образующейся фазы, которая задается с помощью своеобразного шаблона – темплата. С использованием такого подхода можно, например, получить нанокompозит, который содержит наночастицы определенной формы и размера. Это возможно при использовании пористых оксидных или полимерных матриц с упорядоченным расположением пор определённого размера и геометрической формы. При этом пористая матрица является темплатом, который задаёт не только форму и размеры наночастиц, но и их пространственное расположение.

Темплатный синтез является одним из самых успешных методов золь-гель технологии. Он позволяет синтезировать нанокompозиционные материалы, которые отвечают нижеизложенным требованиям:

- кристаллиты и кристаллы имеют определенный размер и форму;
- поры имеют узкое распределение по размерам в необходимом диапазоне;
- на молекулярном уровне формируется специфическая структура нанокompозита (пример – материал, имеющий анизотропную организацию на мезо- и макроуровне 10–1000 нм).

Темплат или шаблон является центром, вокруг которого организуются основные структурные единицы матрицы, и формируется каркас. В качестве темплата могут быть использованы мицеллы, образованные органическими молекулами поверхностно-активных веществ (ПАВ) в растворах. При удалении темплата образуется полость, совпадающая по размеру и форме с органической мицеллой.

Применение темплатов получило широкое распространение в исследованиях, направленных на синтез наноразмерных структур. Распространёнными темплатами являются органические гидроксикарбоновые кислоты. В работе [85] исследовали влияние лимонной кислоты на формирование нанокристаллических структур YSZ. Установлено, что размер получаемых частиц зависит от количества темплата в растворе: размер кристаллов сначала возрастает с увеличением содержания лимонной кислоты, а затем уменьшается при дальнейшем ее добавлении. Кроме того, увеличение содержания данного темплата способствует подавлению экзотермического эффекта реакции, что отражено на представленных в работе результатах термического анализа образцов.

Результаты исследования сорбционных свойств оксигидроксидов иттрия, полученных при разных концентрациях ПАВ, представлены в работе [86]. Их анализ показывает, что с ростом pH синтеза и повышением концентрации ПАВ, в качестве которого использовали широко распространённый неионогенный смачиватель ОП-10 (октилфениловый эфир декаэтиленгликоля), наблюдается монотонный рост сорбируемости ионов иттрия. Термообработка образцов при температуре 430 °С, соответствующей полному «выгоранию» ПАВ, способствуют значительному росту сорбционных свойств. Наибольшее увеличение сорбируемости ионов иттрия на термообработанных гелях наблюдается при низких концентрациях сорбата.

В работе [87] также показана возможность структурирования оксидов в условиях гидротермального синтеза в присутствии темплатов (органических кислот).

Наиболее часто исследователями применяется лимонная кислота в качестве прекурсора в темплатном синтезе для получения оксигидроксидов с заданной морфологией [85, 90]. Так при применении лимонной кислоты в работе [90] показано получение цветочнообразных продуктов (рисунок 1.4).

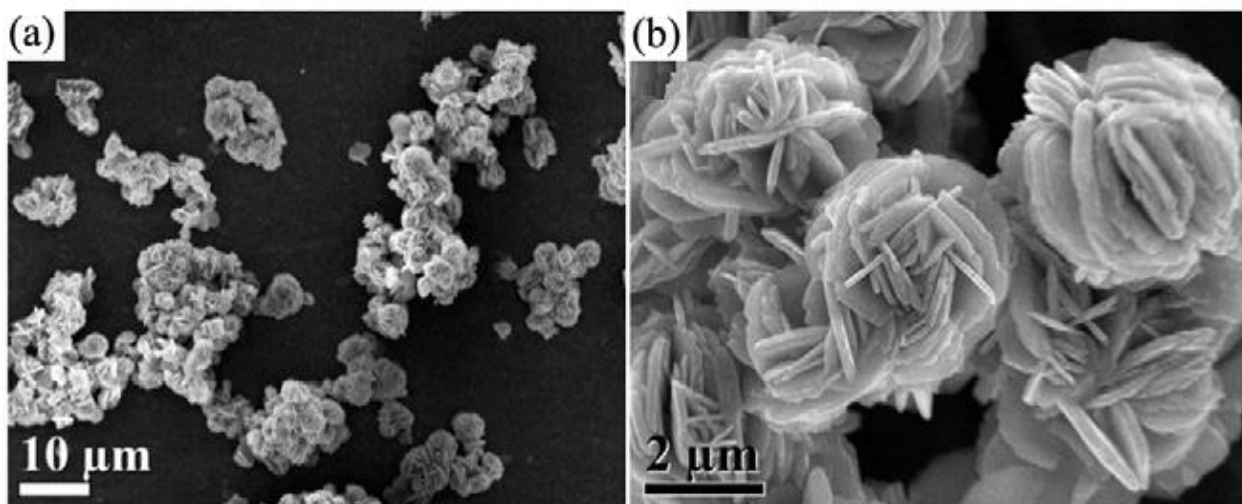


Рисунок 1.4 – СЭМ-изображения образцов полученных в присутствии лимонной кислоты [90]

Влияние лимонной кислоты на синтез нанокристаллических структур также изучено в работе [84]. Установлено, что размер получаемых частиц зависит от количества темплата в растворе: размер кристаллов сначала возрастает с увеличением содержания лимонной кислоты, а затем уменьшается при дальнейшем её добавлении. Кроме того, увеличение содержания данного темплата способствует подавлению экзотермического эффекта реакции, что отражено на представленных в работе термоаналитических кривых, записанных для образцов.

Применение темплатов и структуронаправляющих агентов существенно влияет на морфологию продуктов гидролиза солей иттрия и их свойства.

Таким образом, применение темплатов в виде различных ПАВ, гидроксикарбоновых кислот и комплексообразователей как при гидротермальном, так и при золь-гель методе синтеза нанокристаллических структур находит всё более широкое применение.

### 1.3 Синтез допированных оксигидроксидов иттрия

Люминофоры, легированные редкоземельными элементами (РЗЭ), привлекают всё больше и больше внимания из-за их широкого применения в светодиодах, дисплеях, биомедицине. Более того, по сравнению с объёмными люминофорами, нанолюминофоры показали некоторые новые характеристики в результате размерного эффекта и модуляции электронных состояний наноразмерных материалов в зависимости от размера кристаллов [56].

Одним из перспективных и массово исследуемых классов люминофоров (кристаллофосфоров) являются люминесцентные материалы на основе оксида иттрия, активированные различными атомами РЗЭ [73, 91, 92]. Существенной проблемой при получении данных продуктов 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 [57, 58, 67], но вопросы управления структурообразованием продуктов гидролиза солей иттрия, влияния противоиона исходной соли на состав и свойства этих продуктов остаются малоизученными.

В литературе описаны различные методы получения материалов с люминесцентными свойствами на основе оксида иттрия. Это и получение аэрогелей, обладающих не только люминесцентными свойствами, но и проявляющих фотокаталитические свойства [93]. Получение материалов методом гидротермального синтеза из различных прекурсоров [94–99]. Получение люминофоров золь-гель методом [100] в ходе которого формируется прозрачная керамика с люминесцентными свойствами (рисунок 1.5).



Рисунок 1.5 – Стеклокерамическая пластина силиката иттрия, допированная эрбием [67]

В работе [101] представлен твёрдофазный синтез оксигидроксидных материалов. В результате данного подхода получены наноструктурированные люминофоры на основе  $Y_2O_3$ ,  $CaCO_3$  и  $Eu_2O_3$ . В работе компоненты смешивали и подвергали кратковременной механоактивации в планетарной мельнице, а затем – термообработке в печи в воздушной среде (900–1400 °C). В ходе синтеза были получены наноструктурированные порошки с частицами сферической формы и размерами кристаллитов, не превышающих 100 нм.

Свойства люминофоров существенно зависят от метода и условий синтеза, типа и концентрации допирующего агента. В работе [102] показано влияние pH и концентрации европия на морфологические, кристаллические и люминесцентные свойства люминофоров состава  $Y_2O_3 : Eu(III)$ . Регулировка значений pH в растворе, используемом для гидротермального синтеза, позволила адаптировать морфологию микрочастиц. Кроме того, в зависимости от значений pH представлена возможность получения микропластинок или микростержней (рисунок 1.6).

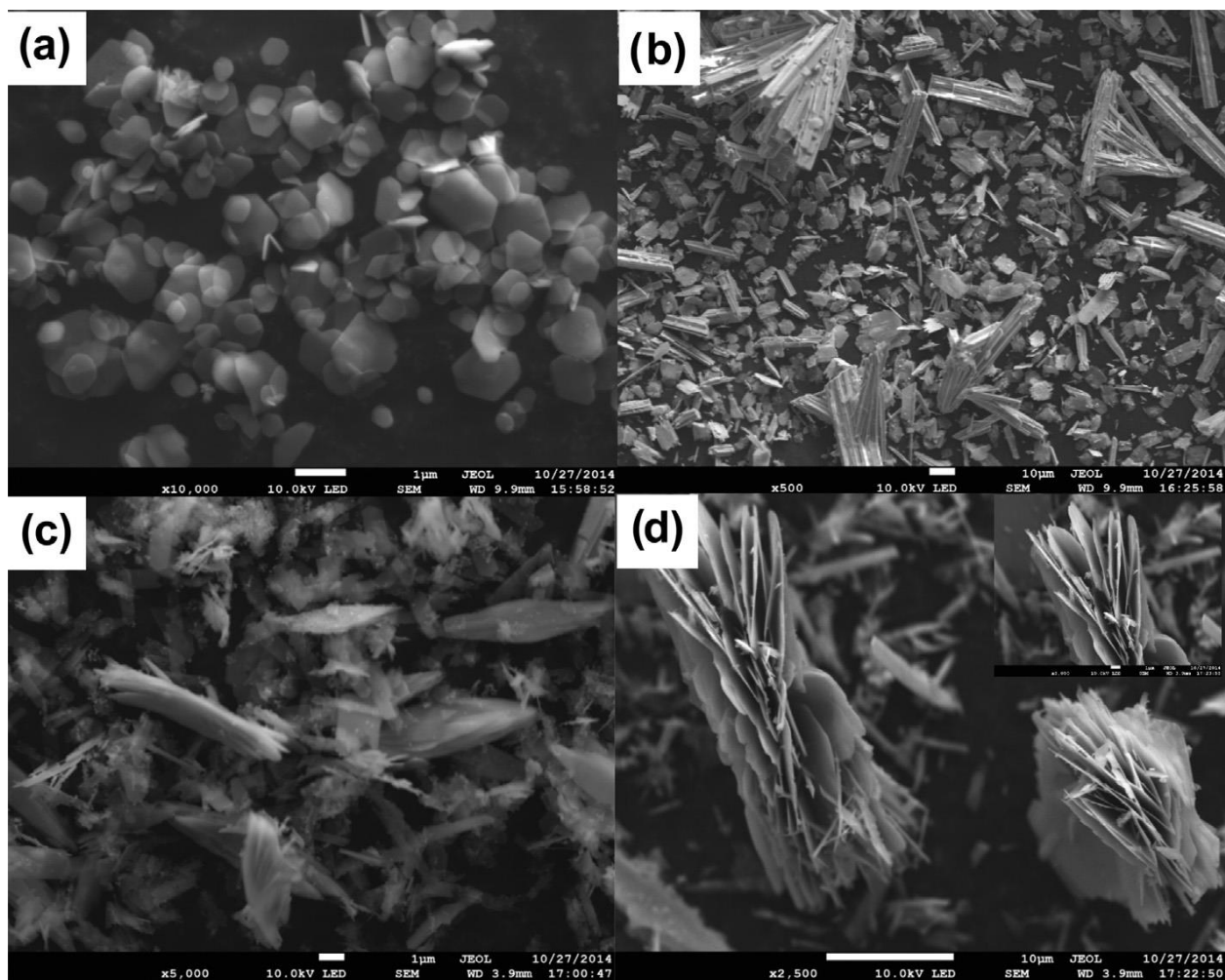


Рисунок 1.6 – СЭМ-изображения порошков  $Y_2O_3:Eu(III)$  (рН 7), полученных с различными концентрациями  $Eu^{3+}$ : (a) 2,5 мол.%, (b) 8 мол.%, (c) 15 мол.% и (d) 25 мол.% [102]

В работе [103] представлено получение оксида иттрия, допированного гадолинием, синтезированного в растворе полимера. Представленный материал показал люминесценцию в ультрафиолетовом диапазоне: представленные материалы дают спектры люминесценции, которые имеют чёткий пик с длиной волны 315 нм.

Наиболее часто применяемыми допантами являются соли европия и неодима. Именно эти допанты показали себя как наиболее эффективные активаторы люминесцентных свойств.



### 1.3 Физико-химические характеристики оксигидроксидов иттрия

#### 1.3.1 Исследование оксигидроксидов иттрия методами рентгенофазового анализа

Метод рентгенофазового анализа позволяет установить тип кристаллической решетки материала, рассчитать параметры элементарной ячейки. В литературе наиболее часто представлены дифрактограммы кубического оксида иттрия, полученного термическим разложением продуктов гидролиза солей иттрия или непосредственно самих солей.

Широко представлены исследования влияния термической, гидротермальной обработки продуктов гидролиза на степень кристалличности образцов. На рисунке 1.7 показаны рентгеновские дифрактограммы основного нитрата иттрия и продуктов его термической обработки. Как видно из рисунка, при температуре 500 °С исчезают некоторые рефлексy, в частности при 10 градусах, и кристалличность образцов резко возрастает.

Для большинства оксигидроксидов, гидроксидов иттрия и их солей характерно уменьшение объёма при нагревании, поэтому проследить за изменением дифрактограмм при нагревании *in situ* не представляется возможным. Семейство дифрактограмм, представленных на рисунке 1.7 и аналогичные, можно получить лишь выполняя последовательный нагрев до нужной температуры, перенос в кювету дифрактометра и запись дифрактограммы.

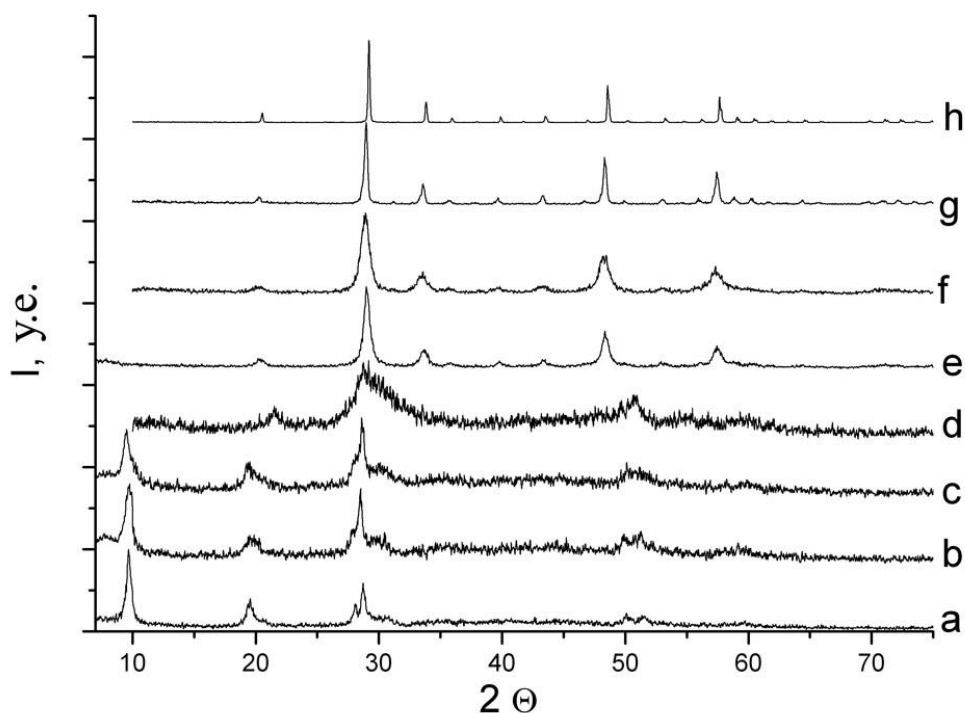


Рисунок 1.7 – Рентгенограммы образцов: а – основного нитрата иттрия, б–h – продуктов его термической обработки (нагревание со скоростью 10 °/мин.); нагрев до: б – 250 °С; с – 350 °С; d – 500 °С; е – 500 °С, выдержка 30 мин; f – 700 °С; g – 1000 °С; h – 1200 °С [104]

Наиболее часто к методу рентгенофазового анализа в исследованиях авторы обращаются для определения степени кристалличности продуктов гидролиза. В работе [105] слабые и широкие дифракционные пики указывают на малый размер или плохую кристаллическую природу полученных нанокристаллов. При увеличении времени выдержки дифракционные пики становятся более резкими и сильными, что свидетельствует о высокой кристалличности продуктов (рисунок 1.8).

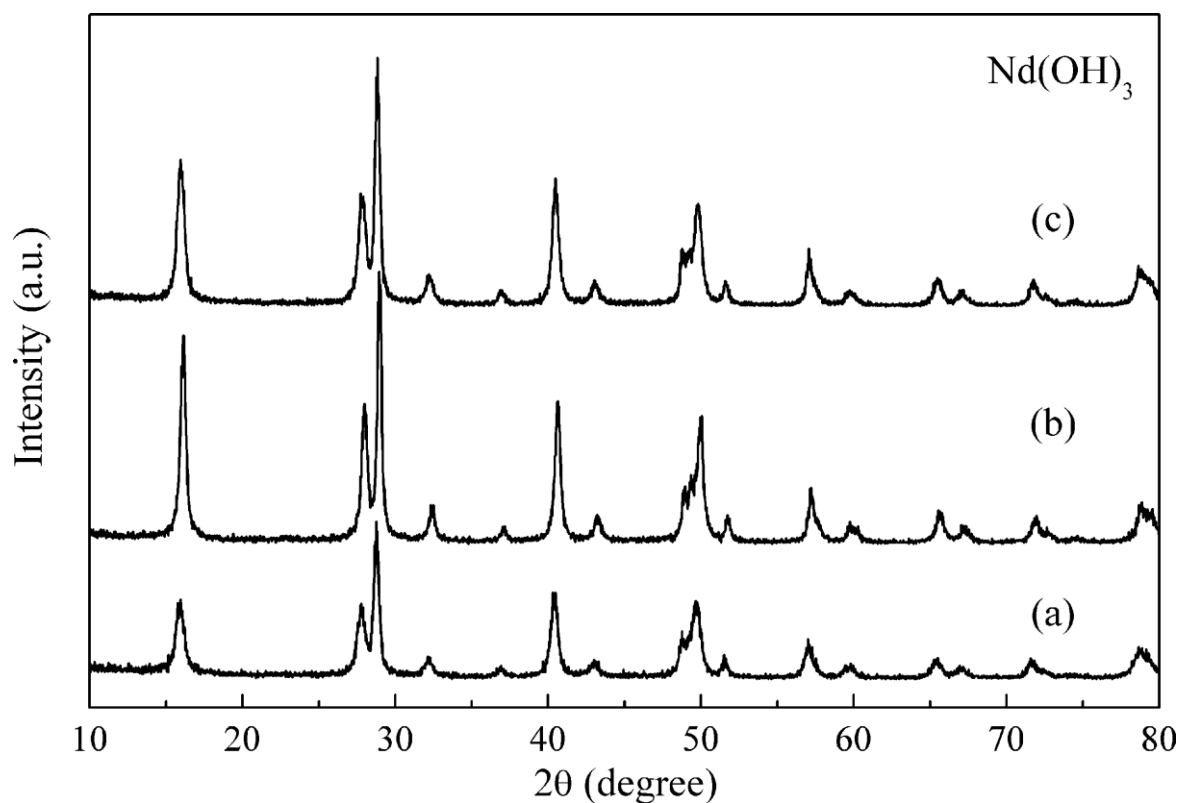


Рисунок 1.8 – Рентгенограммы  $\text{Nd(OH)}_3$ , синтезированного с использованием аммиака в качестве осаждающего агента; старение в течение (a) 0 ч, (b) 48 ч и (c) 96 ч после сушки (перед прокаливанием) [105]

Для оксигидроксидов иттрия, полученных золь-гель методом в присутствии темплатов, характерно формирование аморфных образцов, кристалличность которых увеличивается при прокаливании образцов. (рисунок 1.9). На том же рисунке показано, что термическая обработка исходных солей приводит к формированию кристаллического оксида иттрия, но степень кристалличности очень мала.

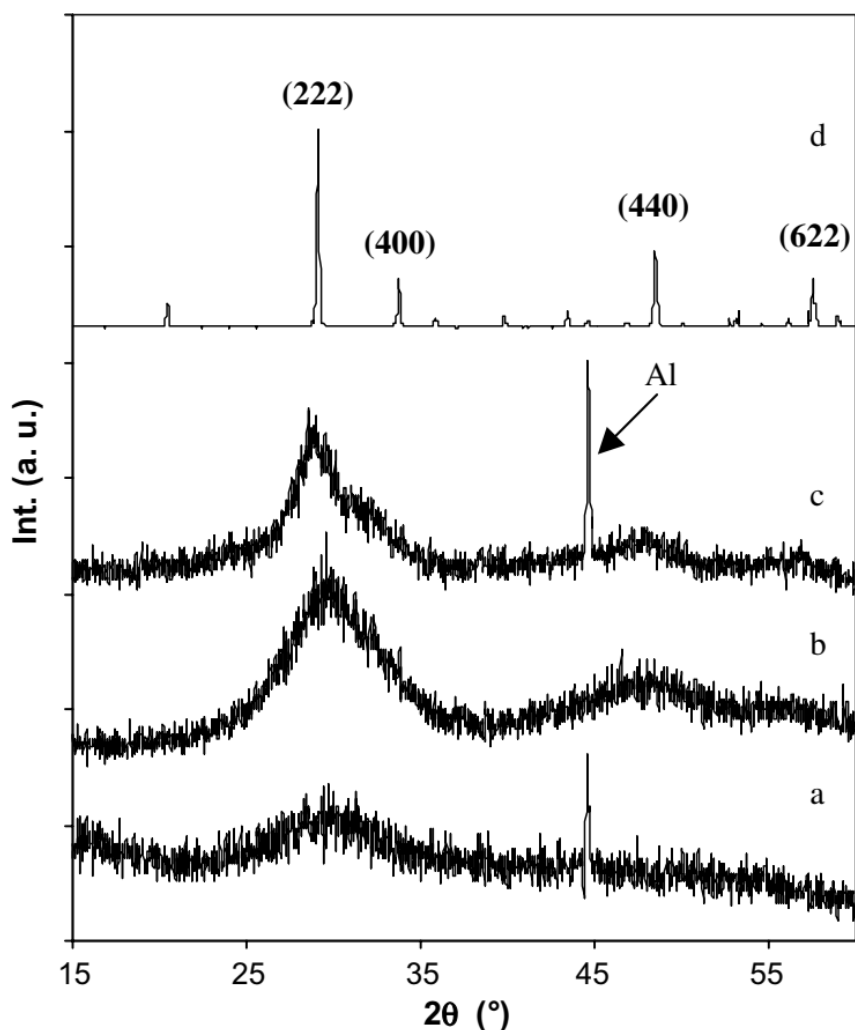


Рисунок 1.9 – Порошковая дифрактограмма (a)  $Y_2O_3$ , капсулированный муравьиной кислотой, (b) после нагрева до  $300\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 24 часов, (c) нанокристаллы  $Y_2O_3$ , полученные методом сжигания, и (d) коммерческий порошок  $Y_2O_3$ [106]

### 1.3.2 Исследование термического поведения оксидов и оксигидроксидов иттрия

Наиболее распространёнными методами изучения термического поведения твёрдых материалов в настоящее время являются: термогравиметрический анализ (ТГА/TGA), дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК/DSC), дифференциальный термический анализ (ДТА/DТА), которые чаще всего применяются синхронно.

Термический анализ позволяет получить ряд полезных сведений о процессах, происходящих с материалом при нагревании и определить такие

величины как удельная теплота эндо- и экзотермических эффектов, количество отщепляемых жидкостей и газов в ходе термолиза, температуры фазовых переходов и плавления [106–111].

Термолиз основных продуктов гидролиза является сложным многоступенчатым процессом. Можно выделить следующие главные тенденции, прослеживающиеся для продуктов гидролиза нитратов иттрия (рисунок 1.10). На термоаналитических кривых можно наблюдать три основные стадии процесса термической деструкции. Первая стадия – от комнатной температуры до 150–200 °С. На первой стадии наблюдается потеря массы, обусловленная потерей удалением поровой и «кристаллогидратной» воды. Последняя присутствует не только в кристаллах, но и в аморфных материалах. Эта вода входит в гидратную оболочку атомов иттрия. Образцы, высушенные при 150–200 °С, потерявшие эту воду, после выдержки в воздушно-сухих условиях вскоре вновь её восполняют. Вторая стадия термолиза заканчивается при температуре около 340–360 °С. Здесь потеря массы обусловлена удалением части химически связанной воды и внедряемых в структуру карбонатов. Третья стадия заканчивается при 500–550 °С. Потеря массы на этой стадии обусловлена удалением из образцов остатков химически связанной воды и противоионов соли встроенной в структуру оксигидроксидов иттрия.

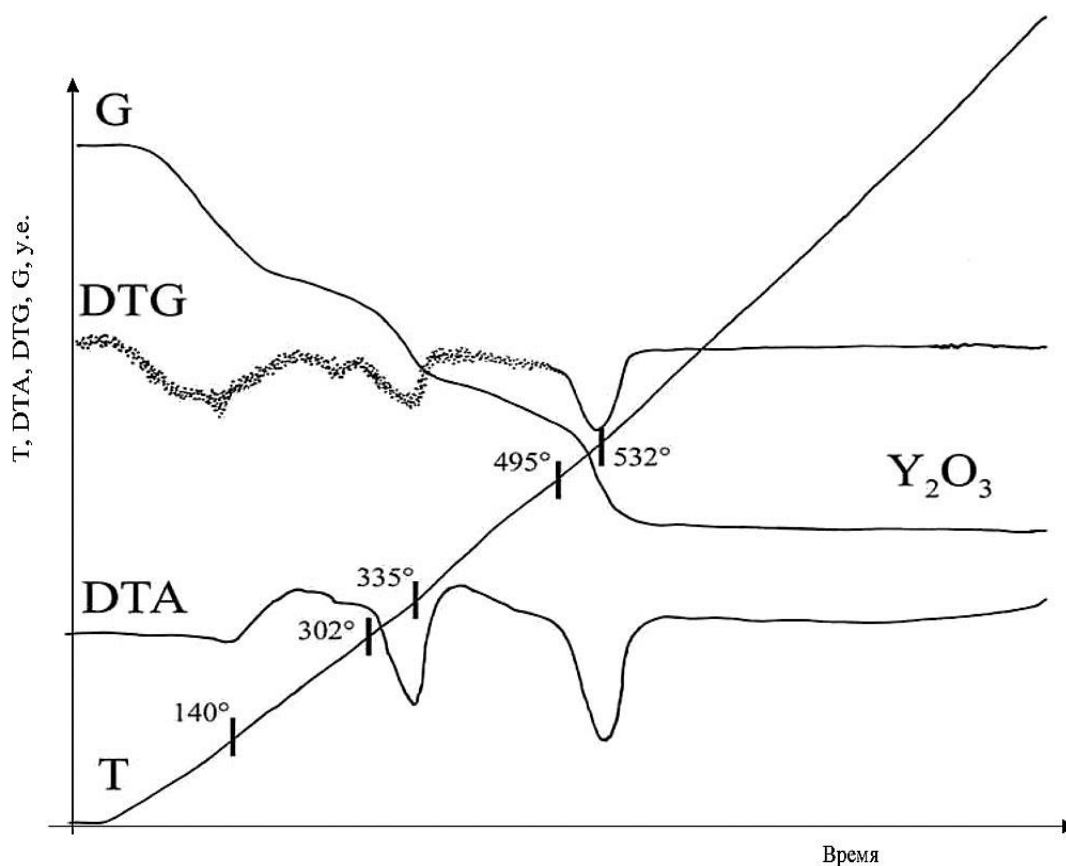


Рисунок 1.10 – Кривые термического анализа оксигидроксида иттрия, полученного из нитрата иттрия [104]

При термическом анализе продуктов гидролиза в присутствии органических теплатов характерно наличие ярко выраженных экзотермических пиков на кривых ДСК, соответствующих выгоранию органических теплатов [90] (рисунок 1.11). Следует отметить, что температура выгорания органики довольно высока – около 430 °С, что говорит о затруднении этого процесса, вероятно вследствие того, что теплаты расположены достаточно глубоко внутри структурных образований материала.

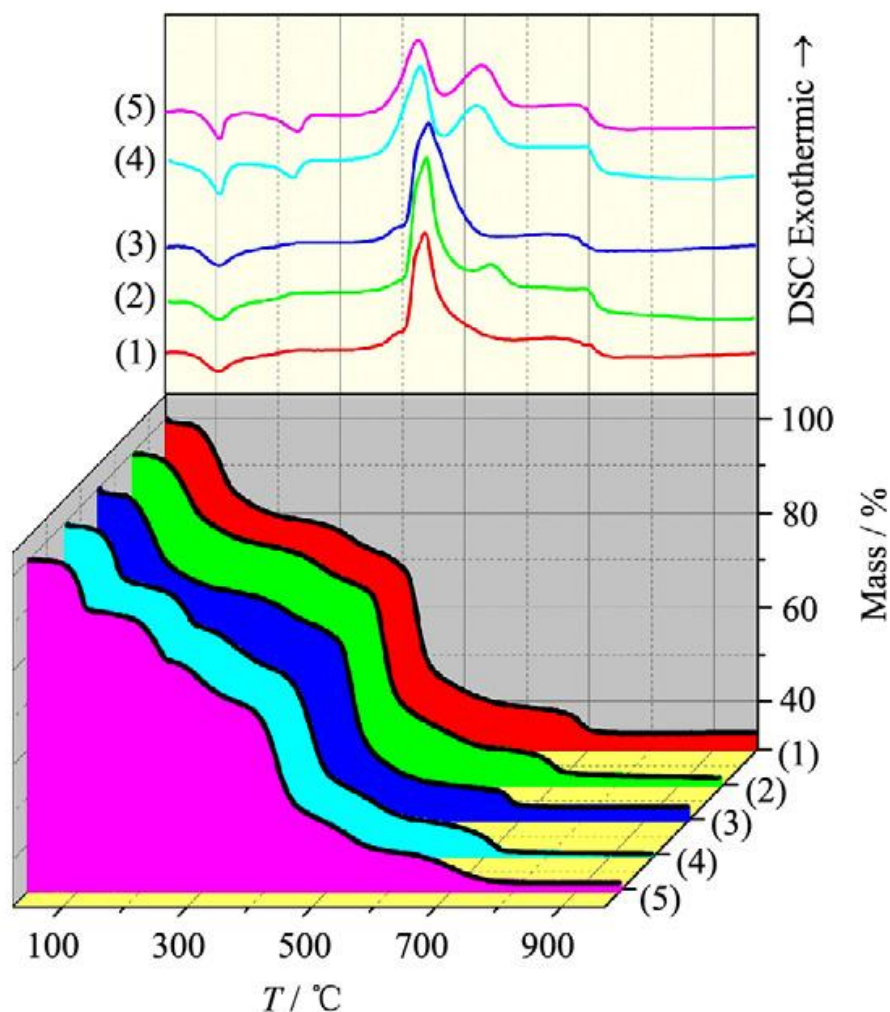


Рисунок 1.11 – ТГ-ДСК кривые образцов полученных в присутствии цитрата натрия [90]

### 1.3.3 Морфологические свойства оксида и оксигидроксида иттрия

Важными параметрами, определяющими такие характеристики продуктов гидролиза солей иттрия как фотокаталитическую активность, люминисцентные свойства, полупроводниковые свойства и способность проводить ионы являются морфологические свойства. Под этими свойствами обычно подразумевают размер и форму частиц, наличие агрегации, дисперсию частиц по размерам, пористые характеристики.

Существенное влияние на морфологические свойства оказывает тип прекурсора, наличие и концентрация темплатов.

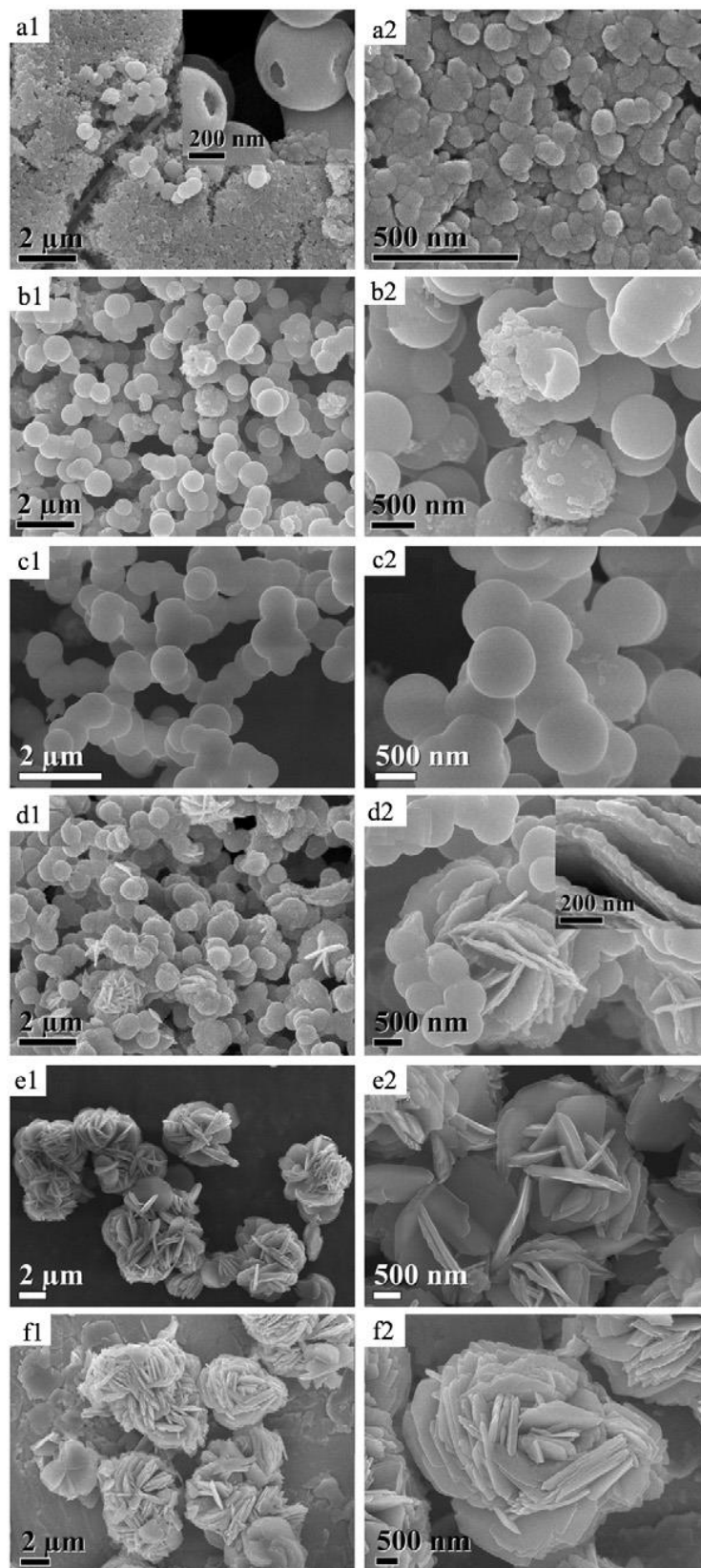


Рисунок 1.12 – СЭМ изображения образцов полученных при различных концентрациях цитрата натрия (0,05–0,1 моль/л)



Так при изменении концентрации темплата существенно меняются морфологические признаки продуктов гидролиза. На рисунке 1.12 показано влияние концентрации цитрата натрия при синтезе оксигидроксидов иттрия. Форма частиц меняется от сферической с почти гладкой поверхностью и низкой дисперсией размеров до цветкообразной с развитой поверхностью, наличием, кроме основной формы, дополнительных, часто не имеющих выраженных морфологических особенностей.

Так же существенно влияет метод получения оксида иттрия и объёмность получаемых структур. При получении плёнок оксида иттрия формируются весьма упорядоченные морфологические структуры [112] (рисунок 1.13).

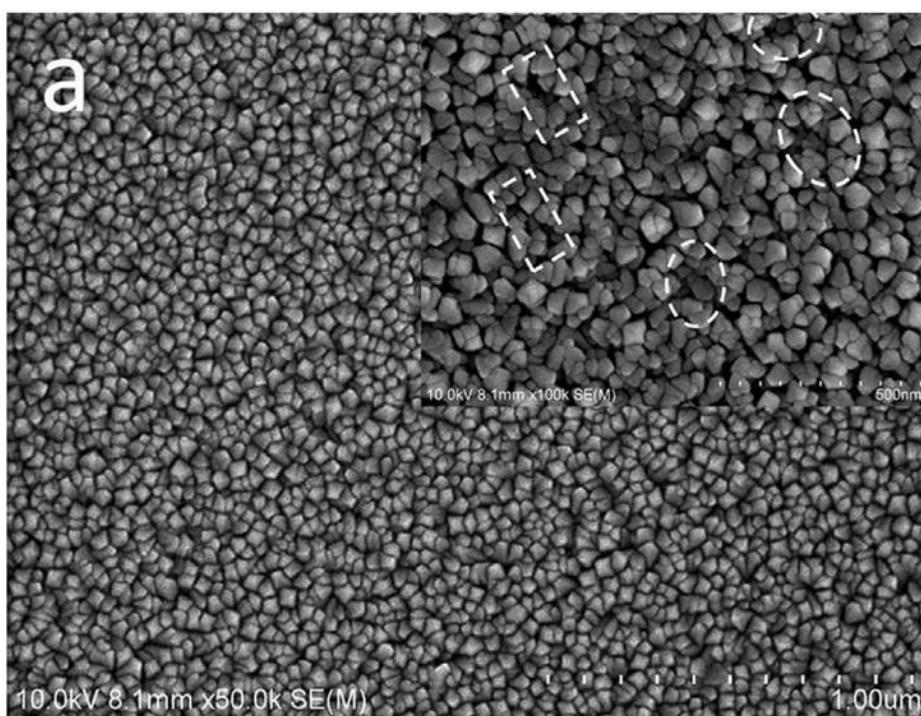


Рисунок 1.13 – СЭМ-изображения покрытий оксида иттрия

В работе [60] показано влияние гидротермальной обработки, гидротермальной обработки с ультразвуком и золь-гель метода на морфологические признаки оксигидроксида иттрия полученного из нитрата иттрия (рисунок 1.14).

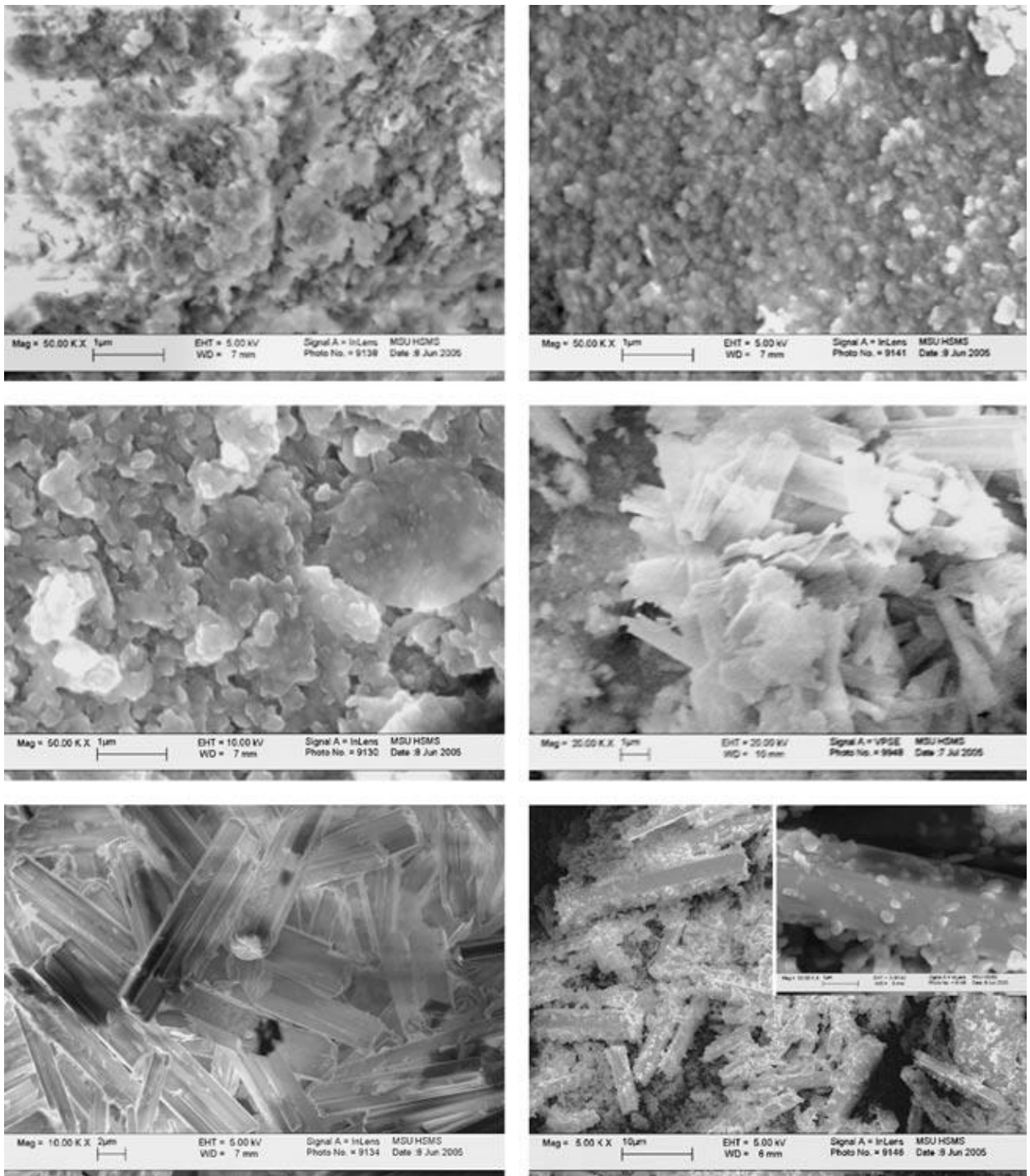


Рисунок 1.14 – СЭМ изображения образцов подвергнутых гидротермальному воздействию и ультразвуковому воздействию [60]

### 1.3.4 Методы спектральных исследований оксидов и оксигидроксидов иттрия

Различные спектральные методы анализа широко применяются для определения люминесцентных свойств материалов, изучения типов связей,

образующихся в процессе синтеза оксигидроксидных материалов, определения состава материалов.

Для допированных материалов традиционно применяют флуоресцентный спектральный анализ. В работе [113] представлено образование наноструктур  $Y_2O_3 : Eu$ , полученного шаблонным методом. У образцов полученных наноструктур подтверждены люминесцентные характеристиками  $Eu^{3+}$ . Спектр излучения нанотрубки  $Y_2O_3 : Eu$  показан на рисунке 1.15. Для сравнения, спектр излучения объемного  $Y_2O_3 : Eu$  также показан на вставке рисунка 1.15. Пик люминесценции при 612 нм, который возникает из-за вынужденного электрического воздействия дипольного перехода ( $5D_0 \rightarrow 7F_2$ ) чётко виден на рисунке 1.15. Основной пик с центром около 612 нм и до 620 нм является переходом  $5D_0 \rightarrow 7F_2$ .

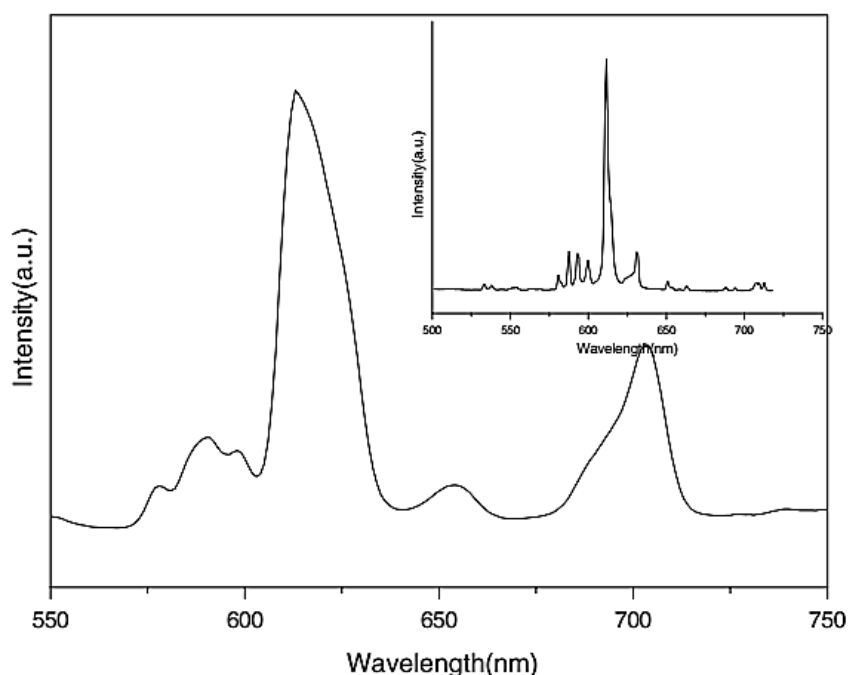


Рисунок 1.15 – Спектр люминесценции (возбуждение при 254 нм) нанотрубок  $Y_2O_3 : Eu$  и объёмного  $Y_2O_3 : Eu$  (на вставке) при комнатной температуре

Для определения механизма взаимодействия темплатов в шаблонных методах синтеза часто используется метод ИК-спектроскопии (в основном в

виде ИК-Фурье, так как диспергирующие спектрометры из-за низкой чувствительности не могут дать необходимую информацию). В работе [90] изучается влияние цитрата натрия на структурообразование оксигидроксида иттрия. В результатах работы описано, что при определённых концентрациях добавленного шаблона ион цитрата соединяется с катионом  $Y^{3+}$  в форме аниона  $Cit3^-$  (рисунок 1.16).

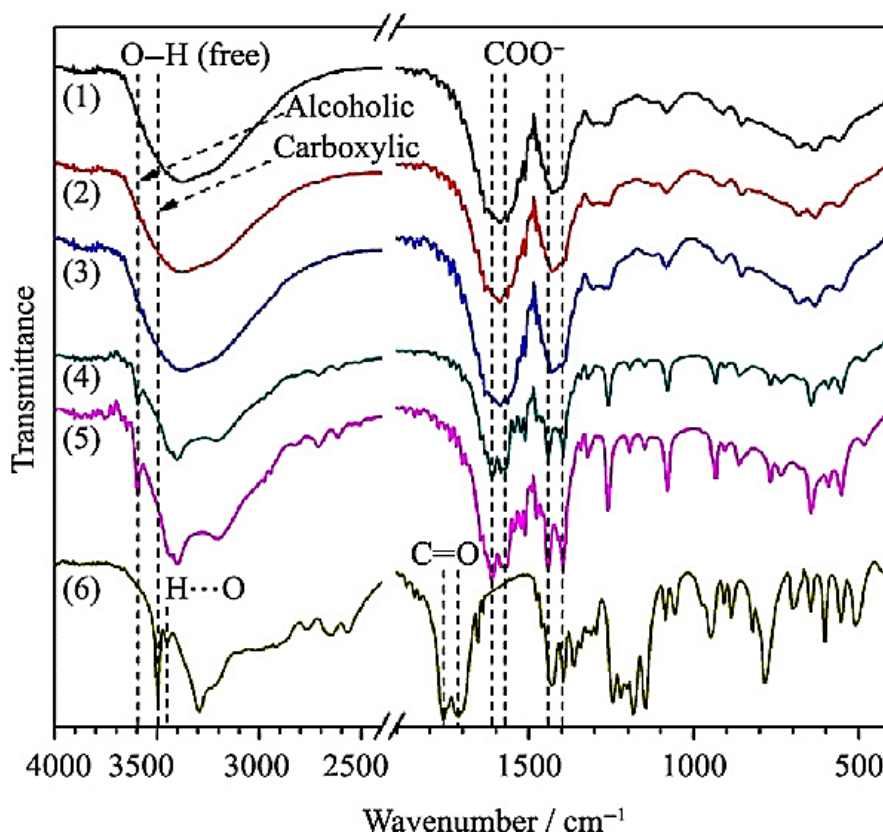


Рисунок 1.16 – ИК-Фурье спектры для образцов полученных в присутствии цитрат-ионов [90]

Для допированных оксидов иттрия, а также для смешанных и композитных материалов, в том числе YSZ, с целью определения факта внедрения и равномерности распределения допанта в частицах основного материала используется энерго-дисперсионный спектральный анализ рентгеновского излучения, возникающего при взаимодействии электронного луча с образцом. Метод может быть реализован как в сканирующем, так и в просвечивающем электронном микроскопе. Электронный луч в исследуемом

материале выбивает электроны с нижних электронных оболочек атомов. Возникающие вакансии заполняются электронами, переходящими с более высоких уровней. При таких переходах (например,  $L \rightarrow K$ ,  $M \rightarrow L$  и др.) выделяется характеристическое рентгеновское излучение, не имеющее химического сдвига, то есть не зависящее от окружения. Частота излучения определяется атомным номером, а интенсивность (вернее, площадь под пиком на кривой) зависит от количества излучающих атомов. Рентгеновское излучение можно определять по длине волны (волновая дисперсионная спектрометрия, ВДС/WDS), либо по энергии, которая прямо пропорциональна частоте (энерго-дисперсионная спектрометрия, ЭДС/EDS). Анализ в ВДС основан на дифракции рентгеновских лучей на специальном кристалле, в ЭДС – на ионизации специального датчика. Метод ВДС более точный, чем ЭДС, но более длительный. ЭДС обычно применяют для экспресс-микрoанализа, построения карт распределения элементов, что позволяет определить внедрение допирующего агента в матрицу оксигидроксида иттрия. На рисунке 1.17 представлено подобное исследование при помощи СЭМ и ЭДС-картирования внедрения иттербия и эрбия в матрицу оксигидроксида иттрия [114]. Метод ВДС обычно применяют для уточнения элементного состава образцов. Следует отметить, что оба метода являются локальными и при общей оценке соотношения элементов в объёме образца требуют набора статистики – набора данных на нескольких участках с последующим усреднением. Кроме того, оба метода получают информацию с поверхности образца и для оценки степени внедрения допантов и расположения их в зёрнах основного материала требуется изучение сколов, срезов, в ряде случаев специальная пробоподготовка.

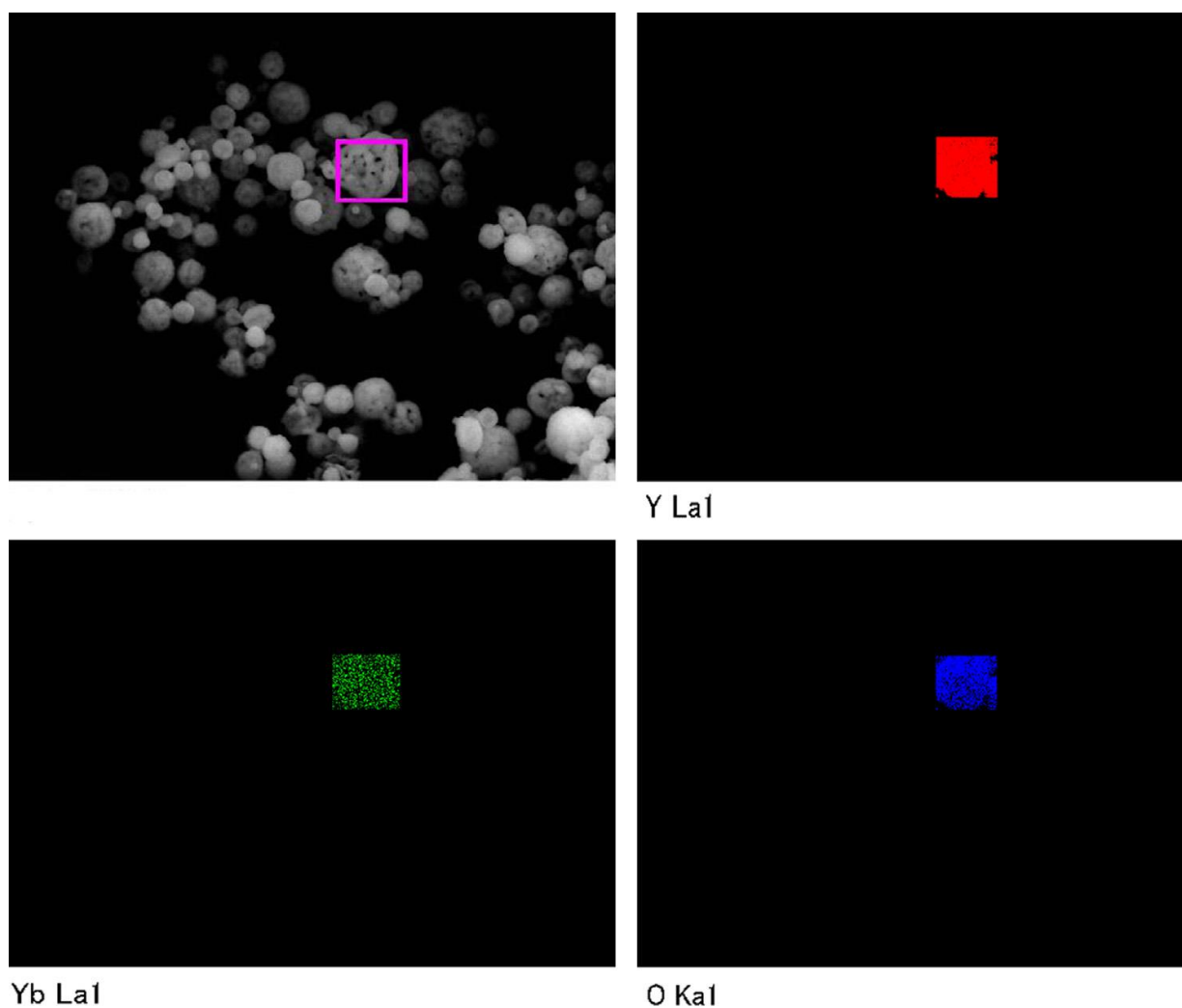


Рисунок 1.17 – СЭМ-изображение и ЭДС-картирование порошка



#### 1.4 Фотокаталитические и каталитические свойства оксидов и оксигидроксидов иттрия

Фотокатализ проявил себя как многообещающий метод синтеза путём направленного окисления прекурсоров, разложения органических соединений с целью удаления из неё трудноокисляемых загрязнений, а также как метод низкоэнергетического фотолиза воды с получением водорода и кислорода для водородной энергетики.

Фотокаталитической активностью обладают почти все полупроводники, то есть материалы, ширина запрещённой зоны которых лежит в диапазоне 2–6 эВ. При таком значении данного параметра свет синего края видимого, а

также ультрафиолетового диапазона может ионизировать материал, создавая пары «электрон – дырка». Эти пары могут взаимодействовать как непосредственно с субстратом, окисляя («дырками») или восстанавливая (электронами) его, либо с водой и растворённым в нём кислороде, генерируя при этом радикалы  $\text{OH}\cdot$ , перекись водорода, суперпероксидный радикал  $\text{O}_2\cdot^-$  и др. Полученные активные частицы в водной среде взаимодействуют с субстратом, осуществляя различные преобразования, в основном окисление. Поэтому эффективность фотокаталитической очистки воды показана даже для таких субстратов, как нефтепродукты и неионогенные ПАВ, которые не адсорбируются на гидрофильной поверхности частиц фотокатализатора. Однако не все полупроводники обладают фотокаталитической активностью, которая зависит от таких параметров как фазовый состав, кристалличность, размер и форма частиц, удельная поверхность, распределение частиц по размерам, пористость и поверхностная плотность гидроксильных групп и других функциональных групп [115-117]. При неудачном сочетании названных параметров образовавшиеся пары «электрон – дырка» рекомбинируют, и фотокаталитическая активность стремится к нулю. Процесс фотокатализа схематично представлен на рисунке 1.18.

В работе [5, 118, 119] показано, что композиционные материалы, полученные на основе оксида иттрия, проявляют фотокаталитические свойства для разложения органических соединений, благодаря чему данные материалы обладают антибактериальным эффектом.

Наночастицы  $\text{CeO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$  являются отличным гетерогенным катализатором для избирательного восстановления 4-нитрофенола и для синтеза п-аминофенола из-за их структуры, стабильности, формы и небольшого размера наночастиц. Также материалы на основе  $\text{CeO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$  были оценены по разложению родамина В и показали высокую фотокаталитическую активность [5].

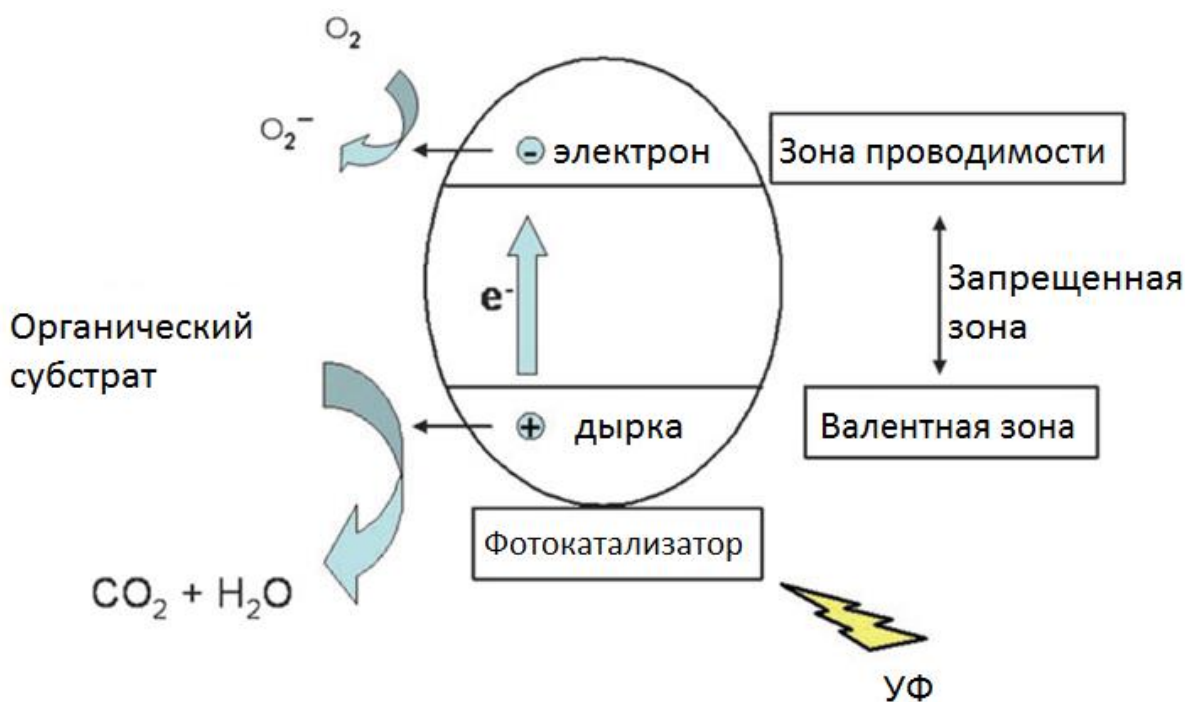


Рисунок 1.18 – Схематичное представление процесса фотокатализа [115]

В работе [119] установлено, что смешанный оксид Y/Al, легированный 2 мол.% Er(III) и 15 мол.% Yb(III), даёт существенное увеличение фотокаталитической активности (увеличение на 42%) для коммерчески доступного фотокатализатора TiO<sub>2</sub> (Evonik, P25). Основной причиной роста фотокаталитической активности являлось повышение адсорбции загрязняющих веществ вблизи поверхности фотокатализатора. Именно адсорбция загрязняющих веществ является одной из лимитирующих стадий при фотокатализе.

Каталитические свойства материалов на основе оксидов и оксигидроксидов иттрия в основном связаны с наличием на поверхности данных материалов кислотных центров Льюиса. В работе [120] показано, что оксиды иттрия и соли иттрия применяют в качестве эффективных кислот Льюиса в каталитических реакциях. Так при получении бинарных оксидов цинка и иттрия, полученных методом соосаждения, было установлено, что полученный материал является эффективным катализатором для синтеза диметилкарбоната путём переэтерификации этиленкарбоната и метанола. Порядок каталитической активности для полученных материалов в основном



соответствовал таковому для средних основных центров. Каталитическая активность описанных катализаторов легко восстанавливалась после простого прокаливания [120].

В работе [84] авторами показано, что ведение оксида иттрия в композиционный материал с оксидом церия не меняет кристаллическую решётку оксида церия, но приводит к увеличению удельной поверхности и влияет на ширину запрещённой зоны, тем самым улучшая фотокаталитические свойства материала. На рисунке 1.19 показано влияние концентрации оксида иттрия на фотодegradацию Родамина Б.

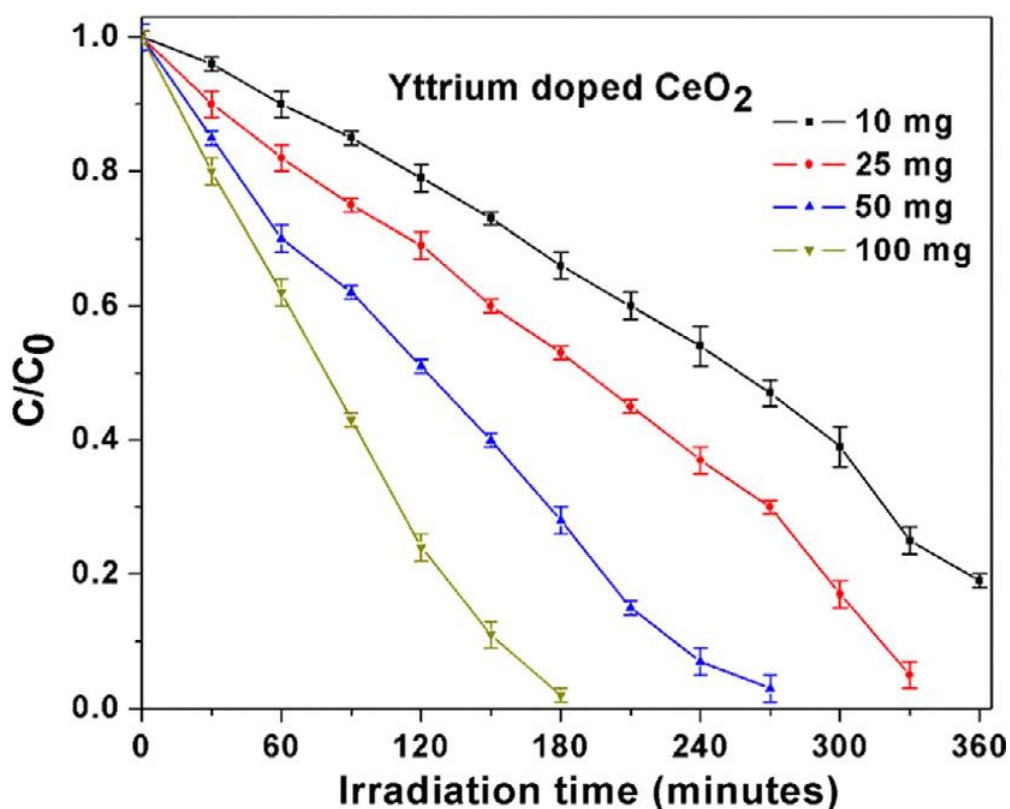


Рисунок 1.19 – Кривая деградации от времени для различных концентраций катализатора  $CeO_2$ , допированного иттрием

В работе [121] авторами представлен механизм гетерогенной/гомогенной реакции с высокой каталитической активностью, наблюдаемой при селективном каталитическом восстановлении оксида азота метаном над оксидом иттрия. Реакция инициируется поверхностным

образованием радикалов  $\text{CH}_3\cdot$  из  $\text{CH}_4$ , как и в случае окислительного сочетания метана. За этим следует газофазное образование реакционноспособных промежуточных продуктов и последующее гетерогенное превращение этих промежуточных продуктов в  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ .

### 1.5 Перспективы и области применения материалов на основе оксидов и оксигидроксидов иттрия

Оксид иттрия имеет большое значение в химической промышленности благодаря своим уникальным физическим и химическим свойствам. Он широко используется и находит разнообразные возможности применения во многих областях, таких, как производство прозрачной керамики, катализаторов, сенсоров, а также в биоклассификации. В частности,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  и керамика с добавлением этого вещества обладают исключительными оптическими свойствами и широко изучаются с перспективой применения в производстве лазерной и сцинтилляционной техники.

Кроме того, оксид иттрия используется в лазерах высокой мощности, в энергосберегающих светодиодах белого цвета, для увеличения прочности и долговечности алюминиевых и магниевых сплавов, в специализированных типах стекла и оптических линз, в различных электрических и газовых сенсорах, при получении высокоэффективных люминофоров, алюминатных и ферритовых гранатов, а также как модифицирующие или стабилизирующие добавки, в частности, при стабилизации структуры циркониевой керамики.

Керамика на основе оксида иттрия обладает высокой химической стойкостью, имеет низкий коэффициент теплового расширения и высокую прозрачность в ИК-диапазоне длин волн. Использование  $\text{Y}_2\text{O}_3$  в качестве лазерного материала в значительной степени ограничено в связи с трудностями выращивания качественного монокристалла из-за высокой температуры плавления  $2430\text{ }^\circ\text{C}$ , а также полиморфного перехода при  $2277\text{ }^\circ\text{C}$

[57]. Кроме того, кристаллический оксид иттрия имеет высокую химическую стойкость к действию как оснований, так и кислот.

Основываясь на многочисленных литературных данных, можно утверждать, что использование именно наноразмерных порошков позволяет получить компактный материал с равномерным распределением плотности по объёму и сформировать микроструктуру керамики, отвечающую требованиям, предъявляемым к оптическим материалам.

Мелкодисперсный оксид иттрия также находит применение в процессах катализа, используется для повышения механических свойств нержавеющей сталей и сверхпрочных сплавов, низколегированных сплавов на основе хрома, поскольку он способен устранять дефекты кристаллических решёток сплавов, тем самым увеличивая стойкость сплавов к ползучести и повышая их прочность. Эффективность этих процессов зависит от размера зерна используемого порошка оксида иттрия [122].

Есть и уникальные области применения оксида иттрия. Так в работе Робина Аугустина и соавторов представлена возможность использования наночастиц оксида иттрия для получения каркасов, нагруженных наночастицами оксида иттрия, с улучшенной адгезией клеток и васкуляризацией для применения в тканевой инженерии, могут вызывать ангиогенез и пролиферацию клеток в каркасах биоматериалов и играть потенциальную роль в тканевой инженерии *in situ* [122].

Наноструктурированный оксид иттрия и его композиты могут быть применены для датчиков, используемых для селективного и чувствительного электрохимического определения ацетаминофена [123], для газовых датчиков на основе композита «диоксид титана – оксид иттрия» для быстрого обнаружения оксида пропилена [124].

Достаточно интересным является универсальность материалов, легированных редкоземельными элементами, для люминесцентного измерения температуры. Действительно, используя несколько аспектов эмиссии редкоземельных ионов, были предложены высокоэффективные тепловые наноскопы.

Один из наиболее распространенных подходов с использованием нанокристаллов легированных редкоземельными элементами называется отношением интенсивности флуоресценции (FIR). Первоначально разработанный для измерения температуры с использованием легированных оптических волокон и объёмных материалов [125–128], этот принцип может быть напрямую перенесен на наномасштаб [129]. По сути, этот метод использует отношение интенсивности люминесценции, относящейся к двум термосвязанным уровням энергии, для определения температуры. В этом контексте два уровня рассматриваются в тепловом квазиравновесии, если энергетический зазор между ними меньше  $2000 \text{ см}^{-1}$ .

Одной из наиболее востребованных областей применения оксида и оксигидроксида иттрия является получение диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия (YSZ). Стабилизированный диоксид циркония – инженерный керамический материал, широко применяемый на протяжении десятилетий с эффективными тепловыми, механическими и электрическими характеристиками [13–17]. Введение низших валентных катионов, таких как  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Sc}^{3+}$  и т. д. создает кислородные вакансии с высокой концентрацией для компенсации заряда и стабилизирует эффективную кубическую фазу. Среди систем на основе диоксида циркония кристалл диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, является наиболее важным ионопроводящим твёрдым телом из-за его пары ионной проводимости с высокой химической и термической стабильностью в широких пределах температуры и парциального давления кислорода [18]. Наибольшая ионная проводимость наблюдается при типичной концентрации примеси 7–10 мол.% оксида иттрия ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ). В настоящее время кристаллический YSZ с высокой ионной проводимостью в основном используется в качестве электролита в твердооксидных топливных элементах, газовых сенсорах, проницаемых мембранах и как потенциальный кандидат для возобновляемых источников энергии. Также YSZ используется в качестве облицовочных материалов для ядерных реакторов и термобарьерных

покрытий самолётов благодаря своим превосходным механическим, теплоизоляционным и коррозионным свойствам [19–22]. Кроме того, YSZ обладает хорошей ионной проводимостью при высокой температуре, что делает его большим потенциалом для применения в электролитах для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) [23, 24]. Однако относительно большой радиус ионов кислорода ограничивает ионную подвижность, и, следовательно, традиционный электролит YSZ не обеспечивает достаточной ионной проводимости для практических применений при относительно низких рабочих температурах [25]. Чтобы уменьшить омические потери в слоях электролита, толщину кристалла YSZ уменьшают со снижением размеров в нанометровом диапазоне с помощью различных методов синтеза с целью получения нескольких отличительных преимуществ. К таким методам относятся золь-гель [26], распылительный пиролиз [27], химическое осаждение из паровой фазы [28], радиочастотное распыление [29], высокочастотное радио-распыление [30], методы импульсного лазерного напыления [31]. К настоящему времени было выполнено большое количество экспериментальных исследований по получению плёнок и покрытий [32–41] для более глубокого понимания ионной проводимости плёнки YSZ нанометровой толщины в связи с её всё более широким применением.

Большая часть статей, посвящённых получению YSZ, ориентирована на методики усовершенствования материалов с помощью изменения физических методов воздействия на получаемый материал и методов получения: методы лазерного напыления [42, 20], метод мгновенного спекания [21], метод плазменного уплотнения [22], метод механического допирования и спекания [43], метод электрохимической обработки разрядом [44], метод искрового плазменного спекания [45] и т.д. Но при этом в литературе уделяется мало внимания таким факторам как тип прекурсора, состав исходной смеси, фазовый и размерный состав оксидов, которые оказывают существенное влияние на физические свойства получаемых материалов.

Дальнейшее совершенствование материалов на основе оксида и оксигидроксида иттрия возможно при нахождении закономерностей его структурообразования и разработки методик направленного получения данных соединений, состоящих из частиц заданной формы, размера, структуры и с минимальной дисперсией данных характеристик. Необходимо как определение условий получения оксигидроксидов иттрия, так и их способности сохранять морфологические свойства при термическом воздействии. Важным аспектом является определение условий и закономерностей захвата примесей. К последним относятся ионы исходных солей, а также углекислый газ, а также специально вводимые добавки – допанты. Наиболее перспективными методами синтеза являются гидролиз неорганических солей по золь-гель технологии и гидротермальный синтез. Эти подходы относительно недороги, по сравнению с другими методами, а также в наибольшей степени отвечают требованиям «зелёной химии», так как основаны на неядовитых исходных веществах и используют незначительные количества энергии.

## ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1 Используемые в работе реактивы

Все используемые в работе реактивы имели квалификацию не ниже «ХЧ» (химически чистый):

- оксид иттрия;
- кислота азотная,
- кислота хлороводородная;
- кислота бромоводородная;
- гидроксид натрия, NaOH;
- лимонная кислота;
- янтарная кислота;
- молочная кислота;
- яблочная кислота;
- метиленовый голубой (Aldrich);

Растворы органических кислот нужной концентрации получали растворением соответствующих кислот в дистиллированной воде. Концентрацию растворов кислот – азотной, хлороводородной и бромоводородной, а также гидроксида натрия определяли по стандартным аналитическим методикам [130]. Соли иттрия получали растворением оксида иттрия в соответствующих кислотах. Концентрацию солей иттрия определяли путём титрования с трилоном Б и индикатором ксиленоловым оранжевым в присутствии аммиачно-ацетатного буфера (рН 5,2) [130].

## 2.2 Методы синтеза образцов

### 2.2.1 Синтез оксигидроксидов иттрия из различных солей иттрия

золь-гель методом и золь-гель методом с гидротермальным окончанием

Оксигидроксид иттрия получали гидролизом раствора солей иттрия по золь-гель технологии. В качестве гидролитического агента использовали раствор гидроксида натрия с концентрацией 1,0 моль/л. Раствор NaOH вводили по каплям до достижения значения pH 8, 9 и 10. Длительность введения гидролитического агента составила 0,1, 1,0 и 24 ч. Полученный гель подвергали созреванию в маточном растворе в течение 24 ч. После созревания гель разделяли на две части и одну из них декантировали и пятикратно отмывали – заливали дистиллированной водой, интенсивно встряхивали в течение минуты, затем центрифугировали при скорости 9000 об/мин в течение 2 мин. Все перечисленные процедуры проводили при комнатной температуре. В предварительных экспериментах установили, что пятикратное повторение отмывки гарантирует получение отрицательной реакции на противоионы в фугате. Другую часть гидрогеля подвергали гидротермальной обработке, которую проводили в маточном растворе в автоклаве с саморегулирующимся давлением с заполнением 70 % объёма автоклава при температуре 180°C в течение 24 ч. Все полученные образцы (золь-гель и золь-гель с гидротермальной обработкой) высушивали в вакуумном шкафу при давлении 8 мБар и температуре 50 °С.

Навески реагентов брали на весах Sartorius серии CPA, 5 знак точности ( $\pm 0,01$  мг). pH контролировали при помощи pH-метра Sartorius PP-25. Синтез проводили при помощи магнитной мешалки BIOSAN MSH-300. Отмывку образцов производили при помощи деионизированной воды с использованием центрифуги Hermle LaborTechnic Z383 (9000 об/мин.). Высушивание образцов осуществляли в вакуумном сушильном шкафу Binder VD 115 (8 мбар).



## 2.2.2 Синтез оксигидроксидов иттрия, допированных солями неодима и европия

Для получения допированных оксигидроксидов иттрия использовали раствор нитрата иттрия (как наиболее изученный, согласно литературным данным), в который вводили растворы солей европия или неодима. Раствор нитрата иттрия получили растворением оксида иттрия в концентрированной азотной кислоте (65 % масс.). Концентрация нитрата иттрия в готовом растворе составила 0,1 моль/л. Для приготовления растворов допантов использовали ацетат европия и нитрат неодима. Концентрация растворов для допирования составила 0,3 моль/л. В качестве гидролитического агента был использован раствор гидроксида натрия с концентрацией 1,0 моль/л. Синтез проводили с использованием золь-гель технологии. К раствору нитрата иттрия перед проведением гидролиза добавляли раствор допанта в количестве 1,0; 5,0; 10,0 и 15,0 % об. (смешивали нитрат иттрия и раствор соли допанта в соотношениях: 49,5 и 0,5 мл, 47,5 и 2,5 мл, 45 и 5 мл, а также 42,5 и 7,5 мл). Образцы обозначили соответственно Eu1, Eu2, Eu3, Eu4, Nd1, Nd2, Nd3, Nd4. В тех же условиях синтезировали оксигидроксид иттрия без допанта (обозначен как Y). Мольные концентрации допантов составили 2,97, 13,8, 25,2 и 34,8 % мол., что близко к значениям, при которых, согласно работе [69], допированные европием образцы оксида иттрия обладают максимальной люминесценцией. В полученный раствор вводили гидролитический агент до pH 9,0. Время введения гидролитического агента составило 0,1 ч. Синтез проводили при комнатной температуре. Полученный гель подвергали созреванию в течение 24 ч в маточном растворе. После созревания гель декантировали, пятикратно отмывали и сушили, аналогично тому, как это описано в п. 2.2.1.

### 2.2.3 Золь-гель синтез с гидротермальным окончанием

оксигидроксидов иттрия в присутствии гидроксикарбоновых кислот

Исследование образцов, описанных 2.2.1, показало, что при прочих равных условиях наименьшим разбросом размеров и формы частиц обладают оксигидроксиды, синтезированные из хлорида иттрия. Поэтому для изучения влияния на структурообразование оксигидроксидов иттрия гидроксикарбоновых кислот в качестве исходной соли для синтеза образцов использовали хлорид иттрия. В качестве гидролитического агента применили водный раствор гидроксида натрия с концентрацией 0,1 моль/л. Концентрация гидроксикарбоновых кислот составила 0,1 и 0,5 моль/л. Синтез при меньших, чем 0,1 М и больших, чем 0,5 М, концентрациях кислоты положительных результатов не дал в части морфологии и разброса размеров частиц. Синтез при концентрации 0,5 М дал воспроизводимые результаты с оригинальной морфологией и низкой дисперсией размеров только при двойной гидротермальной обработке (см. ниже) и при использовании яблочной кислоты.

Гидроксикарбоновые кислоты вводили в раствор хлорида иттрия, затем добавляли гидролитический агент, доводя рН реакционной смеси до значений 8, 9 и 10. Далее реакционную смесь подвергали гидротермальной обработке в течение 24 часов при температуре 180 °С. Процесс осуществляли в термостате в реакторах с саморегулирующимся давлением, ёмкостью 40 мл с заполнением 70% объёма автоклава.

Синтез образцов с двойной гидротермальной обработкой проводили по следующему алгоритму. Реакционную смесь, содержащую хлорид иттрия, яблочную кислоту и гидролитический агент помещали в автоклав и выдерживали в течение 24 ч при 180 °С аналогично однократной обработке. Далее автоклав охлаждали, открывали, доводили рН до 12 и повторно подвергали гидротермальному воздействию в течение 24 ч при 180 °С. После охлаждения образцы извлекали из автоклава, отмывали дистиллированной

водой аналогично п. 2.1.1, затем дополнительно отмывали этанолом (96 % об.). Образцы сушили при 70 °С под вакуумом до постоянной массы.

Полученные образцы изучали на устойчивость морфологических свойств к термообработке. Для этого производили нагрев в муфельном шкафу в интервале комн. – 1000 °С в течение двух часов на воздухе.

### 2.3 Термоаналитические исследования оксигидроксидов иттрия

Термический анализ (ТА) для большинства образцов выполнили, записывая кривые термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на синхронном термическом анализаторе Netzsch STA 449 F1 «Jupiter». Кривую дифференциальной термогравиметрии (ДТГ) получили численным дифференцированием кривой ТГ, используя программное обеспечение термического анализатора Netzsch Proteus V. 5.2.1. Для некоторых образцов записали кривые термического анализа одновременно с масс-спектрами (МС). В *предварительных экспериментах* масс-спектры записали в режиме сканирования с целью определения вида газов, выделяющихся при термолизе оксигидроксидов, полученных из разных исходных солей. Установили, что при термолизе оксигидроксидов иттрия, полученных из нитрата иттрия, выделяются газы с массовыми числами 18, 30 и 44 Да, соответствующие воде, оксиду азота (NO) и углекислому газу. Другие массовые числа (1, 14, 16, 17, 28, 32, 36, 40 Да и др.) представляют собой сигналы с примерно одинаковыми значениями ионных токов в течение всего времени записи кривых и соответствуют атомам и молекулам, содержащимся в воздухе, который неизбежно присутствует в печи термоанализатора (водород, азот атомарный, кислород атомарный, частица OH, азот молекулярный, кислород молекулярный, димер воды (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>, аргон) или являются случайными сигналами. При термолизе оксигидроксидов иттрия, полученных из хлорида иттрия, выделяются газы с массовыми числами 18,

36,5 и 44 Да, соответствующие воде, хлороводороду и углекислому газу. Термическое разложение оксигидроксидов иттрия, синтезированных из бромида иттрия протекает с выделением газов с массовыми числами 18, 44 и 81 Да, которые соответствуют воде, углекислому газу и бромоводороду. В *основных исследованиях* масс-спектры записывали в режиме мониторинга трёх обнаруженных газов. Кривые термического анализа, совмещённые с масс-спектрами (ТГ–ДСК–МС) записали на термическом анализаторе Netzsch STA 449 C «Jupiter», совмещённым с квадрупольным масс-спектрометром для газообразных продуктов термолиза QMS 403C «Aëolos». В обоих исследованиях нагревание проводили в платиновых микротиглях (50 мкл) в атмосфере аргона со скоростью 10 К/мин., в интервале температур 30...1200 °С. Держатель с платиновым столиком типа S. Масса навески образцов составила около 5 мг (зависимости строили для относительного изменения массы, %). Для каждого образца проводили не менее трёх исследований ТГ–ДСК и/или ТГ–ДСК–МС и усреднили полученные результаты.

#### 2.4 Порошковый рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ (РФА) проведён при помощи порошкового рентгеновского дифрактометра Rigaku Ultima IV с использованием излучения Cu-K $\alpha$  (1,541874 Å) в диапазоне  $2\Theta$  5...90° с дискретностью 0,02°; скорость сканирования – 2 °/мин. Образцы перед анализом перетирали в агатовой ступке. Для поиска кристаллических фаз использовали библиотеку рентгеновских спектров ICDD-COD-Inorg Rev218120 2019.09.10 и программу Portable Crystal Impact Match, входящую в комплект поставки дифрактометра.

## 2.5 Изучение характеристик оксигидроксидов иттрия методом спектроскопии в ультрафиолетовом и видимом диапазоне

Спектры в ультрафиолетовом и видимом диапазоне (УФ-вид) записывали на спектрометре Shimadzu UV-2700. При исследовании фотокаталитической активности оксигидроксидов иттрия для растворов метиленового голубого записывали спектры в режиме пропускания в интервале 200–800 нм. По спектрам определяли их концентрацию. Для этого предварительно строили калибровочный график.

При исследовании люминесценции оксигидроксидов, допированных европием или неодимом для твёрдых образцов записывали УФ-вид спектры диффузного отражения. Образцы перетирали в агатовой ступке, наносили на сульфат бария и запрессовывали в таблетки. Спектры записывали с использованием приставки «интегрирующая сфера». При исследовании фотокаталитической активности по снятым спектрам при помощи метода Кубелка-Мунка и программного обеспечения UVProbe для образцов рассчитывали значение ширины запрещённой зоны.

## 2.6 Изучение морфологии и элементного состава поверхности оксигидроксидов иттрия методом электронной микроскопии

Электронно-микроскопические исследования проводили на сканирующем электронном микроскопе Jeol JSM-7001F при ускоряющем напряжении 20 кВ. Изображения получили с использованием детектора вторичных электронов (SE). Рентгеновский микроанализ и построение карт распределения элементов по исследуемой поверхности проводили с использованием энергодисперсионного рентгеновского спектрометра (ЭДС) с кремний-дрейфовым детектором X-Max 80 (Oxford Instruments, UK). Для

предотвращения накопления заряда образцы напыляли в вакууме золотом толщиной от 3 до 15 нм при помощи магнетронного напылителя.

## 2.7 Определение фотокаталитической активности оксигидроксидов иттрия

Для определения фотокаталитической активности навеску образца оксигидроксида иттрия массой 25 мг помещали в кварцевый реактор, содержащий 50 мл водного раствора метиленового голубого с концентрацией 10 мг/л. Суспензию перемешивали на магнитной мешалке в темноте в течение 30 мин. до достижения адсорбционного равновесия. Время адсорбции установили в предварительных экспериментах. Адсорбцию определяли методом спектрофотометрии по пику 664 нм. После измерения адсорбции, суспензию облучали ультрафиолетом в течении 120 мин. Каждые 30 мин из реактора отбирали аликвоту 5 мл, раствор отделяли от фотокатализатора центрифугированием при 9000 об/мин и измеряли оптическую плотность. После измерения фотокатализатор и раствор возвращали обратно в реактор и продолжали облучение. Фотолиз красителя проводили в тех же экспериментальных условиях, но в отсутствии катализатора.

В качестве источника ультрафиолета использовали специально сконструированный облучатель, состоящий из трёх кварцевых ртутных ламп ДБК 30, расположенных в закрытом цилиндрическом боксе из алюминиевых листов (рисунок 2.1). Методом актинометрии [131, 132] определили, что мощность светового потока в спектральном диапазоне длин волн менее 410 нм в реакторе, находящемся в данном облучателе, имеет значение 45 Вт/м<sup>2</sup>.



Рисунок 2.1 – УФ-облучатель

Для проведения экспериментов использовали оборудование Химического факультета и НОЦ «Нанотехнологии» Южно-Уральского государственного университета.

## ГЛАВА 3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### 3.1 Исследование продуктов гидролиза нитратов, бромидов и хлоридов иттрия

#### 3.1.1 Термическое поведение оксигидроксидов иттрия

Большинство исследователей не уделяет особого внимания условиям гидролиза солей переходных металлов. Анализ литературных источников показал, что в большинстве случаев при описании методики получения оксигидроксидов указывают исходную соль, гидролитический агент и рН синтеза. Концентрации исходной соли, время гидролиза, длительность созревания и другие условия получения оксигидроксидов как правило остаются в стороне. Поэтому зачастую попытки повторить синтезы, описанные в литературе, в условиях другой лаборатории, не оказываются успешными. Исследователям приходится дорабатывать описанную методику, находя те нюансы в условиях получения, которые не указаны в оригинальной работе, но оказывают значительное влияние на физико-химические свойства продуктов.

Так, при гидролизе нитрата иттрия изменение рН в интервале 9,0...9,5 с шагом 0,1 ед. рН наблюдаются существенные изменения сорбционных свойств оксигидроксидов иттрия по отношению к ионам иттрия [133], а также структурно-морфологических характеристик [134]. На рисунке 3.1 показана морфология образцов, полученных при рН 9,0 и 9,5. При рН 9,0 частицы, из которых состоит образец, имеют ярко выраженную слоистую структуру, при рН 9,5 – игольчатую форму. В работе [134] показано, что при рН синтеза около 9,2 происходит резкое изменение характеристик, в частности, сорбционных, что в соответствии с данными [135, 136] связано с перезарядкой поверхности золевых частиц. То есть при рН около 9,2 наблюдается точка нулевого заряда оксигидроксидных частиц ( $pH_{т.н.з.}$ ).



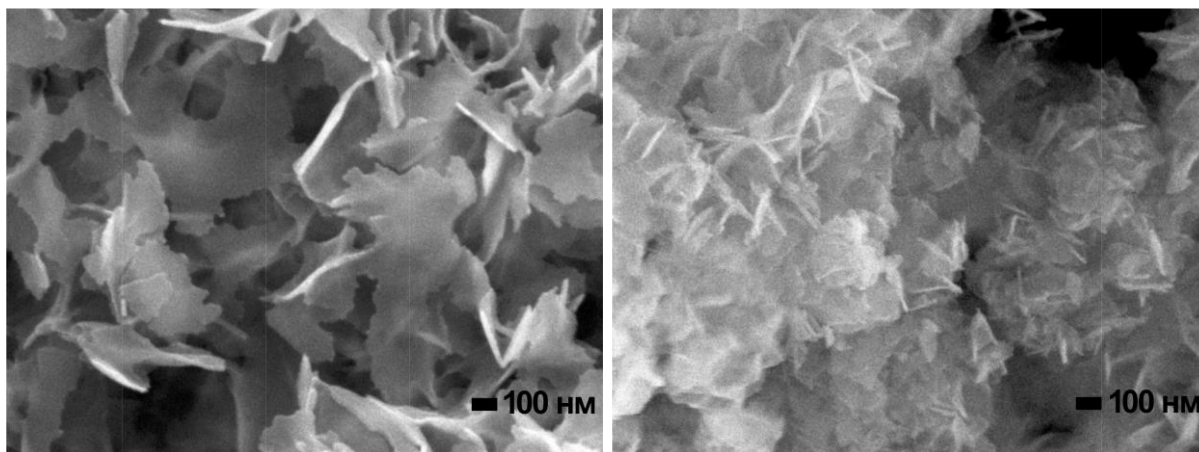


Рисунок 3.1 – Микрофотографии оксигидроксида иттрия, синтезированного: а) при рН 9,0 ( $< \text{pH}_{\text{т.н.з.}}$ ) и б) 9,5 ( $> \text{pH}_{\text{т.н.з.}}$ ) [135]

На рисунке 3.2 показаны характерные дифрактограммы образцов, синтезированных из раствора нитрата иттрия при значениях рН растворов больших и меньших рН т.н.з.. Анализ дифрактограмм показывает, что в процессе гидролиза нитрата иттрия золь-гель методом образуются слабокристаллические соединения оксигидроксида иттрия. Основные пики, согласно базе данных ICDD-COD-Inorg Rev218120 2019.09.10, соответствуют кубическому оксиду иттрия, кроме рефлекса при  $10^\circ$  ( $2\theta$ ), который, по-видимому, обусловлен наличием слоистой структуры материалов [60]. Следует отметить, что высота пиков на дифрактограммах образца, полученного до рН т.н.з выше, чем у образца, синтезированного при рН, большим рН т.н.з, что вероятно, обусловлено его более высокой кристаллическостью.

На рисунках 3.3 и 3.4 показаны кривые термического анализа и масс-спектры, записанные в режиме мониторинга для газов, обнаруженных при предварительном исследовании в режиме сканирования: 18 Да ( $\text{H}_2\text{O}$ ), 30 Да ( $\text{NO}$ ) и 44 Да ( $\text{CO}_2$ ) для образцов, полученных из нитратов иттрия при различных значениях рН.

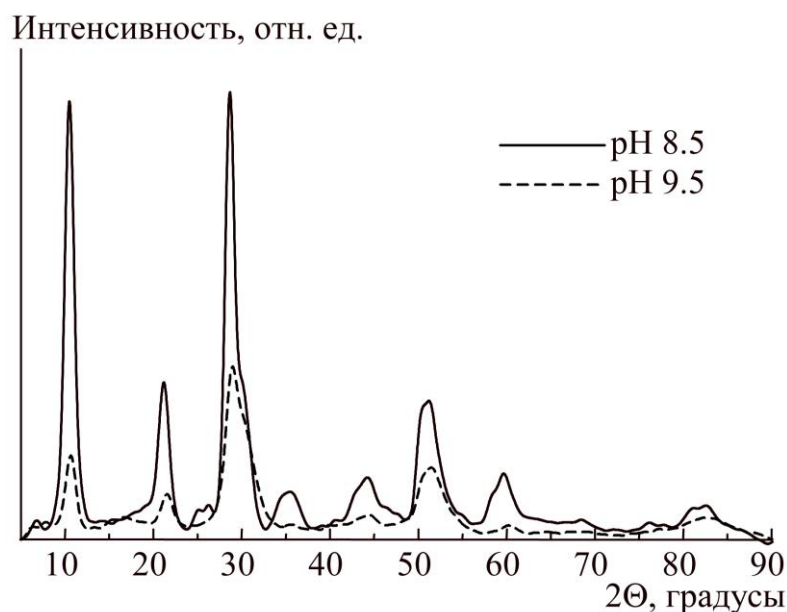


Рисунок 3.2 – Рентгеновские дифрактограммы продуктов гидролиза нитрата иттрия, проведённого при разных рН

Как следует из представленных рисунков, полная термическая дегидратация образцов завершается примерно при одной температуре с разложением примесных солей при  $600^{\circ}\text{C}$  для всех рН синтеза. Следует отметить, что для всех оксигидроксидных образцов, полученных в любых условиях и из любых прекурсоров полная дегидратация завершается при температуре  $550\text{--}600^{\circ}\text{C}$ . Однако, профили как термоаналитических, так и масс-спектрометрических кривых сильно отличаются. В приведённом примере у образца, полученного при рН 9,5, очень небольшое количество воды удаляется в интервале температур от комн. до  $200^{\circ}\text{C}$ . В литературе как правило эту воду приписывают поровой и кристаллогидратной [137]. Вероятно, это связано с игольчатой формой частиц: на поверхности воды почти нет, а игольчатая форма предполагает низкопористую структуру материала.

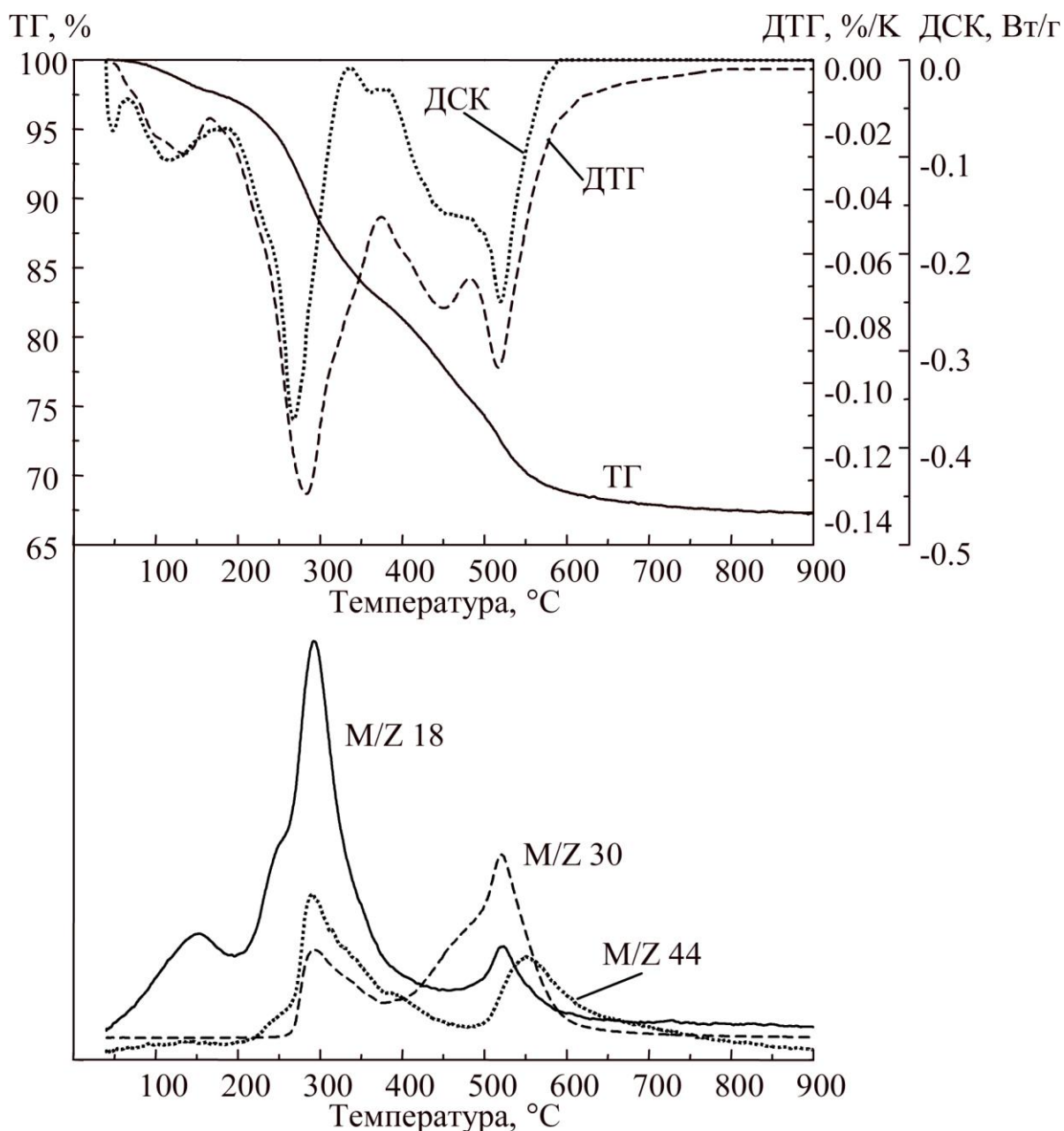


Рисунок 3.3 – Кривые термического анализа и масс-спектры продукта гидролиза нитрата иттрия, полученного при pH 8,5

Удаление химически связанной воды в интервале 200...600 °C также происходит по-разному. У образцов, полученных при  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{т.н.з.}}$ , пики дегидратации имеют намного меньшую полуширину, чем у оксигидроксидов, синтезированных при  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{т.н.з.}}$ . 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, синтезированного при pH 8,5, сопровождается частичным удалением нитрогрупп, о чём свидетельствует пик на

масс-спектре для  $M/Z = 30$  при температуре  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ . И в первом, и во втором случае удаление гидроксигрупп сопровождается удалением и нитратных, и карбонатных групп в области  $510\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

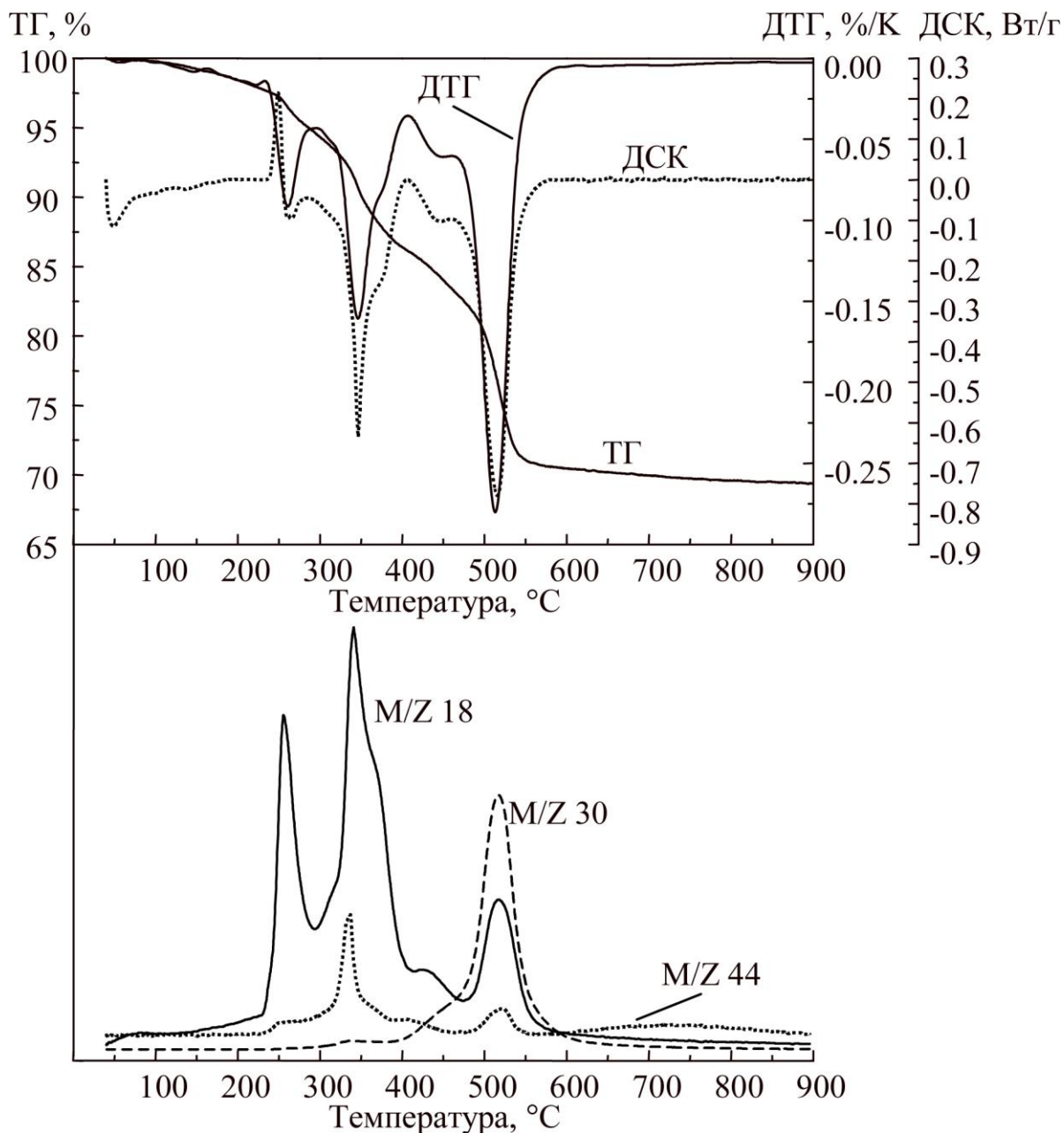


Рисунок 3.4 – Кривые термического анализа и масс-спектры продукта гидролиза нитрата иттрия, полученного при pH 9,5

Анализ кривых ДСК для данных образцов показывает наличие экзоэффекта для образца, полученного при pH 9,5 (выше  $pH_{т.н.з.}$ ), что может свиде-

тельствовать о появлении кристаллической фазы при температуре 250 °С. Количество кристаллической фазы не велико и при охлаждении она, вероятно, подвергается разрушению, поэтому установить факт кристаллизации и определить вид кристаллов при помощи рентгенофазового анализа не удалось.

Анализ масс-спектров газообразных продуктов термолиза оксигидроксидов иттрия, полученных из нитратов иттрия, показывает наличие в структуре образцов значительного количества нитрат- и карбонат-ионов, которые вероятно располагаются в межслойном пространстве образующихся структур. Количество захватываемых противоионов исходных солей примерно одинаково для бромидов, хлоридов и нитратов иттрия [97], и в среднем составляет около 0,3 ионов  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$  и  $\text{Br}^-$  в расчёте 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.

Продукты щелочного гидролиза хлорида и бромида иттрия также содержат значительные примеси исходных хлорид- и бромид-ионов, не удаляющихся отмывкой. На примере продуктов гидролиза бромидов иттрия проиллюстрируем, что количество включённых противоионов в структуру образцов зависит не только от рН синтеза, но и от времени проведения гидролиза. Для выбора интервалов времени гидролиза провели предварительные исследования по зависимости ряда свойств продуктов гидролиза нитрата, бромида и хлорида иттрия от времени гидролиза. В качестве характеристик образцов использовали данные об общем брутто-составе, количестве примесных противоионов исходной соли и карбонат-ионов, стадийность термического разложения и температуру максимумов на термоаналитических кривых ДТГ и ДСК. Из литературных источников известно, что значительное влияние на структуру и морфологию образцов оказывает гидротермальная обработка [51–53, 138]. Для определения влияния времени гидролиза на свойства образцов, сравнивали характеристики как исходных оксигидроксидов, полученных золь-гель методом, так и продуктов их последующей гидротермальной обработки.

Установлено, что данные характеристики изменяются значительным образом, то есть изменения выше ошибки измерения, в зависимости от десятичного логарифма от времени гидролиза. Так, 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 минут. При дальнейшем увеличении времени 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.

Таким образом, для исследования зависимости характеристик от времени гидролиза выбрали значения времени 0,1, 1,0 и 24 ч.

В таблице 3.1 приведены значения относительных мольных долей ( $\chi$ ) примесных бромидов, определённых методом EDS, а на рисунке 3.5 показано изменение содержания примесных бромидов при варьировании pH, времени синтеза для образцов, полученных золь-гель методом до гидротермальной обработки и после неё. Как видно из приведённых данных, изменения содержания бромидов в наибольшей степени наблюдаются для образцов, полученных при времени гидролиза 0,1 ч, и в основном зависят от pH синтеза. При pH 8 содержание бромидов резко падает после выдержки в автоклаве, при pH 9 остаётся примерно постоянным, а при pH 10 резко возрастает. При времени синтеза 1 ч после гидротермальной обработки содержание бромидов незначительно снижается, а при длительности гидролиза 24 ч также незначительно возрастает.

Как указано выше, по данным ТГ-ДСК-МС, кроме противоионов исходных солей все оксигидроксиды, полученные золь-гель методом как до, так и после гидротермальной обработки содержат значительные количества карбонат-ионов. Эти данные получены как для оксигидроксидов, синтезированных из нитратов иттрия, так и из хлоридов и бромидов [139]. Карбонат-ионы в большинстве случаев удаляются в виде  $\text{CO}_2$  вместе с

высокотемпературной частью химически связанной воды при температуре около 500–550 °С. Но в некоторых случаях удаление карбонатов происходит при температуре 700–900 °С. В первом случае карбонат-ионы, по-видимому замещают ОН-группы в оксигидроксидном материале. Так как карбонат-ионы двухвалентные, один ион замещает две ОН-группы. Высокие температуры отщепления позволяют предположить, что эти ОН-группы являются мостиковыми. Во втором случае, при температуре 700–900 °С, удалению карбонат-ионов не соответствует дегидратация. Следовательно, в таких образцах карбонат-ионы связаны непосредственно с оксидной (в данном температурном диапазоне существует только оксид иттрия) матрицей.

Таблица 3.1 – Относительные молярные доли бромид-ионов в исходных образцах (исх.) и после гидротермальной обработки (гидр.)

Время гидролиза и рН	$\chi(\text{Br})$ исх.	$\chi(\text{Br})$ гидр.
0,1 ч, рН 8	0,672	0,392
0,1 ч, рН 9	0,140	0,220
0,1 ч, рН 10	0,061	0,685
1,0 ч, рН 8	0,420	0,373
1,0 ч, рН 9	0,371	0,240
1,0 ч, рН 10	0,317	0,280
24 ч, рН 8	0,225	0,395
24 ч, рН 9	0,260	0,389
24 ч, рН 10	0,269	0,268

Примечание: расчёт сделан по отношению к содержанию иттрия

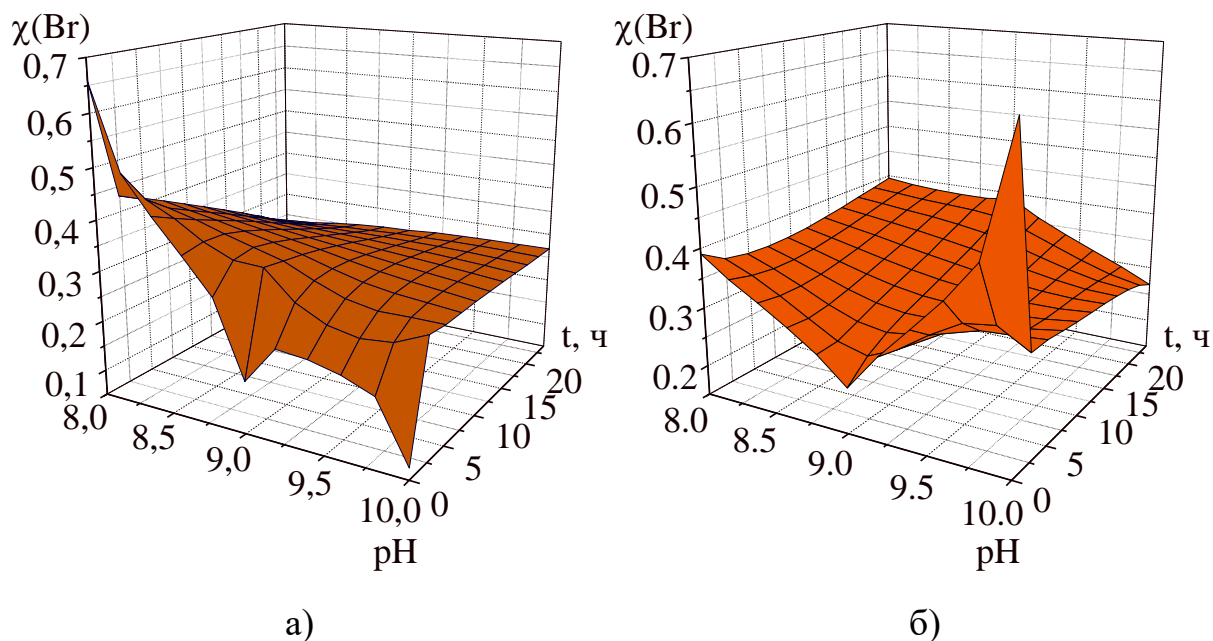


Рисунок 3.5 – Изменение содержания бромид-ионов в образцах до (а) и после (б) гидротермальной обработки

При термолизе бромид-ионы отщепляются в виде  $\text{HBr}$  ( $M/Z = 81$  Да), аналогично оксигидроксидам, полученным гидролизом хлорида иттрия, при термолизе которых хлориды удаляются в виде  $\text{HCl}$  ( $M/Z = 36,5$  Да). Нитрат-ионы разлагаются с образованием  $\text{NO}$  ( $M/Z = 36,5$  Да).

Термическое разложение нитратов в некоторых случаях происходит в две стадии – при температуре  $250\text{--}350$  °С и при температуре  $450\text{--}500$  °С. В большинстве случаев – в одну стадию при температуре  $450\text{--}500$  °С. Температурные диапазоны обеих стадий соответствуют удалению химически связанной воды. Вероятно, нитрат-ионы замещают  $\text{OH}$ -группы в оксигидроксидной матрице и поэтому при термолизе удаляются вместе с ними.

Температурные интервалы удаления галогеновых примесей значительно отличаются от примесных нитратов. Пик удаления бромидов наблюдается при температуре около  $900$ , а хлоридов –  $1100$  °С. Высокие температуры отщепления говорят о том, что, примесные галогениды связаны непосредственно с оксидной матрицей и связь хлорид-ионов сильнее, чем



бромид-ионов. В редких случаях бромид-ионы удаляются при температуре около 500 °С вместе с химически связанной водой. Видимо, в этих случаях бромид-ионы по каким-то причинам не связываются с оксидной матрицей, а замещают ОН-группы.

Термическое разложение оксигидроксидов, полученных гидролизом бромид-ионов показана на рисунках 3.6 и 3.7.

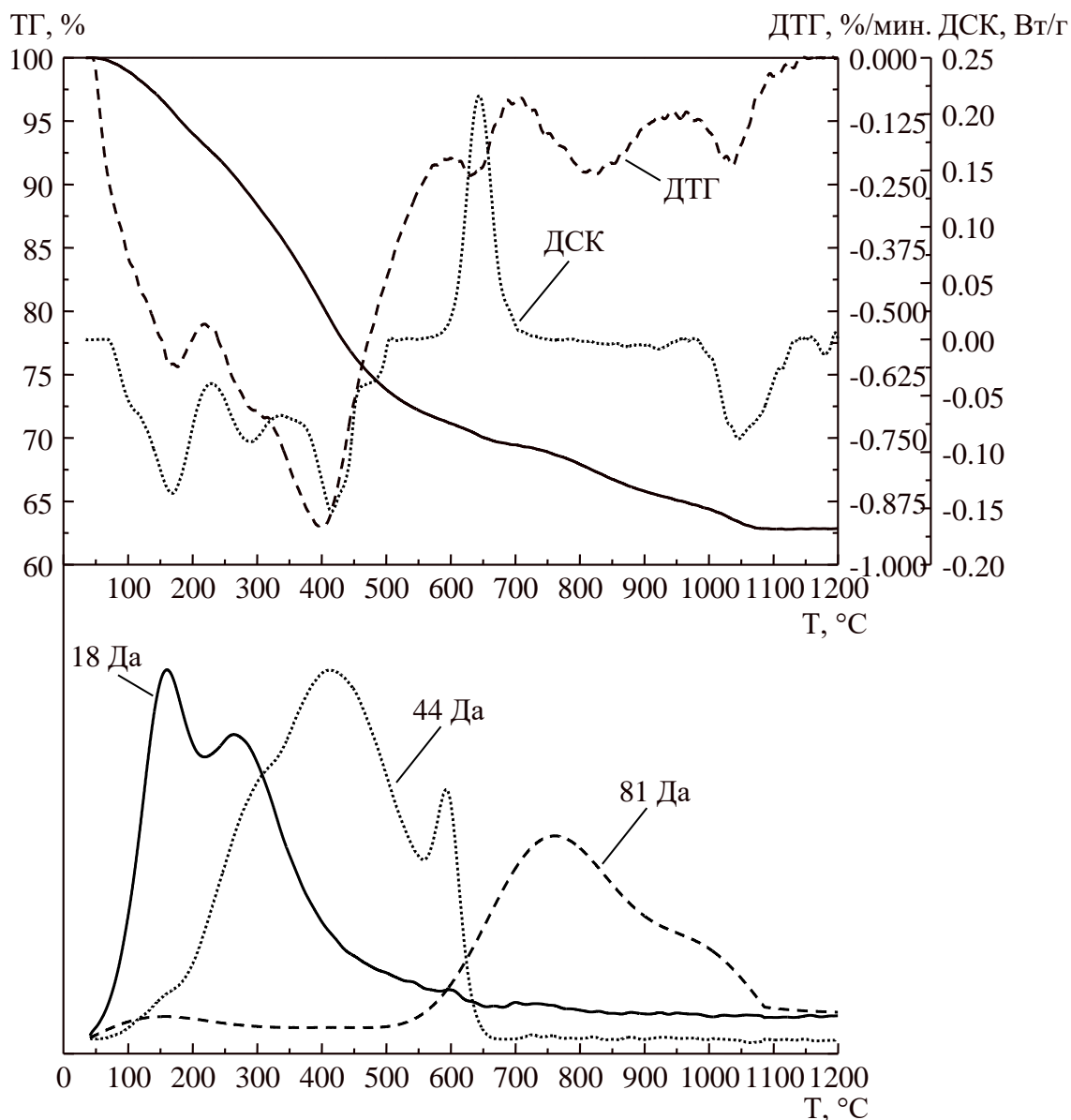


Рисунок 3.6 – Характерный вид термоаналитических и масс-спектрометрических кривых продуктов гидролиза бромида иттрия, полученного золь-гель методом

18, 44 и 81 Да – МС-кривые, записанные в режиме мониторинга

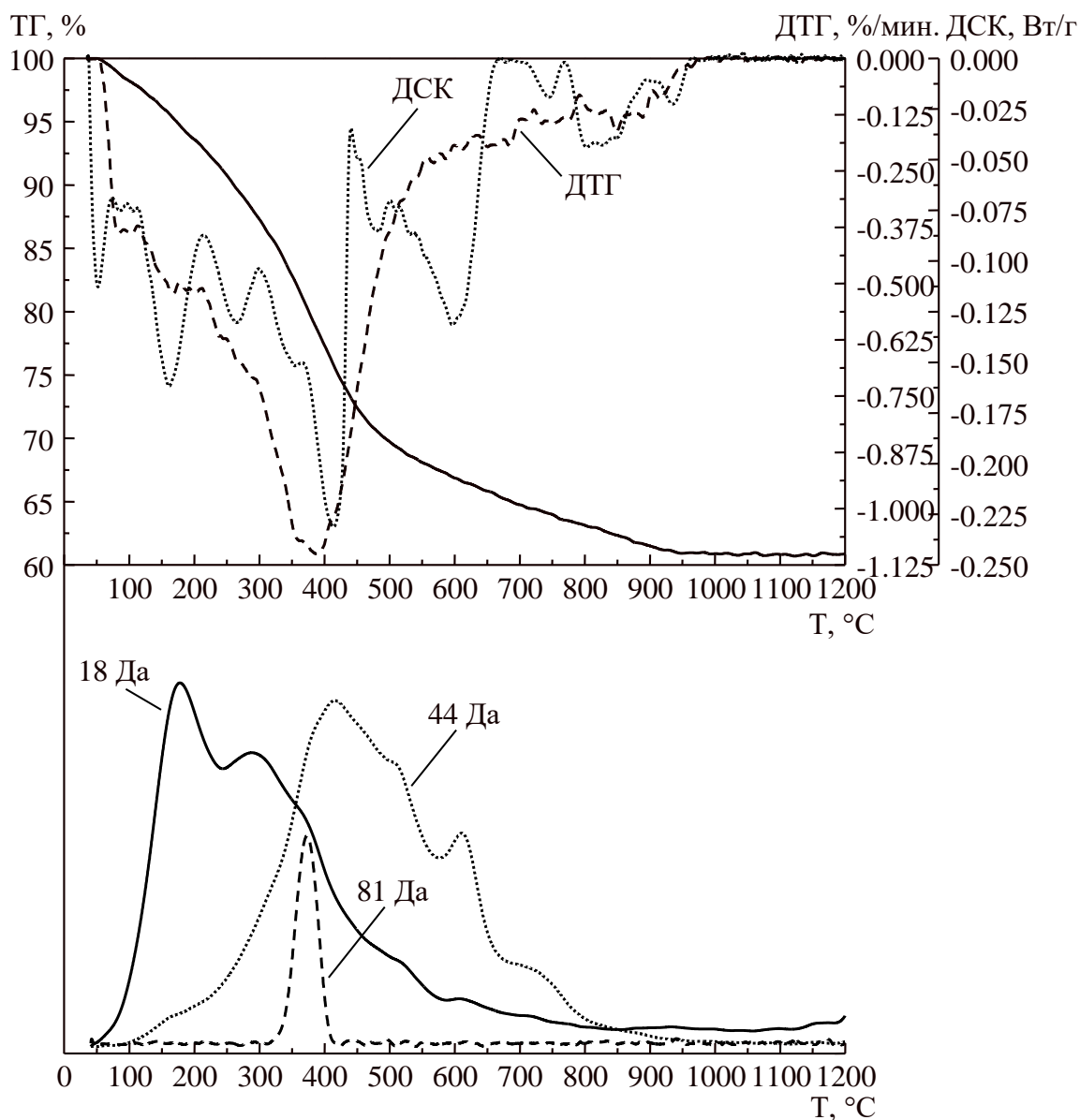


Рисунок 3.7 – Удаление примесных бромидов при низких температурах  
(рН синтеза 10, время гидролиза 0,1 ч)

18, 44 и 81 Да – МС-кривые, записанные в режиме мониторинга

В образцах, синтезированных при рН 10 углекислый газ частично удаляется вплоть до 900 °С, что особенно характерно для оксигидроксидов, подвергнутых гидротермальной обработке. А при рН синтеза 10 и времени гидролиза 0,1 ч, при котором образец имеет минимальное содержание примесных бромидов, все данные примеси удаляются в узком интервале 350...400 °С (рисунок 3.7), что, по-видимому, означает, что они замещают ОН-группу и не связаны непосредственно с оксидной матрицей.

Температурные интервалы дегидратации образцов, полученных из бромида иттрия, совпадают с теми, которые наблюдаются для оксигидроксидов иттрия, полученных из растворов нитратов и хлоридов [139]: от комн. до 200 °С удаляется адсорбированная и поровая вода, в интервале 200...350 °С – вода от концевых поверхностных групп, 350...550 °С – вода от мостиковых ОН-групп.

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. На рисунке 3.8 представлено сравнение характерных термоаналитических кривых исходных и обработанных гидротермально образцов.

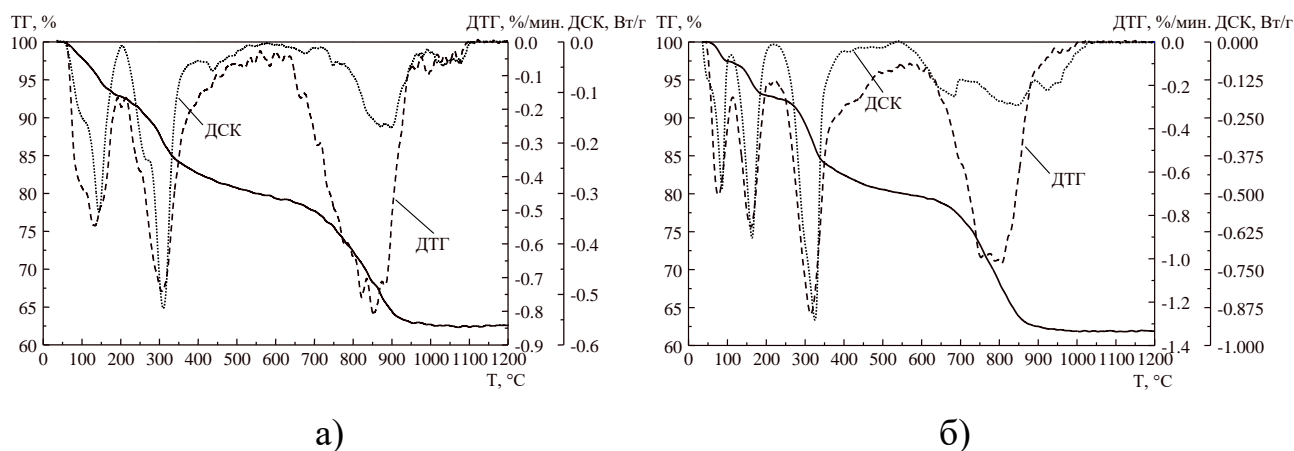


Рисунок 3.8 – Характерный вид термоаналитических кривых исходного (а) и гидротермально обработанного образцов (б);

условия синтеза: 1 ч, рН 9

### 3.1.2 Рентгенофазовый анализ оксигидроксидов иттрия

Рентгенофазовый анализ показал, что почти все полученные образцы имеют некоторую кристаллическую упорядоченность. Рентгеноаморфными являются только ксерогели, полученные при времени гидролиза 0,1 ч и рН синтеза 9 и 10. Оксигидроксиды иттрия, полученные из бромидных растворов

не содержат фазы ни чистого оксида, ни чистого гидроксида иттрия. При помощи имеющейся базы данных идентифицировать кристаллические фазы не удалось.

При изменении времени гидролиза наибольшая кристалличность наблюдается у образцов, для которых гидролиз проводился в течение часа. На рисунке 3.9 показаны рентгеновские дифрактограммы продуктов гидролиза бромидов иттрия, полученных при одном рН и различном времени введения гидролитического агента. Как видно из рисунка, наибольшей кристалличностью отличаются образцы, синтезированные при гидролизе в течение 1 ч. Аналогичные зависимости наблюдаются при сравнении рентгеновских дифрактограмм, записанных для других рН синтеза.

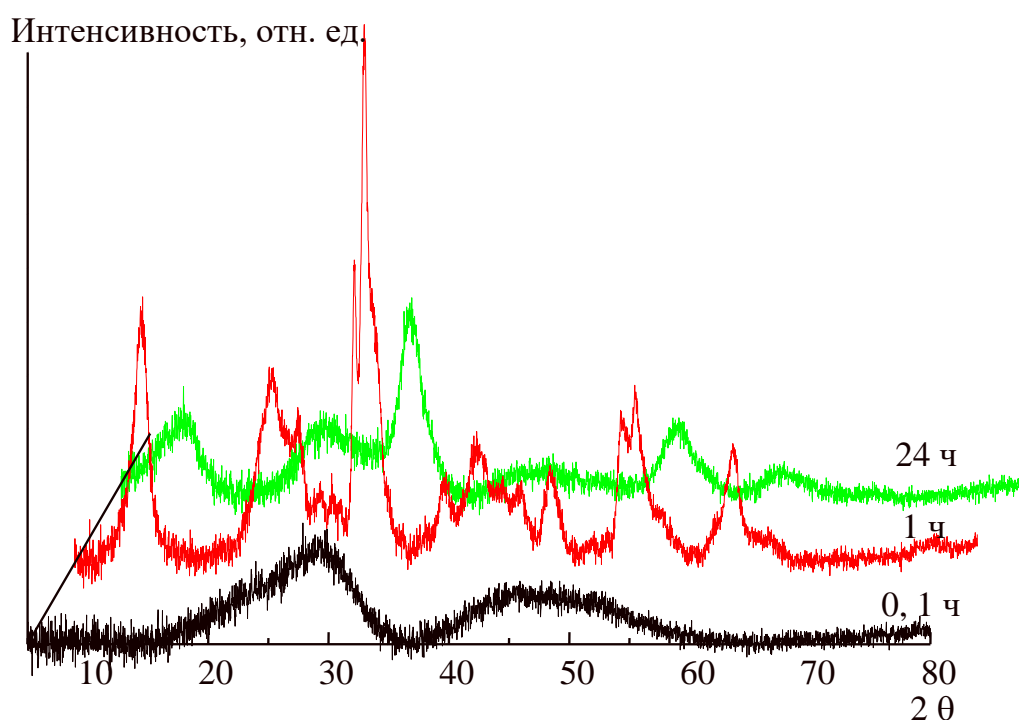


Рисунок 3.9 – Изменение рентгеновских дифрактограмм при варьировании времени гидролиза (рН синтеза 9,0, золь-гель метод)

Кристалличность ожидаемо растёт у образцов после гидротермальной обработки. На рисунке 3.10 представлены дифрактограммы тех же образцов,

что и на рисунке 3.9, после гидротермальной обработки. 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  $10^\circ 2\theta$ , видимо, соответствующий межслоевому расстоянию. Единственное исключение – образцы, время гидролиза которых составило 0,1 ч и pH 10. Но после гидротермальной обработки данный рефлекс появляется и у этих образцов.

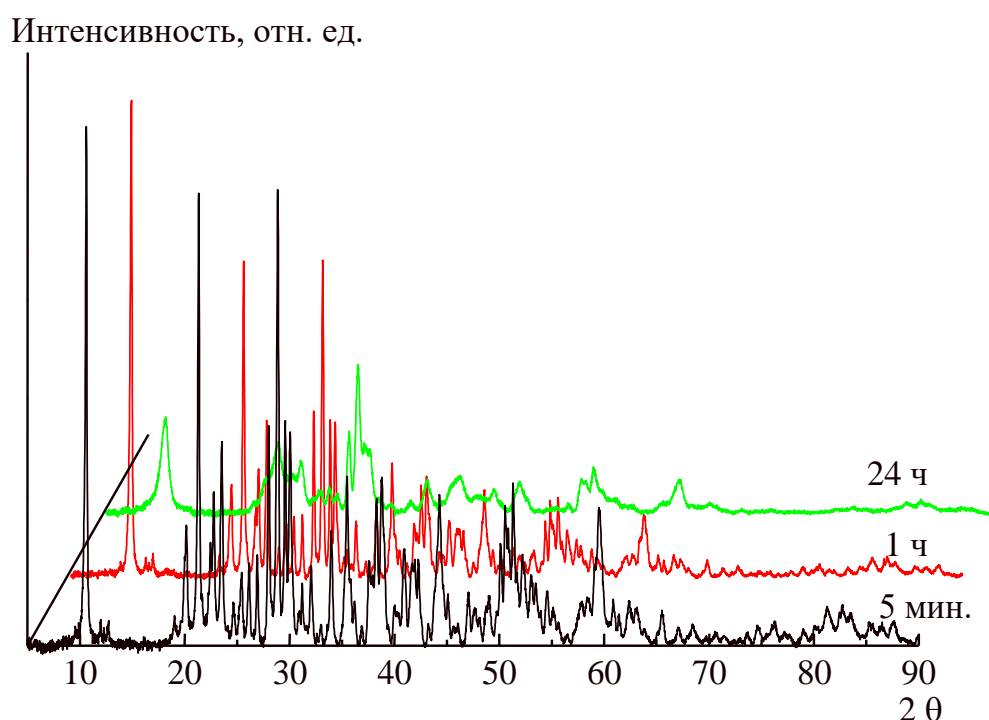


Рисунок 3.10 – Изменение рентгеновских дифрактограмм при варьировании времени гидролиза (pH синтеза 9,0, гидротермальная обработка)

При изменении pH синтеза максимальной кристалличностью обладают образцы, синтезированные при pH 9, минимальной – при pH 10. На рисунке 3.11 показаны рентгеновские дифрактограммы оксигидроксидов иттрия, синтезированных при времени гидролиза 1 ч и различных pH. Характерной особенностью дифрактограмм, полученных при pH 8 является наличие достаточно узких интенсивных рефлексов отсутствующих или незначительно

выраженных на дифрактограммах других образцов (около 26, 43, 71° по 2θ). Имеющаяся в нашем распоряжении база данных не позволила идентифицировать кристаллическую фазу. На рисунке 3.12 представлены дифрактограммы образцов, полученных при времени гидролиза 1 ч и различных рН после гидротермальной обработки. Следует отметить, что после гидротермальной обработки данная фаза исчезает (рисунок 3.12). Следовательно, она не является термодинамически стабильной и в условиях гидротермальной обработки растворяется.

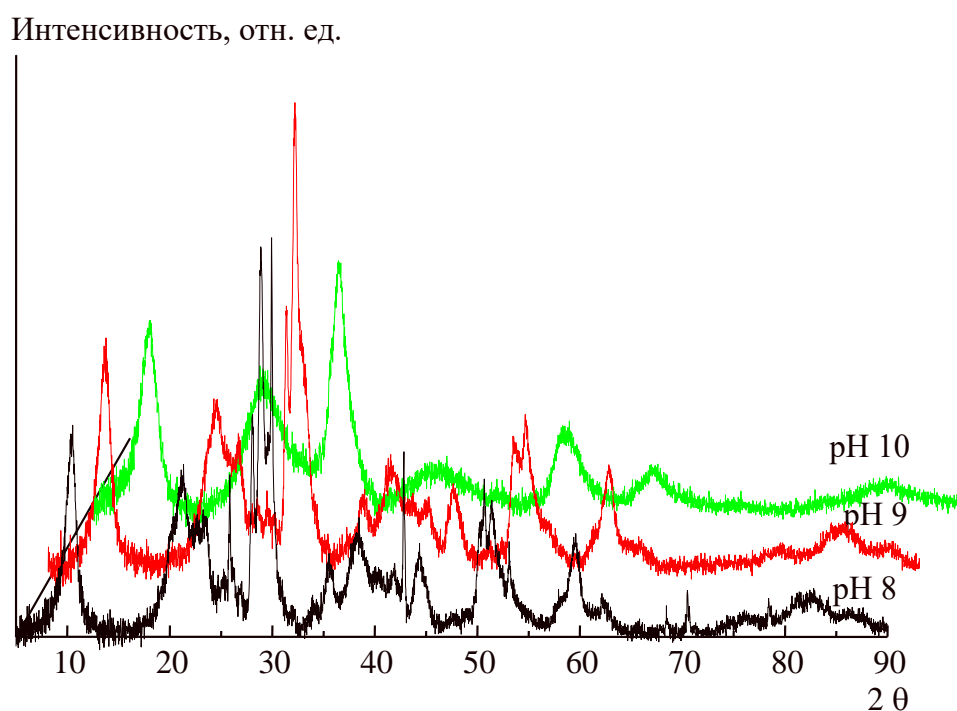


Рисунок 3.11 – Изменение дифрактограмм при возрастании рН синтеза (время гидролиза 1 ч, золь-гель метод)

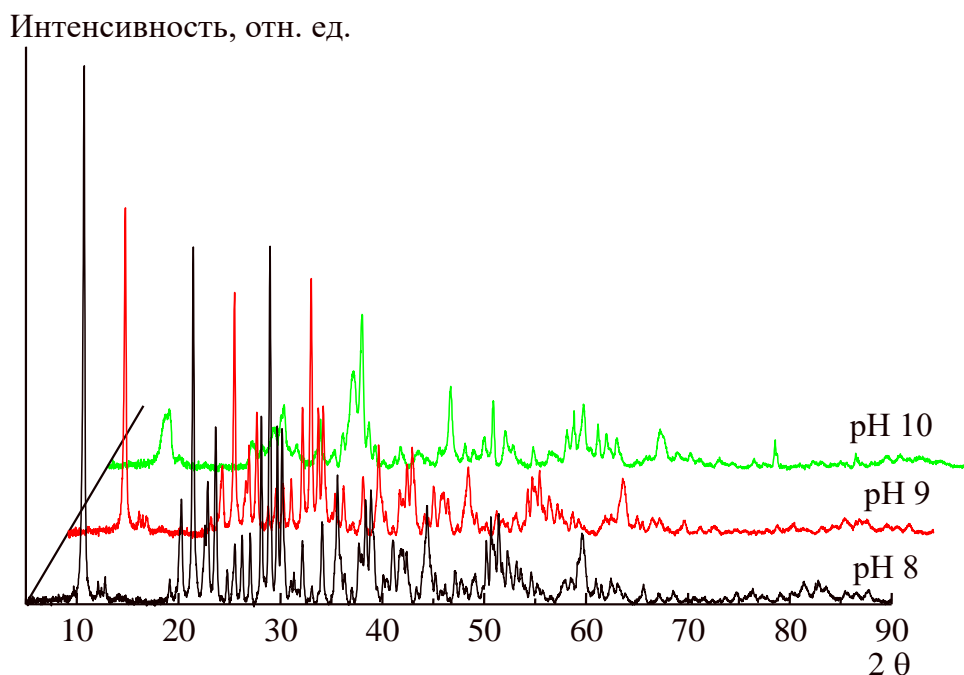
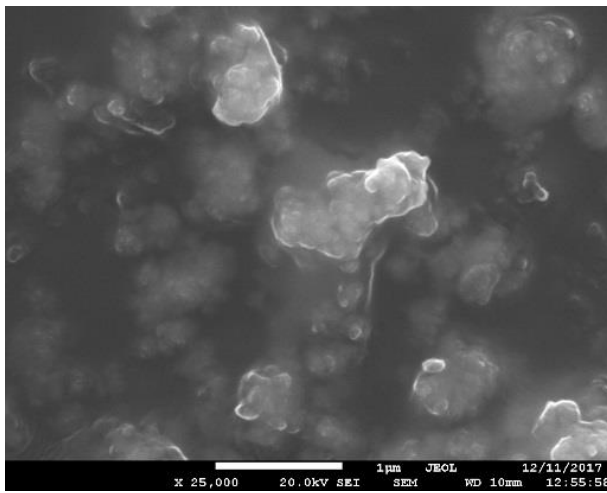


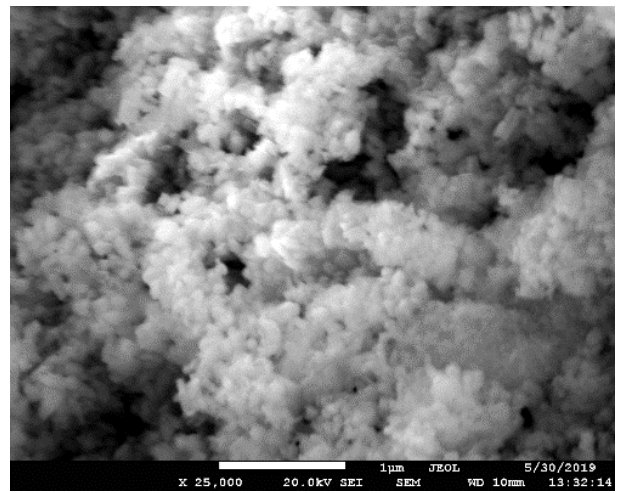
Рисунок 3.12 – Изменение дифрактограмм при возрастании pH синтеза (время гидролиза 1 ч, гидротермальная обработка)

### 3.1.3 Электронно-микроскопическое исследование образцов

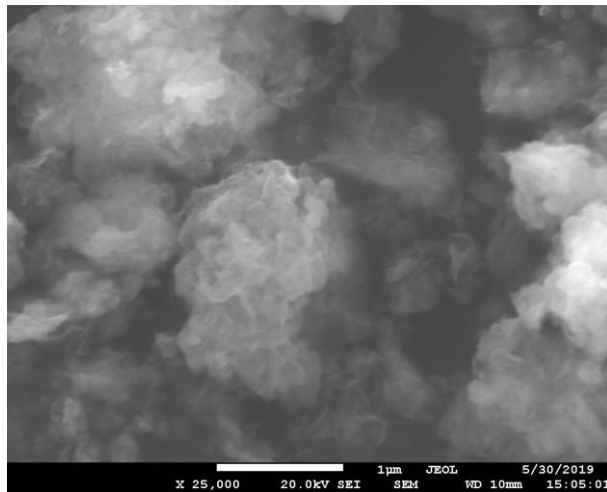
Исследование образцов методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) показало, что морфология образцов существенно зависит как от условий синтеза, так и от гидротермальной обработки. При времени гидролиза 0,1 ч все образцы, не зависимо от pH синтеза, представляют собой крупные агрегаты размером от 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. После гидротермального воздействия частицы небольшого размера переходят в маточный раствор и агрегаты распадаются на отдельные частицы с некоторой перестройкой структуры (что показано выше по изменению рентгеновских дифрактограмм). Так, образцы, полученные при pH 8, после гидротермального воздействия состоят из отдельных сфероидальных частиц размером около 100 нм для времени гидролиза 0,1 и 1,0 ч. При времени гидролиза 24 ч (и том же pH синтеза) гидротермальная обработка приводит к формированию палочкообразных структур длиной 1–1,5 мкм и диаметром 20–70 нм. Данные изменения морфологии оксигидроксидов иттрия показаны на рисунке 3.13.



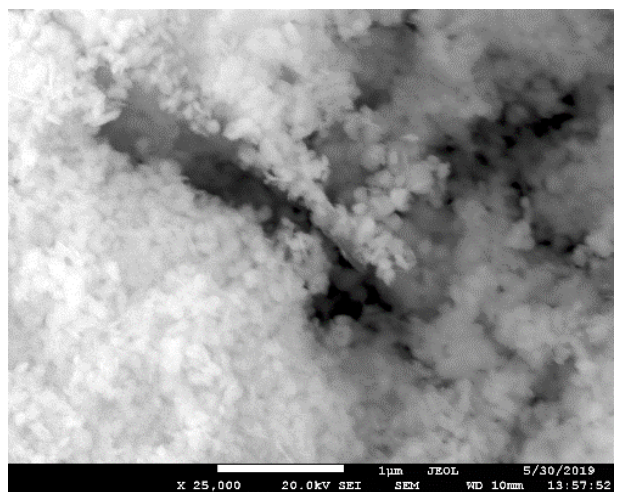
а)



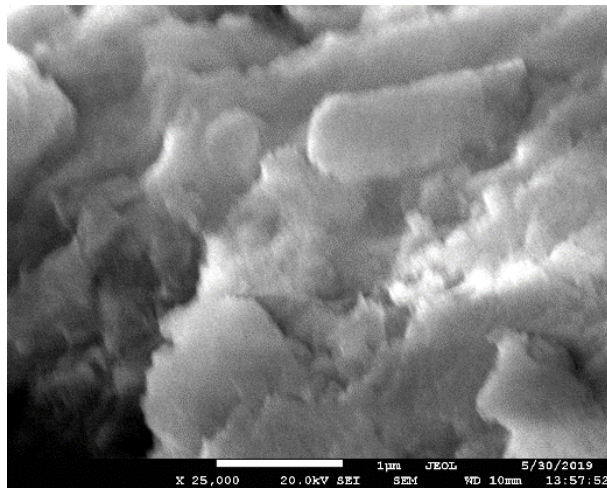
б)



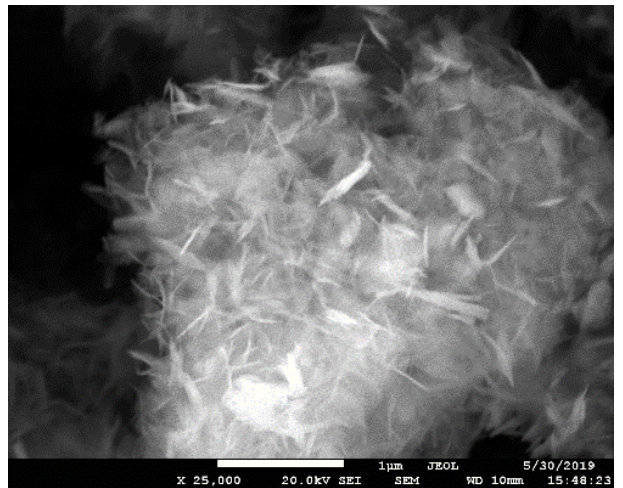
в)



г)



д)



е)

Рисунок 3.13 – СЭМ изображения образцов, полученных при pH 8  
 Время гидролиза: а) и б) 0,1 ч, в) и г) 1,0 ч, д) и е) 24 ч; а), в) д) – золь-гель метод; б), г), е) – гидротермальная обработка



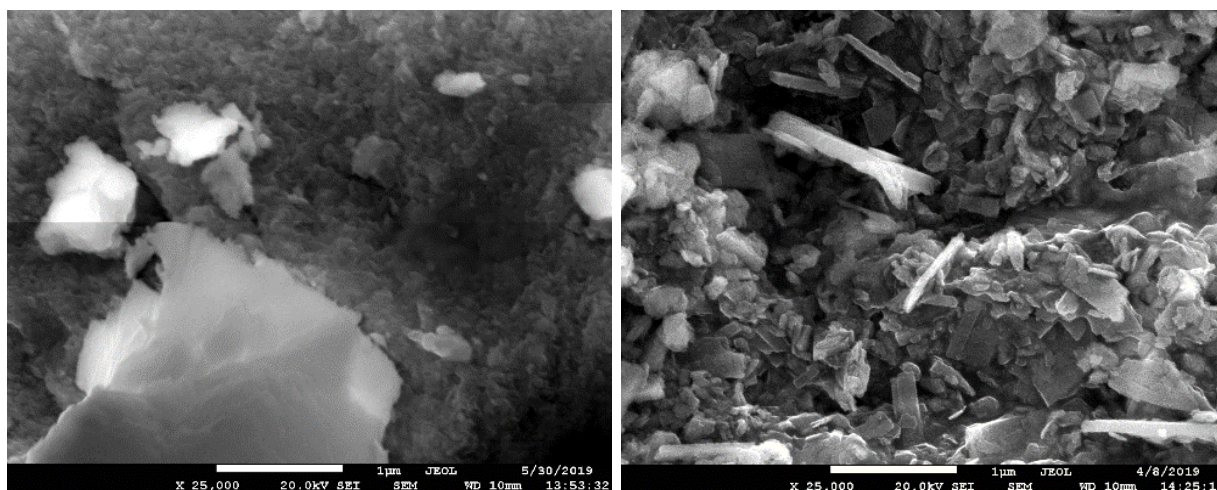


Рисунок 3.14 – Изменение морфологии при гидротермальной обработке образцов, полученных при времени гидролиза 1 ч (рН синтеза 10)

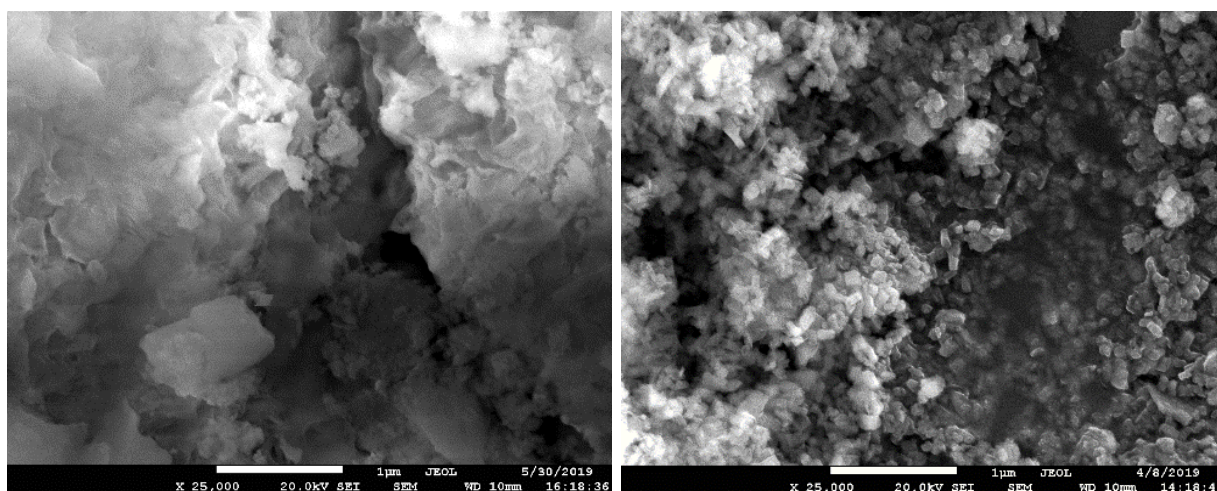
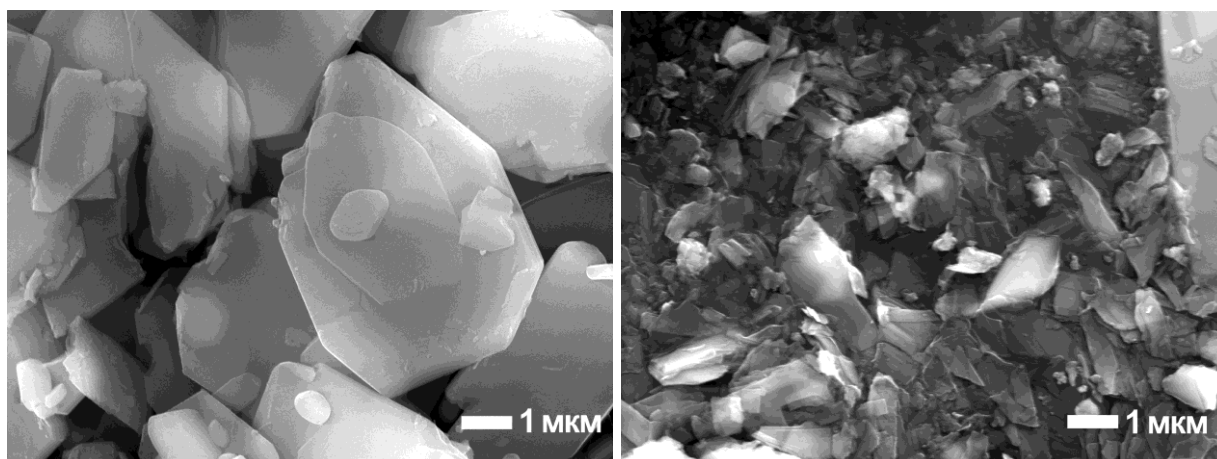


Рисунок 3.15 – Изменение морфологии при гидротермальной обработке образцов, полученных при времени гидролиза 24 ч (рН синтеза 9)

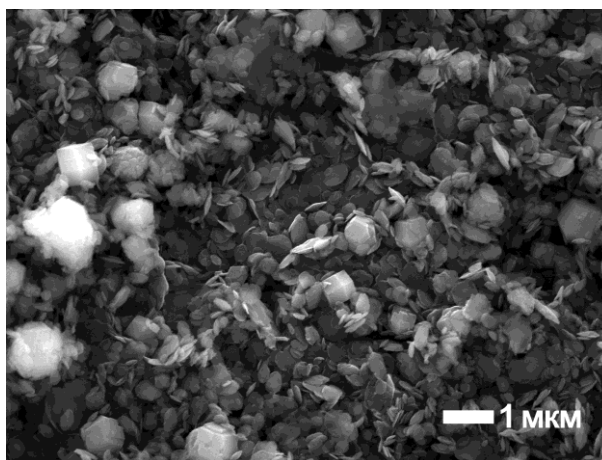
Сравнение морфологии оксигидроксидов иттрия, полученных из нитратов, бромидов и хлоридов иттрия показывает, что при прочих равных условиях наименьшим разбросом размеров и формы частиц обладают оксигидроксиды, синтезированные из хлоридов иттрия. На рис. 3.16 представлены пластинчатые частицы, полученные 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 исполь-

зовании нитрата иттрия образуются частицы диаметром около 5 мкм и толщиной около 200 нм. Гидролиз в тех же условиях бромида иттрия приводит к формированию пластинчатых частиц неправильной формы с большой дисперсией морфологических характеристик, со средним размером частиц около 500 нм и толщиной около 20 нм.



а)

б)



в)

Рисунок 3.16 – 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

Одним из важнейших направлений применения оксидов иттрия является его использование в качестве люминофора. Особенно эффективны люминофоры на основе оксида иттрия, допированного европием и неодимом. Для синтеза допированных материалов использовали нитрат иттрия, так как сведения по гидролизу нитратных солей в литературе представлены наиболее подробно.

На рисунках 3.17 и 3.18 представлены спектры образцов, допированных соответственно европием и неодимом с разным содержанием допанта, записанные в режиме диффузного отражения с антибликовой плёнкой.

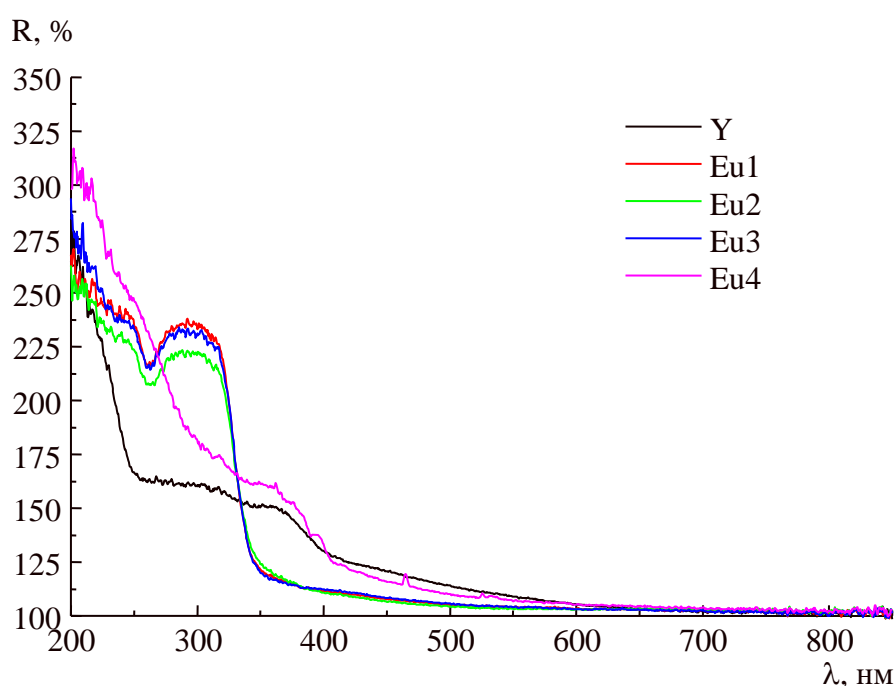


Рисунок 3.17 – Спектры отражения образцов оксигидроксида иттрия, допированных европием

Y – недопированный оксигидроксид иттрия, Eu 1, Eu 2, Eu 3, Eu 4 – образцы, содержащие 2,97, 13,8, 25,2 и 34,8 % мол. европия соответственно

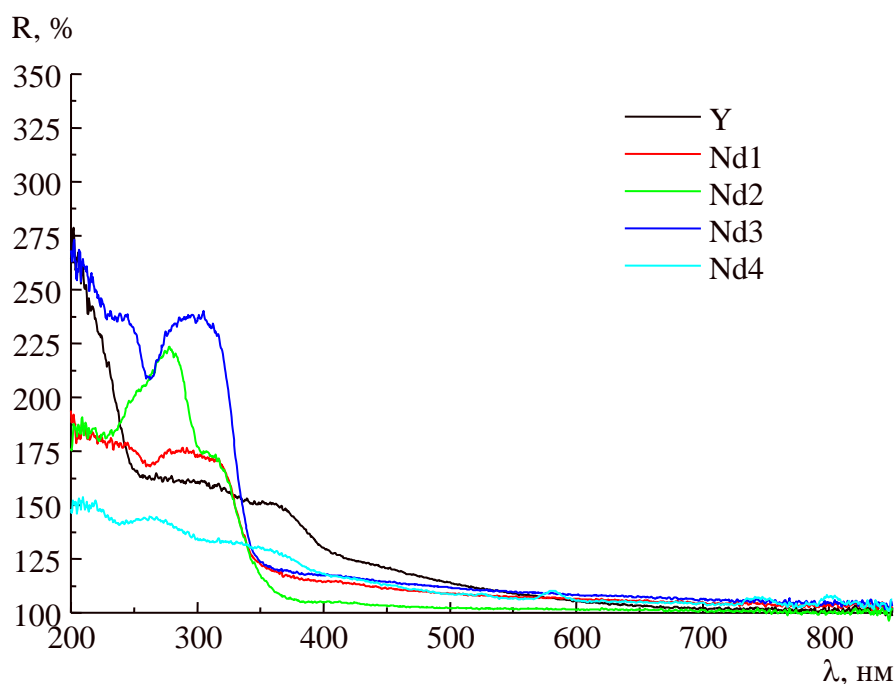


Рисунок 3.18 – Спектры отражения образцов оксигидроксида иттрия, допированных неодимом

Y – недопированный оксигидроксид иттрия, Nd 1, Nd 2, Nd 3, Nd 4 – образцы, содержащие 2,97, 13,8, 25,2 и 34,8 % мол. неодима соответственно

Образцы имеют визуально белый цвет, поэтому все линии лежат выше 100 %, что свидетельствует о люминесценции. Как видно из рисунков 3.17 и 3.18, образцы люминесцируют с максимумом около 300 нм, что несколько выше, чем в аналогичных образцах, полученных гидротермальным методом [102]. Максимум несколько смещается в зависимости от содержания допанта, особенно в образцах, содержащих неодим. Люминесценция для обоих допантов примерно одинаковая, но у образцов, содержащих неодим, часть излучения наблюдается ближе к видимой области, в отличие от оксигидроксидов, допированных европием (за исключением образца Eu4). Поэтому при визуальном наблюдении люминесценции под ультрафиолетовой лампой (применяемой для проведения тонкослойной хроматографии) образцы, допированные неодимом, выглядят более яркими, чем образцы, допированные европием (рисунок 3.19).



а)

б)

Рисунок 3.19 – Визуальное наблюдение люминесценции под ультрафиолетовой лампой в образцах, допированных европием (а) и неодимом (б)

Повышение доли европия с 1 до 10 % об. (Eu1 – Eu3) в исходном растворе не изменяет люминесценцию в пределах ошибки. В образцах, допированных неодимом, напротив, повышение доли допанта изменяет и интенсивность, и профиль кривых. Наибольшей люминесценцией обладают образцы, в которых при синтезе добавлен 25,2 % мол. неодима. При 34,8 % мол. люминесценция почти исчезает для обоих допантов.

На рисунках 3.20 и 3.21 показаны рентгеновские дифрактограммы допированных материалов, а также недопированного образца. 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. Следует отметить, что введение обоих допантов влияет на наличие рефлекса при  $10^\circ 2\theta$ , предположительно отвечающего за слоистую структуру. При добавлении в исходный раствор 2,97 % мол. европия или неодима рефлекс исчезает, то есть слоистая структура разрушается. Далее при росте содержания допанта в случае европия этот рефлекс появляется при введении 13,8 и 34,8 % мол., причём для 13,8 % мол. размер кристаллов довольно велик (см. врезку на рисунке 3.20). Введение неодима приводит к появлению рефлекса при  $10^\circ 2\theta$  также при 13,8 и 34,8 % мол. допанта в растворе, но максимально высокий и узкий и высокий пик наблюдается для 34,8 % мол. (см. врезку на рисунке 3.21). Для образцов, синтезированных при

добавлении 25,2 % мол. как европия, так и неодима, данный рефлекс почти отсутствует.

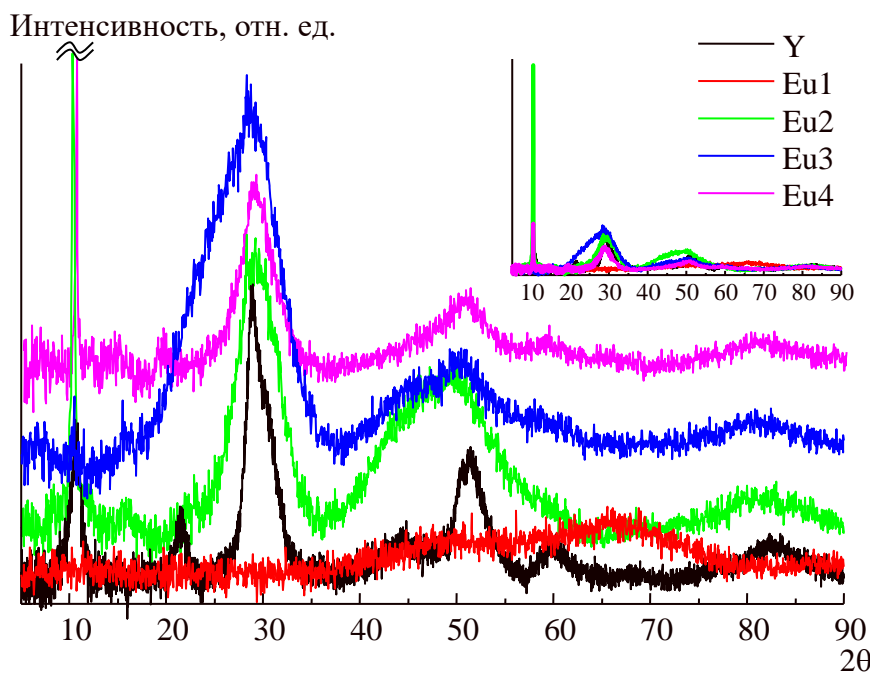


Рисунок 3.20 – Дифрактограммы образцов оксигидроксида иттрия, допированных европием

Y – недопированный оксигидроксид иттрия, Eu 1, Eu 2, Eu 3, Eu 4 – образцы, содержащие 2,97, 13,8, 25,2 и 34,8 % мол. европия соответственно

Для оценки включённости допанта в структуру оксигидроксида иттрия определили зависимости концентраций допантов в образцах  $C_{Eu}$  обр. и  $C_{Nd}$  обр., % масс., по отношению к общей массе  $m$  металлов ( $m_{Eu}/(m_Y + m_{Eu})$  и  $m_{Nd}/(m_Y + m_{Nd})$ ) от содержания допанта в исходном растворе  $C_M$  раст., % масс. Значения  $C_{Eu}$  обр. и  $C_{Nd}$  обр. вычислены под данным EDS-анализа,  $C_M$  раст., % масс. – из концентраций и объёмов растворов солей соответствующих металлов. Данные зависимости представлены на рисунке 3.22.

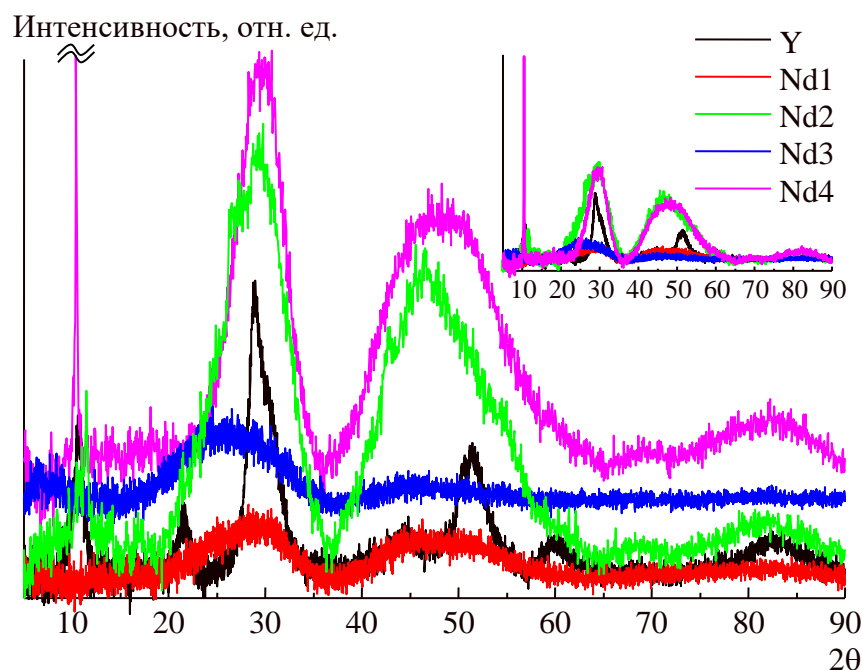


Рисунок 3.21 – Дифрактограммы образцов оксигидроксида иттрия, допированных неодимом

Y – недопированный оксигидроксид иттрия, Nd 1, Nd 2, Nd 3, Nd 4 – образцы, содержащие 2,97, 13,8, 25,2 и 34,8 % мол. европия соответственно

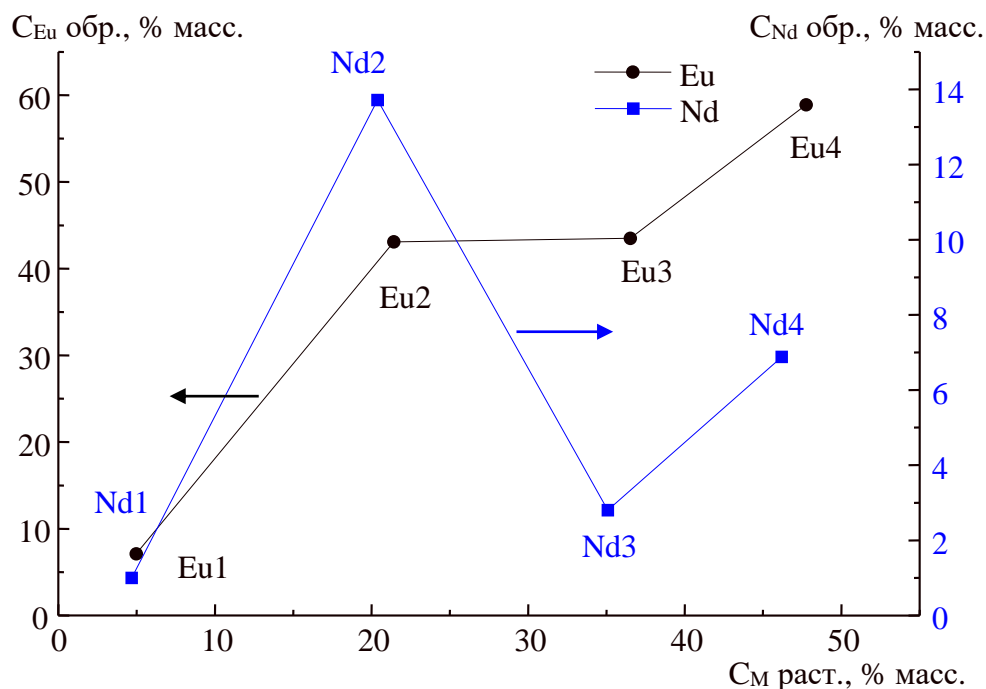


Рисунок 3.22 – Зависимости содержания допантов в образцах от их концентрации в исходных растворах

Из рисунка 3.22 видно, что европий и неодим влияют не только на фазовый состав и люминесцентные свойства, но и на осаждение оксигидроксида иттрия. Причём, если неодима в осадке меньше, чем было в исходном растворе, то европия больше, то есть он препятствует переходу в твёрдую фазу полимерных частиц оксигидроксида иттрия. Несмотря на то, что на картах распределения элементов (см. рисунке 3.23) допаны представлены отдельными зёрнами, можно предположить, что часть из них внедряется в кристаллические образования оксигидроксида иттрия. Это подтверждается смещением пиков на дифрактограммах  $5-7^\circ$  относительно недопированного образца.

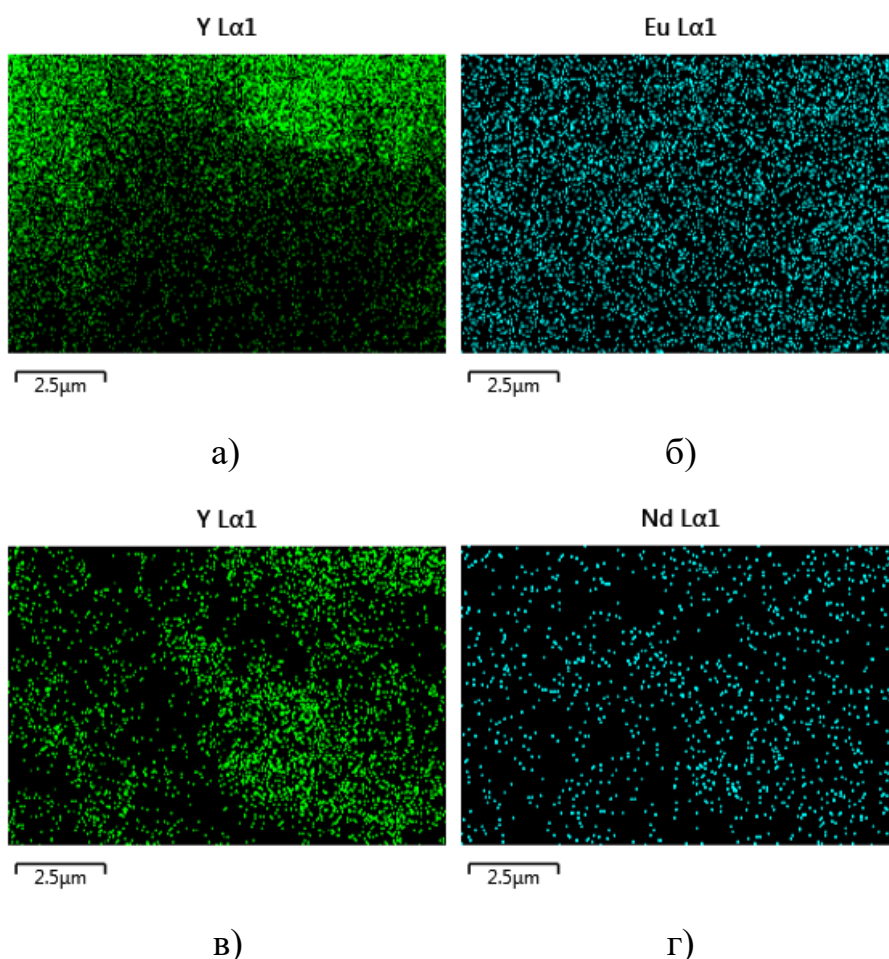
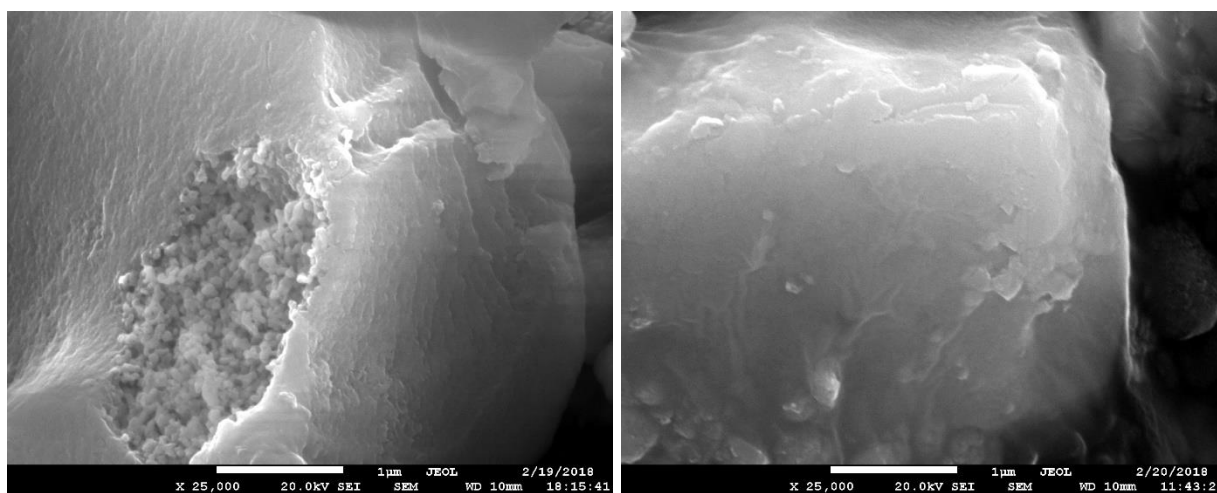


Рисунок 3.23 – Карты распределения иттрия и допантов в образцах, содержащих европий (а и б) и неодим (в и г)



При изучении морфологических особенностей образцов выявлено, что для образцов, полученных в присутствии неодима в качестве допирующего агента, характерно формирование крупных монокристаллических слоистых структур (рисунок 3.24). Для продуктов гидролиза нитрата иттрия, проведённого в присутствии нитрата европия характерно формирование рыхлых структур с уменьшением размера частиц при увеличении концентрации нитрата европия в исходной смеси. Возможно, это связано с большим содержанием европия в образце и формированием смешанных структурных единиц.



а)

б)

Рисунок 3.24 – СЭМ-изображения оксигидроксидов иттрия, допированных европием (а) и неодимом (б)

Результаты ТГ-ДТГ-ДСК-МС-анализа показали, что профили кривых термического анализа и ионного тока значительно отличаются от соответствующих кривых недопированного оксигидроксида иттрия [64]. Профили допированных образцов характеризуются большим количеством пиков, особенно для образцов с высоким содержанием количеством допантов. На рисунке 3.25 показан характерный вид кривых термического анализа и масс-спектрометрии продуктов термолитиза, записанные в режиме мониторинга массовых чисел 18 ( $H_2O$ ), 30 ( $NO$ ) и 44 ( $CO_2$ ) Да для образца оксигидроксида иттрия, допированного европием.

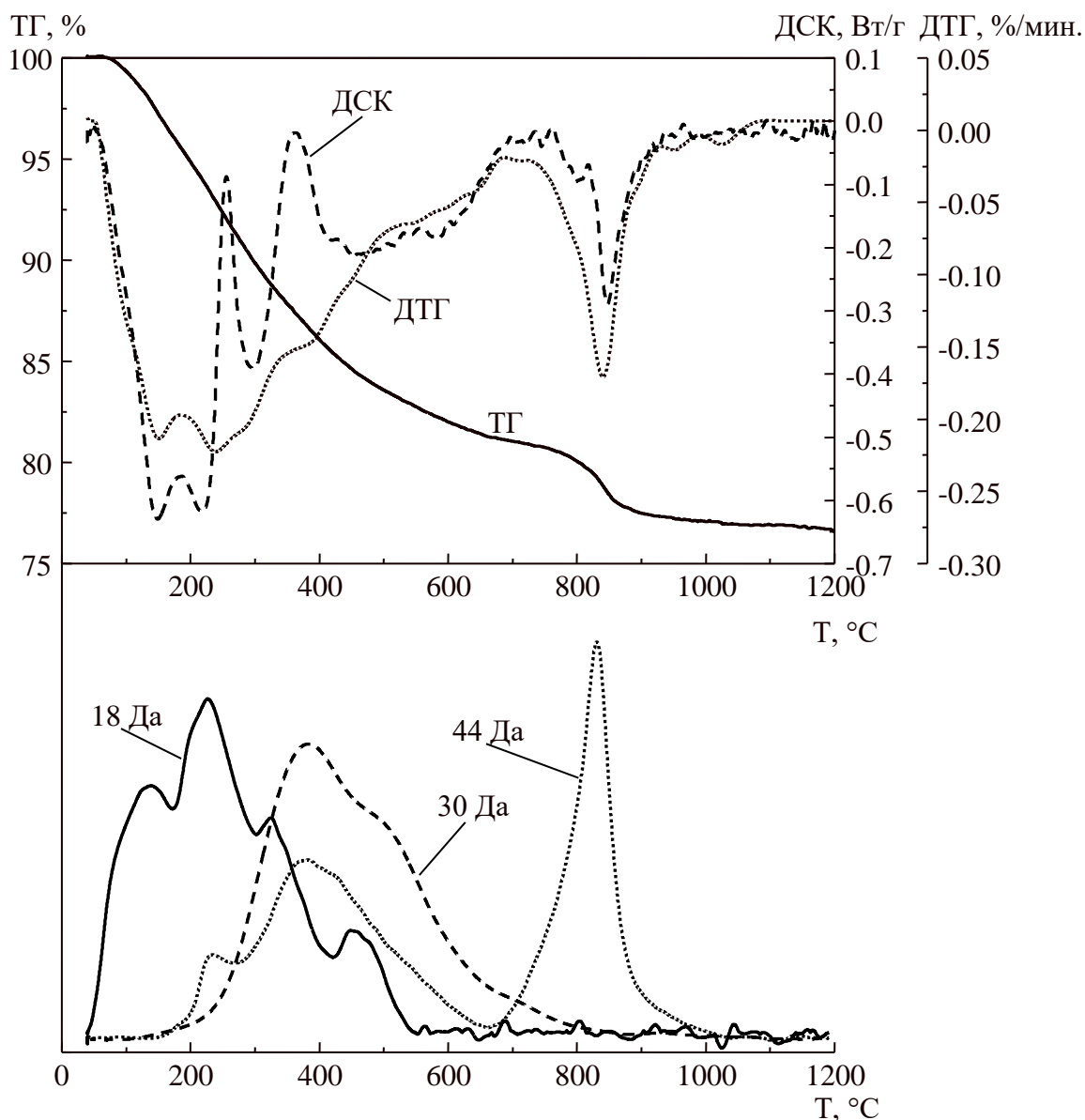


Рисунок 3.25 – Характерный вид кривых ТГ-ДТГ-ДСК-МС-анализа оксигидроксидов иттрия, допированных европием

Существенным отличием допированного оксигидроксида является значительное количество углекислого газа, часть которого удаляется примерно при одной температуре с NO, образующимся при разрушении примесных нитратов (ок. 400 °C), а другая часть – после полной дегидратации и разрушения захваченных нитратов при температуре более 800 °C (в интервале 680...1000 °C). Такие высокие значения температур позволяют предположить, что данные карбонаты в допированных оксигидроксидах располагаются

внутри кристаллических структур и непосредственно связаны с оксидной матрицей. Похожая картина наблюдается при разложении карбоната иттрия [64]. Большое количество углекислого газа, выделившегося в интервале 680...1000 °С позволяет предположить, что при допировании европием образуются существенные примеси карбоната иттрия. Наличие карбонатов иттрия подтверждается методом РФА.

На рисунке 3.26 показан характерный вид кривых ТГ-ДТГ-ДСК-МС-анализа оксигидроксида иттрия, допированного неодимом.

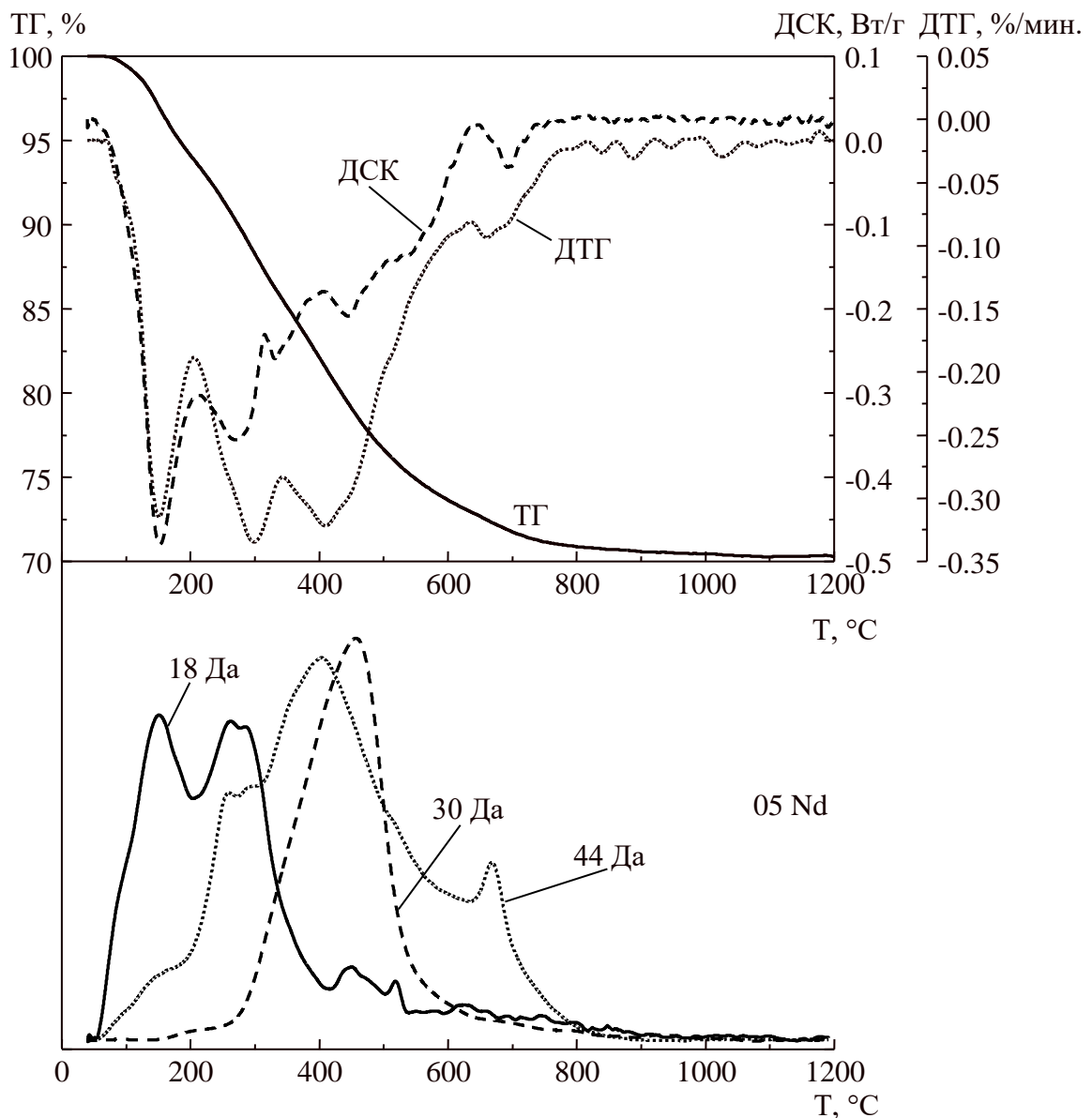


Рисунок 3.26 – Характерный вид кривых ТГ-ДТГ-ДСК-МС-анализа оксигидроксида иттрия, допированных неодимом

Кривые ТГ-ДТГ-ДСК-МС оксигидроксида иттрия, допированного неодимом отличаются как от чистого (недопированного) оксигидроксида иттрия, так и оксигидроксида, допированного европием и по профилю, и по количественным характеристикам. Образцы содержат небольшое количество химически связанной воды, отщепляющейся при высоких температурах. Количество углекислого газа, отщепляющегося после дегидратации, до температуры 800 °С, невелико, что позволяет предположить, что в чистом виде карбонатов иттрия в образце не много. Методом РФА карбонат иттрия обнаружить не удалось.

Обнаруженные отличия в термическом поведении оксигидроксидов иттрия, допированных разными металлами, по-видимому связано с основностью допантов. Европий, как более основной, захватывает большое количество углекислого газа, значительные количества которого встраиваются в межплоскостное пространство, образуя карбонаты. Неодим менее основной, чем европий, поэтому допированные им оксигидроксиды не захватывают большого количества углекислого газа, в том числе образующего карбонаты.

Таким образом, при гидролизе водных растворов нитрата иттрия, содержащих некоторое количество солей европия или неодима наблюдается равномерное распределение допирующего иона в структуре матрицы 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-ДТГ-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 осаждённой фазе по сравнению с его концентрацией в исходном растворе. Образцы, допированные неодимом в основном образуют крупные агрегаты, а образцы, допированные европием –

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

### 3.3 Фотокаталитические свойства оксигидроксидов иттрия

Одним из важнейших свойств металлоксидных материалов является их фотокаталитическая активность. Это связано с тем, что почти все металлоксиды являются полупроводниками и их ширина запрещённой зоны соответствует энергии ультрафиолетового и синего края видимого излучения. Поскольку для практической реализации фотокатализа используют излучение Солнца (то есть установки расположены на открытой площадке) или светодиодных источников (для обеспечения работы в зимний период и ночью), возможность и эффективность фотокатализа определяется доступной поверхностью, способностью адсорбировать и удерживать субстрат и рекомбинацией пар «электрон – дырка». Данные свойства определяются свойствами поверхности, удельной поверхностью частиц, их размерами и морфологией.

Образцы, полученные гидролизом нитрата, бромида и хлорида иттрия испытывали в реакции фотокаталитической деструкции метиленового голубого. Вид некоторых наиболее характерных кинетических зависимостей, полученных для бромида иттрия, представлен на рисунке 3.27. На врезке в другом масштабе показаны кривые образцов, проявляющих невысокую фотокаталитическую активность. Верхняя кривая иллюстрирует

фотодеструкцию метиленового голубого в тех же условиях без фотокатализатора.

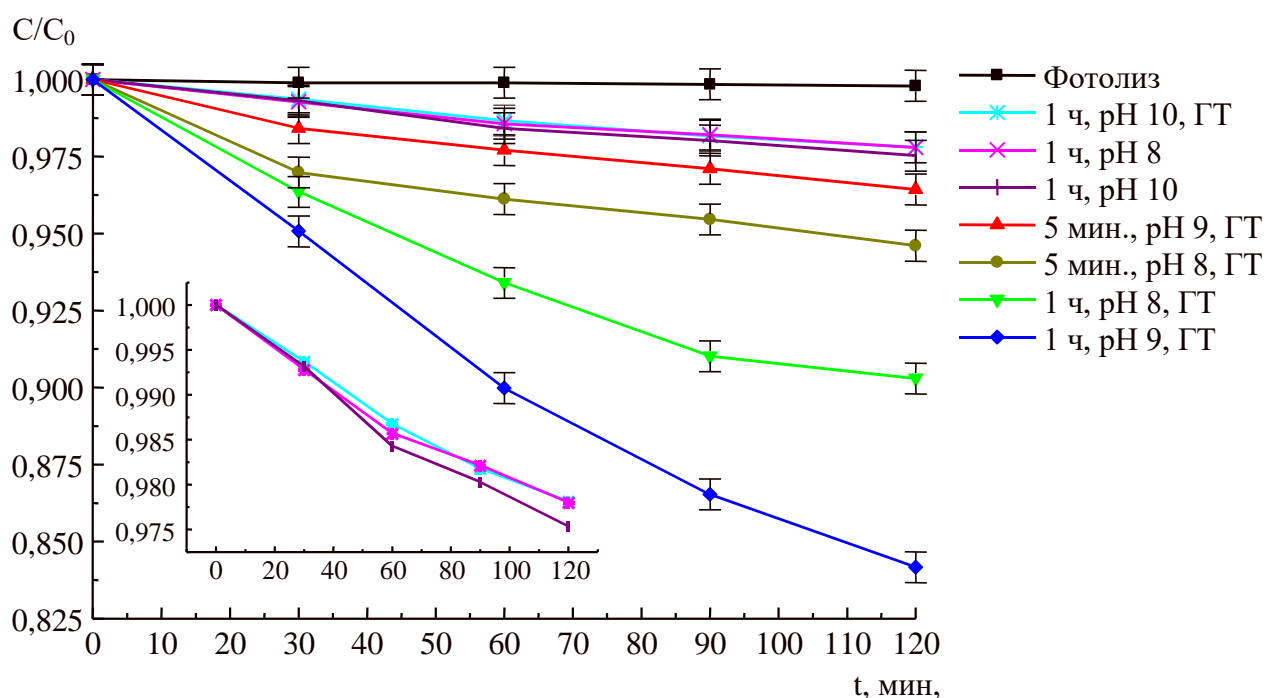


Рисунок 3.27 – Кинетика фотокаталитического разложения метиленового голубого под действием ультрафиолета на образцах оксигидроксида иттрия, полученного в разных условиях

Образцы, полученные при времени гидролиза 24 ч, проявляют очень слабые фотокаталитические свойства (на рисунке 3.27 не показаны). 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. Рост кристалличности, согласно литературным данным, коррелирует со снижением ренерации пар «электрон – дырка» [115]. Наибольшую фотокаталитическую активность имеют образцы, гидротермально обработанные, полученные при времени гидролиза 1 ч и pH гидролиза 8 и 9.

Для численной оценки фотокаталитических свойств определили соответствие кинетических кривых фоторазложения метиленового голубого

различным моделям реакций. Кривые были описаны моделями нулевого, первого и второго порядка, а также моделью Лэнгмюра-Хиншельвуда. Для полученных кинетических зависимостей определили, что они с коэффициентом корреляции выше 0,95 хорошо описываются уравнением для реакций псевдопервого порядка (линейная регрессия для уравнения  $\ln(C) = a + kx$ , где  $C$  – концентрация, моль/л,  $a$  – свободный член,  $k$  – константа реакции). Прочие модели не дают удовлетворительного описания. На рисунке 3.28 показаны кинетические зависимости в координатах  $\ln(C/C_0) = f(t)$  и константы реакций фотокаталитического разложения метиленового голубого.

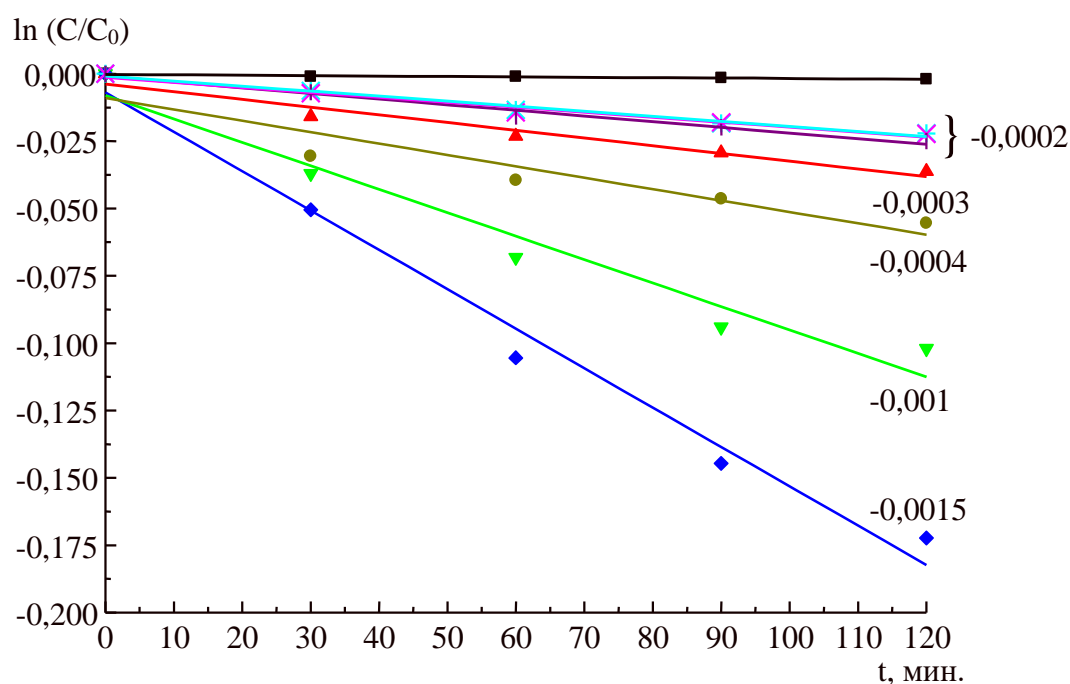


Рисунок 3.28 – Описание реакций фотодеструкции метиленового голубого уравнением псевдопервого порядка

Справа от кривых показаны значения констант, мин.<sup>-1</sup>; обозначения кривых – аналогично рис. 3.28

При времени гидролиза 24 ч константа реакции менее  $10^{-4}$  мин<sup>-1</sup> (навеска оксигидроксида 25 мг, объем раствора – 50 мл). Такой же порядок имеют константы у большинства образцов, не подвергнувших гидротермальной

обработке. Наибольшей активностью обладают образцы, полученные при рН 8 и 9 и времени гидролиза 1 ч. По сравнению с другими образцами, для данных материалов константа реакции фотодеструкции увеличивается почти на два порядка.

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. Это различие может быть связано как с описанными выше морфологическими особенностями, так и с наличием у оксигидроксидов, полученных из галогенидов иттрия, кислотных центров на поверхности [140]. Кроме того, измерение ширины запрещённой зоны показало, что у оксигидроксидов, полученных из нитратов, без гидротермальной обработки (золь-гель методом) это значение лежит в интервал 5,2...5,8 эВ; после гидротермальной обработки 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. Уменьшение ширины запрещённой зоны у образцов, полученных из галогенидов иттрия в сравнении с оксигидроксидами, синтезированными из нитратов иттрия также повышает их фотокаталитическую активность.

### 3.4 Влияние на структурообразование оксигидроксида иттрия гидроксикарбоновых кислот

Гидроксикарбоновые кислоты являются известными структуронаправляющими агентами [89–91]. В частности, хорошими шаблонными свойствами обладают гликолиевая, молочная, яблочная, винная, лимонная и другие кислоты. Данные гидроксикарбоновые кислоты содержат гидроксогруппу (ОН) и



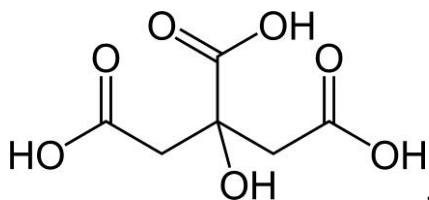
карбоксильную группу (COOH), которые могут быть депротонированы с образованием алкоксильной (CO<sup>-</sup>) и карбоксильной (COO<sup>-</sup>) групп, соответственно. Алкоксильные и карбоксильные группы могут одновременно координировать ион металла, формируя хелатное кольцо.

С учётом того, что наибольшая воспроизводимость и минимальный разброс характеристик наблюдаются при проведении гидролиза хлорида и бромида иттрия при pH 8 и 9 с последующей гидротермальной обработкой, данные условия были использованы при изучении влияния на структурообразование оксигидроксида иттрия гидрокарбоновых кислот.

Ряд предварительных экспериментов позволил установить, что для всех карбоновых кислот наиболее воспроизводимые результаты наблюдаются при введении их в реакционную смесь в концентрации 0,1 М. Повышение концентрации увеличивает дисперсию по размерам и по форме частиц, снижение концентрации снижает воспроизводимое получение частиц с определённой морфологией. Исключение составляет яблочная кислота, для которой наиболее интересные результаты получили для концентрации 0,5 М.

#### 3.4.1 Влияние на структурообразование оксигидроксида иттрия лимонной кислоты

Лимонная кислота является распространённым структуронаправляющим веществом [141–144]. Структурная формула лимонной кислоты выглядит следующим образом:



Как видно из приведённой формулы, у лимонной кислоты есть возможность образовывать сразу несколько хелатных колец с ионами металла.

Применение лимонной кислоты приводит к формированию пористых сфер, частично соединённых друг с другом. Для более полного представления о морфологии формирующегося оксигидроксида на рисунке 3.29 представлены СЭМ-изображения образцов с различным увеличением. На микрофотографиях наблюдаются полые сферы, поверхность которых покрыта порами. Диаметр пор варьируется в пределах 0,5–2 мкм, диаметр сфер – 5–10 мкм, толщина стенок составляет порядка 0,5–1 мкм.

Лимонную кислоту добавляли в хлорид иттрия до гидролитического агента. В случае, если лимонная кислота была добавлена после гидролиза, она уже не взаимодействовала со сформированными полимерными цепями и структуронаправляющего действия не оказывала. Образцы в этом случае состоят из частиц неопределенной формы размером 0,5–4 мкм, имеющих слоистую структуру, которая выражена тем сильнее, чем выше рН синтеза. Характерная сферическая форма частиц при данной последовательности введения реагентов не обнаружена. Следовательно, сферическая форма частиц связана именно с наличием цитратных комплексов с ионами иттрия.

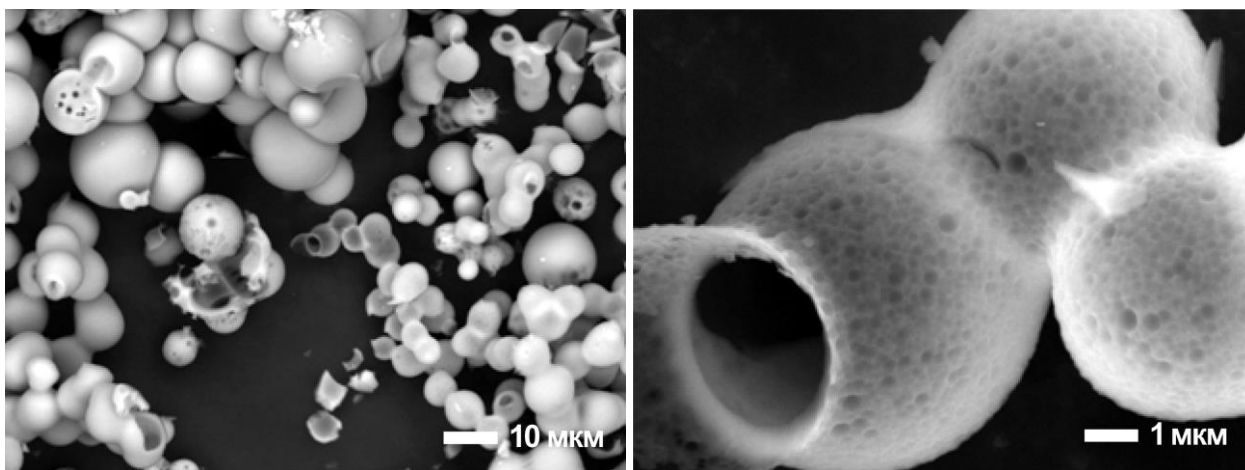


Рисунок 3.29 – Микрофотографии образца, полученного из хлорида иттрия с 0,1 М лимонной кислотой при рН 9

Термообработка с медленным нагреванием (10 К/мин.) до 1000 °С приводит к формированию чистого оксида иттрия (что будет показано далее при

помощи рентгенофазового анализа). При этом крупные сферические частицы размером 5–10 мкм сохраняют свою форму, а частицы небольшого размера разрушаются с образованием осколком неправильной формы. Подобные превращения морфологии показаны на рисунке 3.30.

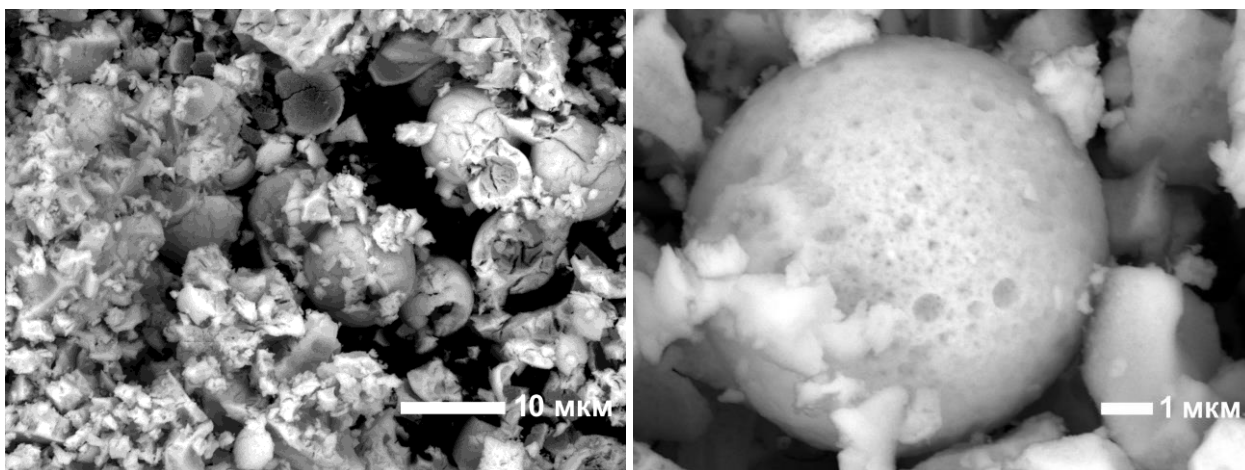
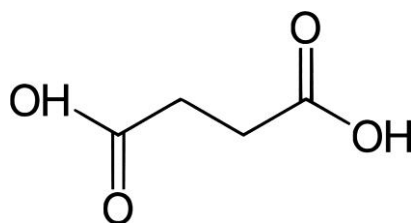


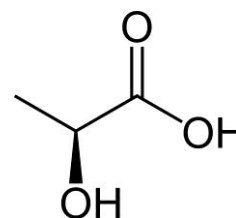
Рисунок 3.30 – Микрофотографии образца, полученного из хлорида иттрия с 0,1 М лимонной кислотой при pH 9 с последующим обжигом при 1000 °С

#### 3.4.2 Влияние на структурообразование оксигидроксида иттрия янтарной и молочной кислот

Янтарная и молочная кислоты также применяются в качестве структуронаправляющих веществ. Структурные формулы их следующие:



янтарная кислота



молочная кислота.

Обе кислоты имеют возможность образовать хелатную структуру с ионом металла. Концентрация гидроксикарбоновых кислот в обоих случаях составляла

0,1 М, рН гидролиза 9 с последующей гидротермальной обработкой в течение 24 ч. Морфология образцов представлена на рисунке 3.31.

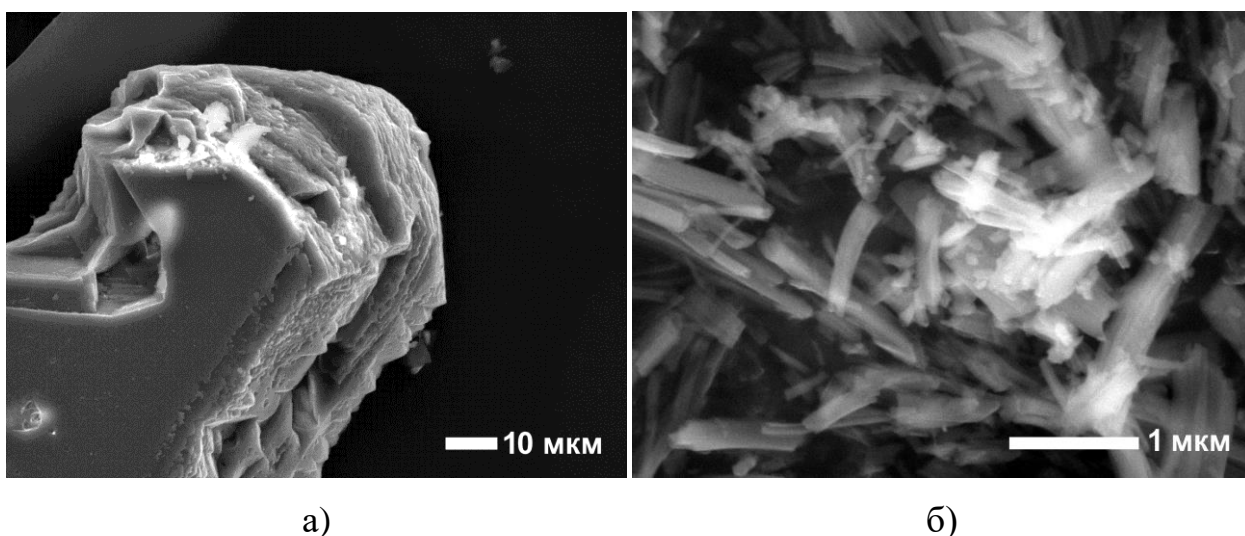


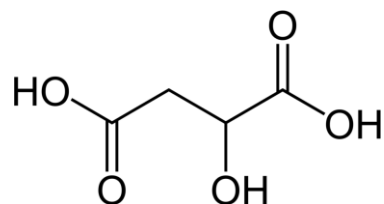
Рисунок 3.31 – Микрофотографии образцов, полученных из хлорида иттрия в присутствии янтарной (а) и молочной (б) кислот

При использовании в качестве структуронаправляющего агента янтарной кислоты наблюдается формирование крупных частиц в форме параллелепипеда: длина 100–300 мкм, ширина и высота около 50–70 мкм (рисунок 3.31). Образцы имеют ярковыраженную слоистую структуру.

В случае с молочной кислотой формируются палочкообразные частицы с небольшой дисперсией по размерам. Их длина составляет 1–1,5 мкм, а диаметр – около 100 нм.

#### 3.4.3 Влияние на структурообразование оксигидроксида иттрия яблочной кислоты

В литературных источниках описано использование яблочной кислоты в качестве структуронаправляющего агента [145]. Структурная формула яблочной кислоты выглядит следующим образом:



От янтарной кислоты яблочная отличается ОН-группой, что даёт возможность предположить, что она имеет больше возможностей для образования хелатов и, следовательно, должна образовывать больше разнообразных структур. Однако применение яблочной кислоты в тех же условиях, что лимонной, янтарной и молочной, не привело к формированию какой-либо конкретной структуры. На микрофотографиях наблюдаются хлопья неправильной формы размером 1–2 мкм, сформированные из более мелких частиц (рисунок 3.32).

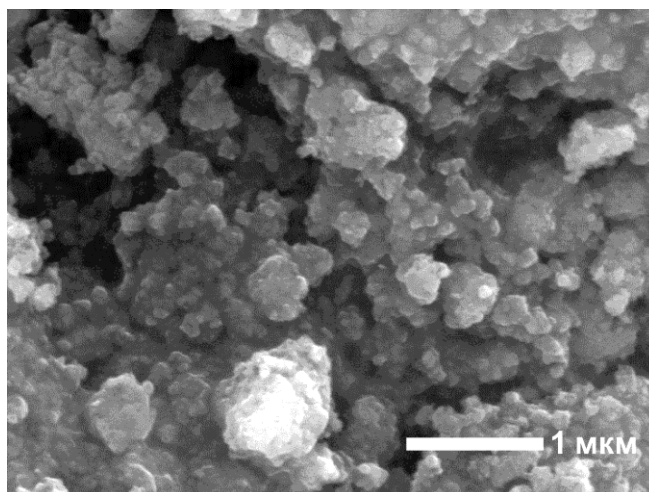


Рисунок 3.32 – Морфология образца, полученного из хлорида иттрия в присутствии яблочной кислоты

Исследования варьирования условия проведения гидротермальной обработки показали, что необычная морфология частиц, воспроизводящаяся при повторных синтезах, получается при следующей схеме эксперимента: раствор доводили до рН 8, 9 или 10, вводили яблочную кислоту с концентрацией 0,1 М, при этом сформированный золь растворялся, далее осуществляли гидротермальную обработку в течение 24 ч. После этого рН реакционной смеси в авто-

клаве доводили до 12 и вновь повторяли гидротермальную обработку в течение 24 ч. Микрофотографии полученных образцов показаны ниже (рисунок 3.33).

Как видно на микрофотографиях, частицы образцов имеют форму полых шестигранных трубок длиной около 10 мкм и диаметром около 1 мкм. Толщина стенок – около 100 нм. Следует отметить, что образцы с наименьшим разбросом размеров наблюдаются при проведении первоначального гидролиза при pH 9.

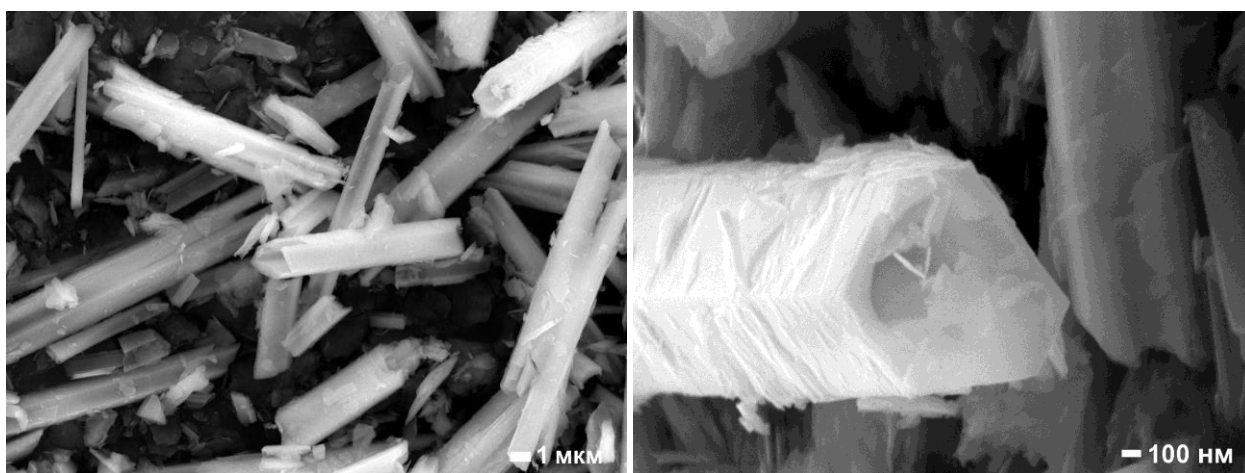


Рисунок 3.33 – Микрофотографии образца, полученного из хлорида иттрия в присутствии 0,1 М яблочной кислоты (pH 9) после повторной гидротермальной обработки с доведением до pH 12

Проверка устойчивости данных образцов к термической обработке (нагрев до 1000 °С со скоростью 10 К/мин.) показала, что несмотря на удаление значительного количества влаги и остатков гидроксикарбоновых кислот и формирование оксида иттрия (по данным рентгенофазового анализа) морфология полученных частиц в целом хорошо сохраняется. На рисунке 3.34 показаны СЭМ-изображения частиц образца, синтезированного при pH первоначального гидролиза, равного 8, подвергнутого термической обработке. Как видно на микрофотографиях, образец после обжига достаточно хорошо сохраняет свою структуру в виде полых трубок.

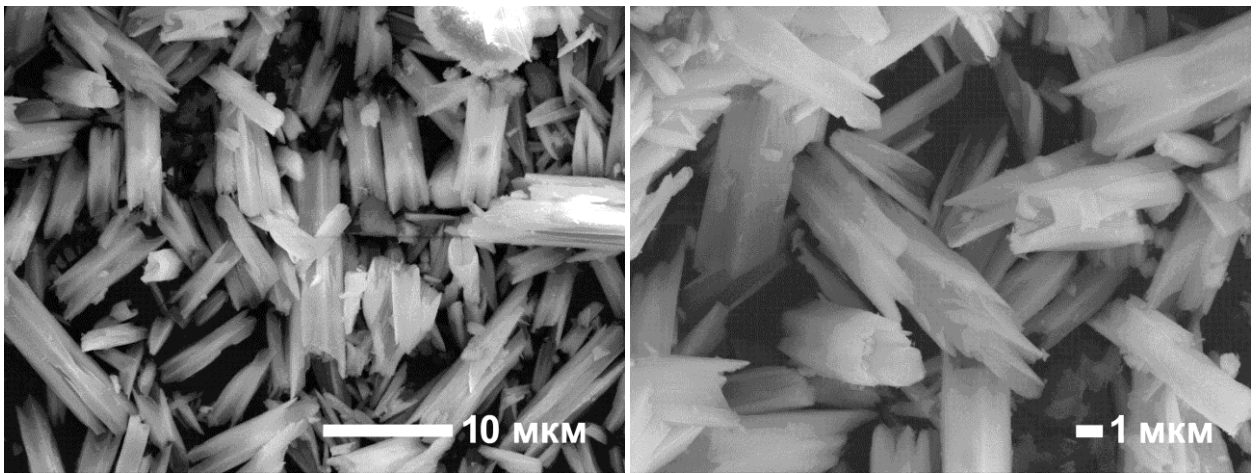
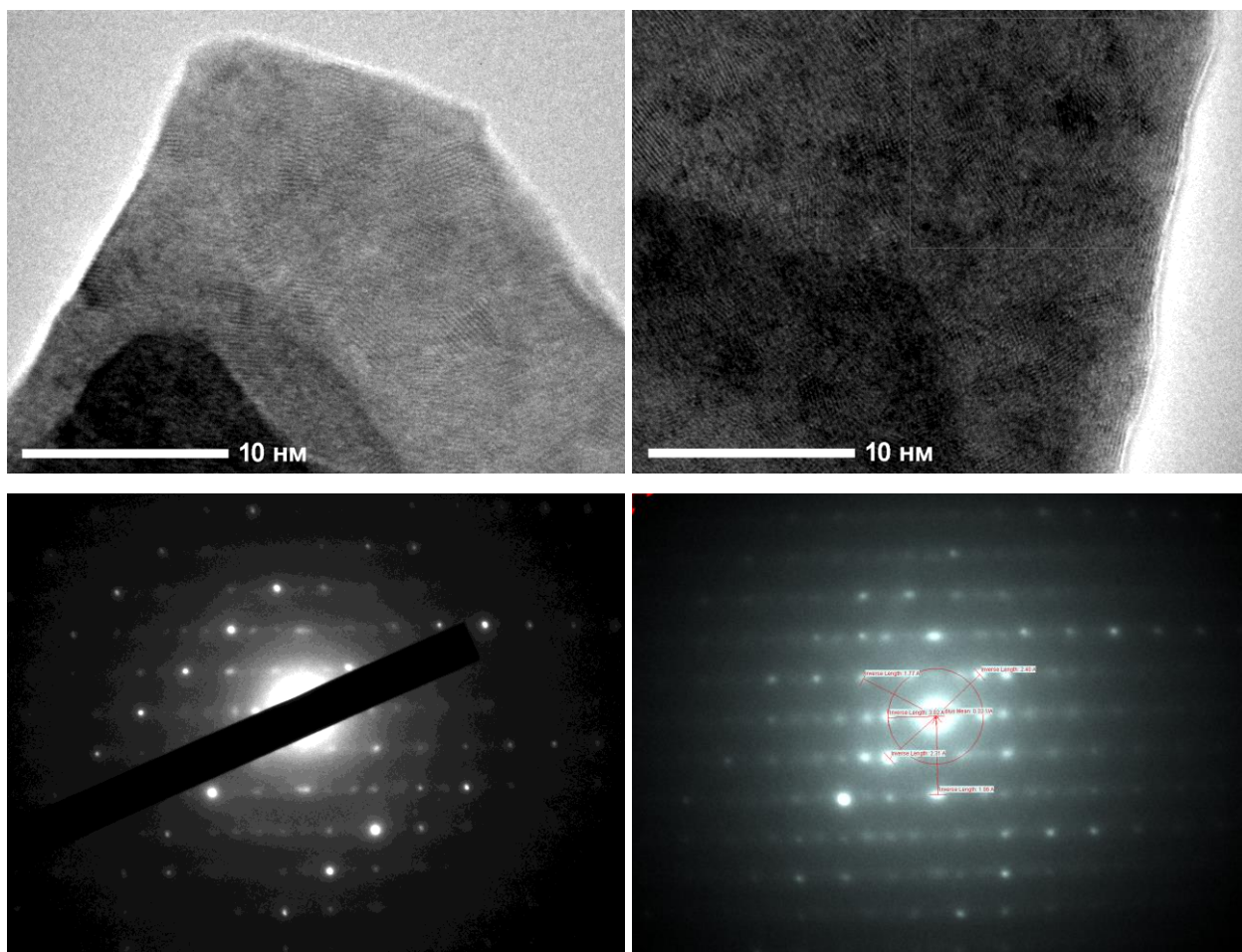


Рисунок 3.34 – Микрофотографии образца, полученного из хлорида иттрия в присутствии 0,1 М яблочной кислоты (рН 8) с повторной гидротермальной обработкой после доведения рН до 12 и последующим отжигом при 1000 °С

Исследования на просвечивающем микроскопе высокого разрешения показали, что образцы, полученные с яблочной кислотой и двойной гидротермальной обработкой имеют кристаллическую структуру как до прокаливания при нагреве до 1000 °С, так и после. В подтверждение данного факта на рисунке 3.35 показаны ПЭМ-изображения непрокалённых и прокалённых образцов и картины электронной дифракции.

Один из немногих удачных экспериментов по воспроизводимому получению частиц с заданной морфологией при введении структуронаправляющего вещества с концентрацией выше 0,1 М был синтез также с яблочной кислотой. Для синтеза использовали яблочную кислоту с концентрацией 0,5 М. Получение проходило по такой же схеме с повторной гидротермальной обработкой после доведения рН реакционной смеси до 12. Характерное изображение формирующегося материала представлено на рисунке 3.36.



а)

б)

Рисунок 3.35 – ПЭМ изображения (вверху) и электронная дифракция (внизу) образцов, полученных с яблочной кислотой а) до, б) после прокаливания

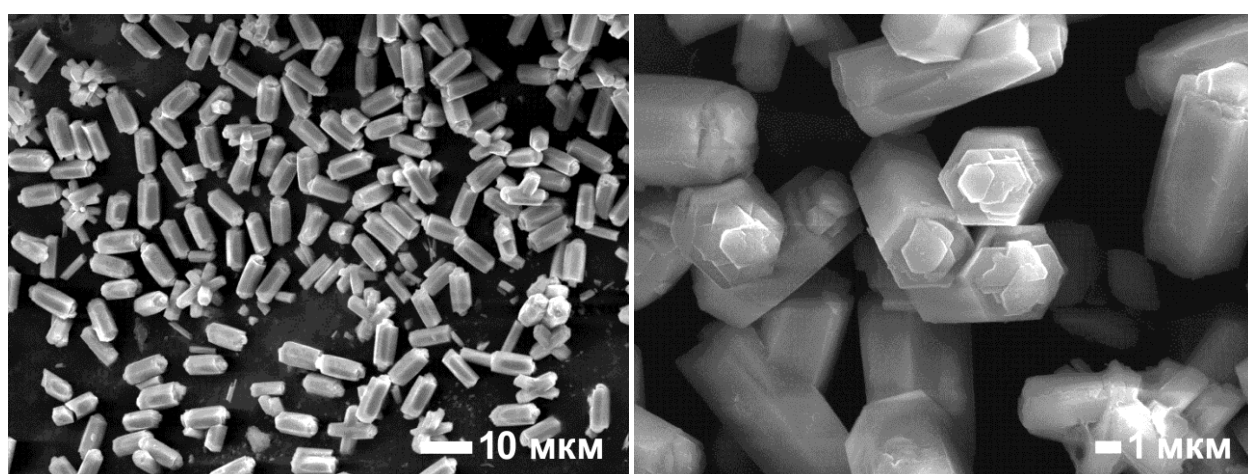


Рисунок 3.36 – Микрофотографии образца, полученного из хлорида иттрия в присутствии 0,5 М яблочной кислоты (рН 9) с повторной гидротермальной обработкой после доведения рН до 12



Как видно на рисунке 3.36 формируются частицы, похожие по морфологии и близкие по размерам к тем, которые получаются при введении яблочной кислоты с концентрацией 0,1 М, но при использовании 0,5 М кислоты сквозное отверстие в шестигранных частицах отсутствует. При термической обработке с нагревом до 1000 °С со скоростью 10 К/мин. частицы практически полностью сохраняют морфологию, но на их поверхности появляются небольшие трещины. Микрофотографии образцов после отжига приведены на рисунке 3.37.

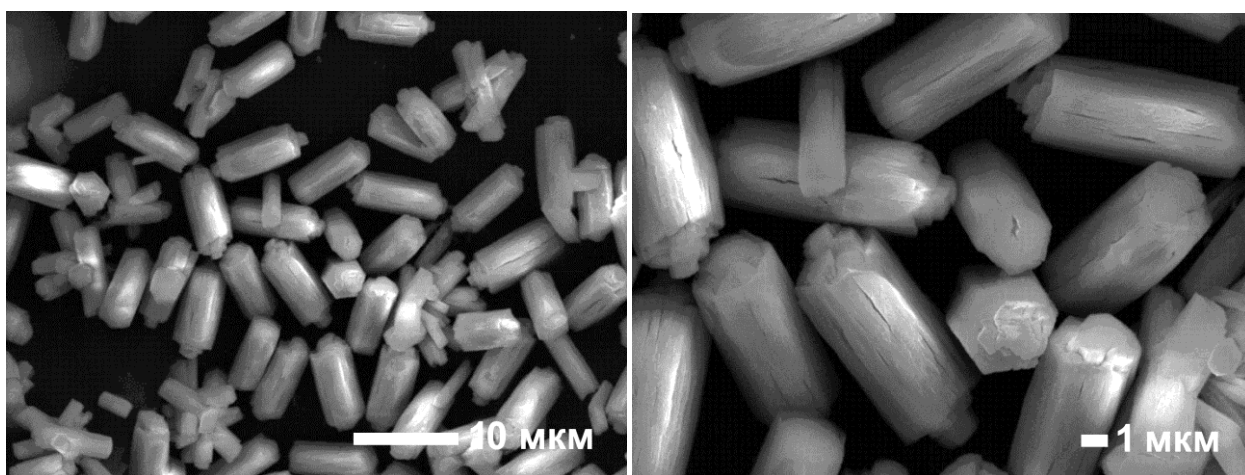


Рисунок 3.37 – Микрофотографии образца, полученного из хлорида иттрия в присутствии 0,5 М яблочной кислоты (рН 9) с повторной гидротермальной обработкой после доведения рН до 12 и последующим отжигом при 1000 °С

#### 3.4.3 Рентгенофазовый анализ оксигидроксида иттрия, полученного в присутствии гидроксикарбоновых кислот

Исследование образцов, полученных при помощи структуронаправляющих агентов, методом РФА показало, что образцы, полученные с лимонной кислотой имеют высокую кристалличность, но после прокаливания до 1000 °С становятся рентгеноаморфными. По-видимому, это связано с тем, что изначально упорядоченные частицы распадаются на большое количество кристал-

литов с разными размерами и структурой. На рисунке 3.38 приведены дифрактограммы исходного оксигидроксида, полученного с лимонной кислотой и термообработанного.

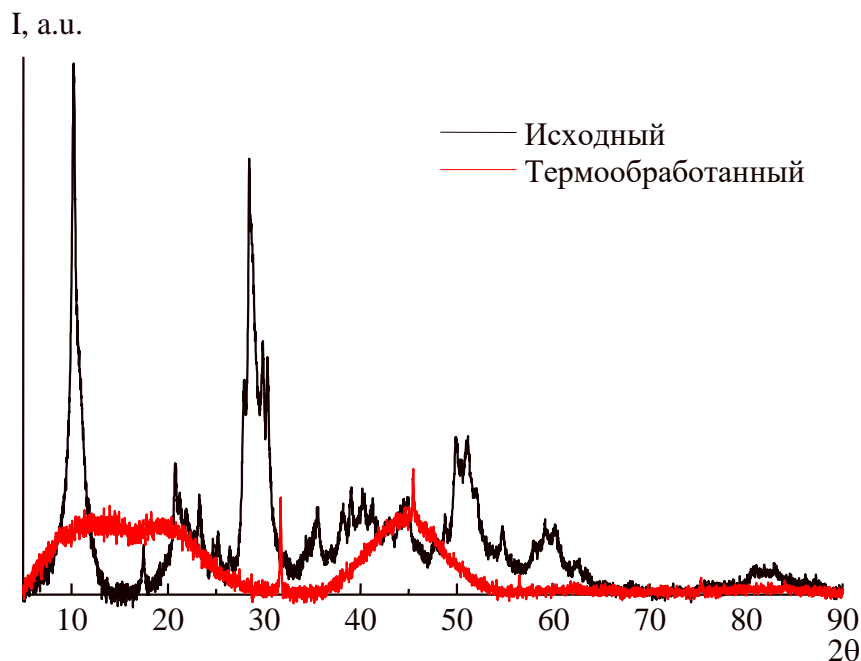


Рисунок 3.38 – Рентгеновские дифрактограммы оксигидроксида иттрия, полученного в присутствии 0,1 М лимонной кислоты, до и после термической обработки

Наибольшую упорядоченность, судя по дифрактограммам, из всех исследованных гидроксикарбоновых кислот, при однократной гидротермальной обработке позволяет получить янтарная кислота. Яблочная кислота при однократной гидротермальной обработке даёт наименее упорядоченные структуры. Следует отметить, что на дифрактограммах всех образцов, полученных с гидроксикарбоновыми кислотами с однократной гидротермальной обработкой присутствует рефлекс при  $10^\circ 2\theta$ , вероятно соответствующий наличию слоистой упорядоченности. Этот рефлекс исчезает после термической обработки. Следовательно, кислоты не мешают образованию слоистой структуры. Вероятно, они располагаются между слоями и при выгорании органической

фазы возникают химические связи между соседними слоями и слои фактически исчезают, образуя единую трёхмерную структуру.

При двухкратной гидротермальной обработке с промежуточной корректировкой pH наибольшую упорядоченность имеют оксигидроксиды иттрия, полученные из яблочной кислоты. Шестигранные структуры (рисунок 3.36) имеют высокую кристалличность, которая, правда, заметно снижается после термической обработки при 1000 °С. На рисунке 3.39 показано это изменение дифрактограмм для данных образцов. На врезке приведена дифрактограмма образца оксигидроксида иттрия, полученного в присутствии яблочной кислоты с однократной гидротермальной обработкой. Для показа масштаба на этой же врезке повторена дифрактограмма двукратно гидротермально обработанного образца, после термической обработки.

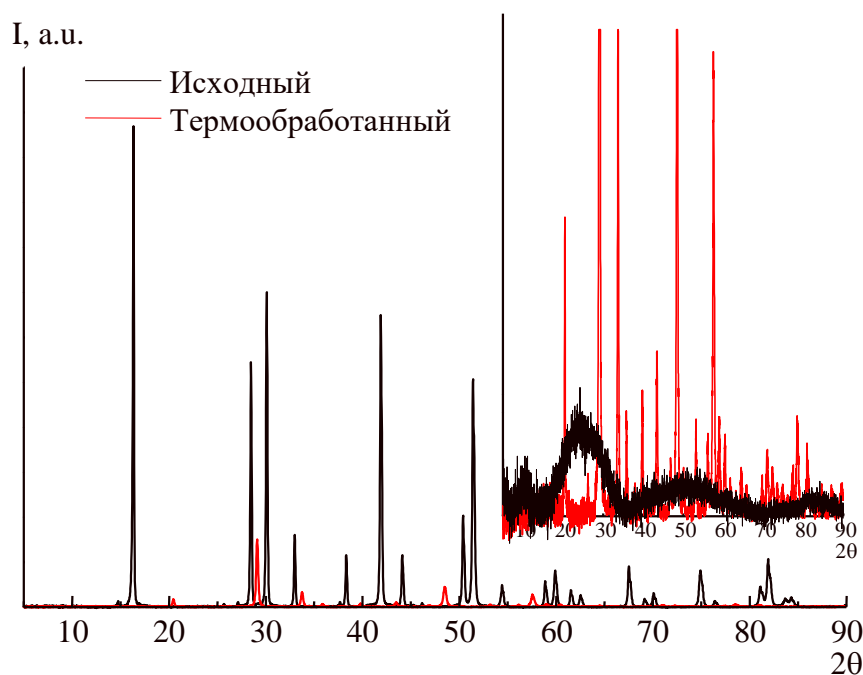


Рисунок 3.38 – Оксигидроксид иттрия, полученный с яблочной кислотой с двухкратной гидротермальной обработкой до и после термического воздействия; на врезке – образец с однократной гидротермальной обработкой и с двухкратной обработкой после термического воздействия

Рефлексы на дифрактограммах образцов, полученных с применением гидроксикарбоновых кислот после гидротермальной обработки соответствуют гидроксиду иттрия до прокаливания; после прокаливания рефлексы соответствуют оксиду иттрия.

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. Данные образцы могут быть использованы как катализаторы для деструкции трудноокисляемых 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  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$  или  $\text{Br}^-$  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, 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 pH 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 и 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 нитратов 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, а также использование органических кислот, таких как яблочная, янтарная, молочная и лимонная, позволяют 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. Брыкин, А.В. Анализ рынка редкоземельных элементов (РЗЭ) и РЗЭ-катализаторов / А.В. Брыкин, А.В. Артемов, К.А. Колегов // Общие вопросы катализа. Катализ в промышленности. – 2013. – № 4. – С. 7–15.
2. Fan, L.-Y. Yttrium-catalyzed heterocyclic formation via aerobic oxygenation: a green approach to benzothiazoles / L.-Y. Fan, Y.-H. Shang, X.-X. Li, W.-J. Hua // J. Chinese Chemical Letters. – 2014. – V. 26, N 1. – P. 77–80.
3. Venkateswarlu, Y. Yttrium (III) chloride catalyzed mannich reaction: an efficient procedure for the synthesis of  $\beta$ -amino carbonyl compounds / Y. Venkateswarlu, K.S. Ramesh, P. Leelavathi // J. Org. Commun. – 2014. – V. 7. – P. 123–129.
4. Patent 5028667 United States Yttrium and rare earth compounds catalyzed lactone polymerization / Stephan J- McLam. , Neville E. Drysdale, Jul. 2, 1991
5. Magdalane, C.M. Facile synthesis of heterostructured cerium oxide/yttrium oxide nanocomposite in UV light induced photocatalytic degradation and catalytic reduction: synergistic effect of antimicrobial studies / C.M. Magdalane, K. Kaviyarasu, J.J. Vijaya, B. Siddhardha, et al. // Journal of Photochemistry & Photobiology, B: Biology. – 2017. – V. 173. – P. 23–34.
6. Chander, H. Development of nanophosphors – A review. / H. Chander // Mater. Sci. Eng. Rep. – 2005. – V. 49. – P. 113–155.
7. Yan, Z.G. Controlled synthesis of rare earth nanostructures / Z.G. Yan, C.H. Yan // J. Mater. Chem. – 2008. – V. 18. – P. 5046–5059.
8. Wang, X. A general strategy for nanocrystal synthesis / X. Wang, J. Zhuang, Q. Peng, Y. Li // Nature. – 2005. – V. 437, N 7055. – P. 121–124.
9. Grzyb, T. Structural and spectroscopic properties of LaOF:Eu<sup>3+</sup> nanocrystals prepared by the sol-gel pechini method / T. Grzyb, S. Lis // Inorg. Chem. – 2011. – V. 50, N 17. – P. 8112–8120.

10. Grzyb, T. Tunable Luminescence of  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4:\text{M}^{2+}$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Mg}, \text{Ba}, \text{Zn}$ ) and  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4:\text{Ln}^{3+}$  ( $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Dy}, \text{Tm}$ ) Nanophosphors / T. Grzyb, A. Szczeszak, J. Rozowska, J. Legendziewicz, et al. // *J. Phys. Chem.* – 2012. – V. 116, N 5. – P. 3219–3226.
11. Hong, K.S. Spectral hole burning in crystalline  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  and  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  nanoparticles / K.S. Hong, R.S. Meltzer, B. Bihari, D.K. Williams, et al. // *J. Lumin.* – 1998. – V. 76–77. – P. 234–237.
12. Bhargara, R.N. Optical properties of manganese-doped nanocrystals of ZnS / R.N. Bhargara, D. Gallagher, X. Hong, A. Nurmikko // *Phys. Rev. Lett.* – 1994. – V. 72. – P. 416–419.
13. Viazzi, C. Synthesis by sol-gel route and characterization of yttria stabilized zirconia coatings for thermal barrier applications / C. Viazzi, J.P. Bonino, F. Ansart // *Surf. Coat. Technol.* – 2006. – V. 201. – P. 3889–3893.
14. Zhou, M. Synthesis, processing and characterization of calcia-stabilized zirconia solid electrolytes for oxygen sensing applications / M. Zhou, A. Ahmad // *Mater. Res. Bull.* – 2006. – V. 41. – P. 690–696.
15. Liu, S. Preparation and application of stabilized mesoporous  $\text{MgOZrO}_2$  solid base / S. Liu, X. Zhang, J. Li, N. Zhao, et al. // *Catal. Commun.* – 2008. – V. 9. – P. 1527–1532.
16. Irshad, M. A brief description of high temperature solid oxide fuel cell's operation, materials, design, fabrication technologies and performance / M. Irshad, K. Siraj, R. Raza, A. Ali, et al. // *Appl. Sci.* – 2016. – V. 6. – P. 75–98.
17. Hui, S. A brief review of the ionic conductivity enhancement for selected oxide electrolytes / S. Hui, J. Roller, S. Yick, X. Zhang, et al. // *J. Power Sour.* – 2007. – V. 172. – P. 493–502.
18. Lopez-Gandara C. YSZ-based oxygen sensors and the use of nanomaterials: a review from classical models to current trends / C. Lopez-Gandara, F.M. Ramos, A. Cirera // *J. Sens.* – 2009. – P. 1–15.



19. Jacobson, A.J. Materials for solid oxide fuel cells / A.J. Jacobson // *Chem. Mater.* – 2010. – V. 22. – P. 660–674.
20. Chao, C.-C. Improved solid oxide fuel cell performance with nanostructured electrolytes / C.-C. Chao, C.-M. Hsu, Y. Cui, F.B. Prinz // *ASC Nano.* – 2011. – V. 5. – P. 5692–5696.
21. Veldhuis, S.A. Rapid densification of sol-gel derived yttrium-stabilized zirconia thin films / S.A. Veldhuis, P. Brinks, J.E.t. Elshof // *Thin Solid Films.* – 2015. – V. 589. – P. 503–507.
22. Perednis, D. Morphology and deposition of thin yttria-stabilized zirconia films using spray pyrolysis / D. Perednis, O. Wilhelm, S.E. Pratsinis, L.J. Gauckler // *Thin Solid Films.* – 2005. – V. 474. – P. 84–95.
23. Gelfond, N.V. Chemical vapor deposition of electrolyte thin films based on yttrium-stabilized zirconia / N.V. Gelfond, O.F. Bobrenok, M.R. Predtechensky, N.B. Morozova, et al. // *Inorg. Mater.* – 2009. – V. 45. – P. 659–665.
24. Frison, R. Crystallization of 8 mol% yttrium-stabilized zirconia thin-films deposited by RF-sputtering / R. Frison, S. Heiroth, J.L.M. Rupp, K. Conder, et al. // *Solid State Ionics.* – 2013. – V. 232. – P. 29–36.
25. Smeacetto, F. Yttria-stabilized zirconia thin film electrolyte produced by RF sputtering for solid oxide fuel cell applications / F. Smeacetto, M. Salvo, L.C. Ajitdoss, S. Perero, et al. // *Mater. Lett.* – 2010. – V. 64. – P. 2450–2453.
26. Pandey, S.K. Structural and optical properties of YSZ thin films grown by PLD technique / S.K. Pandey, O.P. Thakur, R. Raman, A. Goyal, et al. // *Appl. Surf. Sci.* – 2011. – V. 257. – P. 6833–6836.
27. Karthikeyan, A. High temperature conductivity studies on nanoscale yttrium-doped zirconia thin films and size effects / A. Karthikeyan, C.-L. Chang, S. Ramanathan // *Appl. Phys. Lett.* – 2006. – V. 89. – P. 183116.
28. Jiang, J. The effects of substrate surface structure on yttria-stabilized zirconia thin films / J. Jiang, D. Clark, W. Shen, J.L. Hertz // *Appl. Surf. Sci.* – 2014. – V. 293. – P. 191–195.

29. Kim, S.M. Substrate effect on the electrical properties of sputtered YSZ thin films for co-planar SOFC applications / S.M. Kim, J.-W. Son, K.-R. Lee, H. Kim, et al. // *J. Electroceram.* – 2010. – V. 24. – P. 153–160.
30. Chun, S.-Y. The transport mechanism of YSZ thin films prepared by MOCVD / S.-Y. Chun, N. Mizutani // *Appl. Surf. Sci.* – 2001. – V. 171. – P. 82–88.
31. Joo, J.H. Electrical conductivity of YSZ film grown by pulsed laser deposition / J.H. Joo, G.M. Choi // *Solid State Ionics.* – 2006. – V. 177. – P. 1053–1057.
32. Heiroth, S. Microstructure and electrical conductivity of YSZ thin films prepared by pulsed laser deposition / S. Heiroth, T. Lippert, A. Wokaun, M. Dobeli // *Appl. Phys. A.* – 2008. – V. 93. – P. 639–643.
33. Gerstl, M. The relevance of interfaces for oxide ion transport in yttria stabilized zirconia (YSZ) thin films / M. Gerstl, G. Friedbacher, F. Kubel, H. Hutter, et al. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2013. – V. 15. – P. 1097–1107.
34. Hartmanova, M. Characterization of yttria-stabilized zirconia thin films deposited by electron beam evaporation on silicon substrates / M. Hartmanova, I. Thurzo, M. Jergel, J. Bartos, et al. // *J. Mater. Sci.* – 1998. – V. 33. – P. 969–975.
35. Guo, X. Ionic conduction in zirconia films of nanometer thickness / X. Guo, E. Vasco, S. Mi, K. Szot, et al. // *Acta Materialia.* – 2005. – V. 53. – P. 5161–5166.
36. Souza, R.A.D. Oxygen diffusion in nanocrystalline yttria-stabilized zirconia: the effect of grain boundaries / R.A.D. Souza, M.J. Pietrowski, U. Anselmi-Tamburini, S. Kim, et al. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2008. – V. 10. – P. 2067–2072.
37. Park, Y.-I. Thin-film SOFCs using gastight YSZ thin films on nanoporous substrates / Y.-I. Park, P.C. Su, S.W. Cha, Y. Saito, et al. // *J. Electrochem. Soc.* – 2006. – V. 153. – P. A431.
38. Sillassen, M. Lowtemperature superionic conductivity in strained yttria-stabilized zirconia / M. Sillassen, P. Eklund, N. Pryds, E. Johnson, et al. // *Adv. Funct. Mater.* – 2010. – V. 20. – P. 2071–2076.

39. Zhang, Y.W. Electrical conductivity enhancement in nanocrystalline (RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0.08</sub>(ZrO<sub>2</sub>)<sub>0.92</sub> (RE=Sc, Y) thin films / Y.W. Zhang, S. Jin, Y. Yang, G.B. Li, et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 2000. – V. 77. – P. 3409–3411.
40. Kosacki, I. Surface/interfacial related conductivity in nanometer thick YSZ films / I. Kosacki, C.M. Rouleau, P.F. Becher, J. Bentley, et al. // *Electrochem. Solid-State Lett.* – 2004. – V. 7. – P. A459.
41. Jung, W. Enhanced ionic conductivity and phase metastability of nano-sized thin film yttria-doped zirconia (YDZ) / W. Jung, J.L. Hertz, H.L. Tuller // *Acta Materialia*. – 2009. – V. 57. – P. 1404–1399.
42. Padture, N.P. Thermal barrier coatings for gas-turbine engine applications / N.P. Padture, M. Gell, E.H. Jordan // *Science*. – 2002. – V. 296, N 5566. – P. 280–284.
43. Kim, J.H. Effect of the hydrogen contents on the circumferential mechanical properties of zirconium alloy claddings / J.H. Kim, M.H. Lee, B.K. Choi, Y.H. Jeong // *J. Alloys Compd.* – 2007. – V. 431, N 1–2. – P. 155–161.
44. Minh, N.Q. Solid oxide fuel cell technology-features and applications / N.Q. Minh // *Solid State Ion.* – 2004. – V. 174, N 1–4. – P. 271–277.
45. Sun, C. Cathode materials for solid oxide fuel cells: a review / C. Sun, R. Hui, J. Roller // *J. Solid State Electrochem.* – 2010. – V. 14, N 7. – P. 1125–1144.
46. Ronda, C.R. Recent achievements in research on phosphors for lamps and displays / C.R. Ronda // *J. Lumin.* – 1997. – V. 72–74. – P. 49–54.
47. European Commission. Report on the Critical Raw Materials for EU. Report of the Ad-hoc Working Group on Defining Critical Raw Materials (2014). Available at: <http://ec.europa.eu/DocsRoom/documents/10010/attachments/1/translations/en/renditions/native> (accessed 5 March 2016).
48. D'Assunção, L.M. Thermal decomposition of the hydrated basic carbonates of lanthanides and yttrium / L.M. D'Assunção, I. Giolito, M. Ionashiro // *Thermochim. Acta.* – 1989. – V. 137, N 2. – P. 319–330.

49. Vila, L.D. Preparation and characterization of uniform, spherical particles of  $Y_2O_2S$  and  $Y_2O_2S:Eu$  / L.D. Vila, E.B. Stucchi, M.R. Davolos // *J. Mater. Chem.* – 1997. – V. 7. – P. 2113–2216.
50. Simoneti, J.A. Hydrothermal treatment of gadolinium oxide in presence of silica / J.A. Simoneti, M.R. Davolos, J.M. Jafelicci // *High Pressure Res.* – 1994. – V. 12. – P. 353–360.
51. Holsa, J. Luminescence properties of europium(3+)-doped rare-earth oxyhydroxides / J. Holsa, T. Leskela, M. Leskela // *Inorg. Chem.* – 1985. – V. 24, N 10. – P. 1539–1542.
52. Davolos, M.R., Solvothermal method to obtain europium-doped yttrium oxide / M.R. Davolos, S. Feliciano, A.M. Pires, R. Marques, et al. // *Sol. St. Chem.* – 2003. – V. 171. – P. 268–272.
53. Holsa, J. Preparation, thermal stability and luminescence properties of selected rare earth oxycarbonates / J. Holsa, T. Turkki // *Thermochim. Acta.* – 1991. – V. 190, N 2. – P. 335–343.
54. Hassanzadeh-Tabrizi, S.A. Synthesis and luminescence properties of YAG:Ce nanopowder prepared by the pechini method / S.A. Hassanzadeh-Tabrizi // *Adv Powder Technol.* – 2012. – V. 23. – P. 324–327.
55. Szczeszak, A. Spectroscopic properties of  $Y_{1-x}Eu_xBO_3$  and  $Y_{1-x}Tb_xBO_3$  Nanopowders obtained by the sol-gel pechini method / A. Szczeszak, K. Kubasiewicz, T. Grzyb, S. Lis // *J. Luminescence.* – 2014. – V. 155. – P. 374–383.
56. Song, L. A facile preparation and the luminescent properties of  $Eu^{3+}$ -doped  $Y_2O_2SO_4$  nanopieces / L. Song, X. Shao, P. Du, H. Cao, et al. // *Mater. Res. Bull.* – 2013. – V. 48, N 11. – P. 4896–4900.
57. Li, N. Controlling the morphology of yttrium oxide through different precursors synthesized by hydrothermal method / N. Li, K. Yanagisawa // *Journal of Solid State Chemistry.* – 2008, N 181. – P. 1738–1743. 3 paza
58. 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.

59. 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. – V. 72, N 8. – P. 1488–1491.
60. Baranchikov, A.E. Chemical transformations of basic yttrium nitrates during ultrasonic hydrothermal treatment / A.E. Baranchikov, V.K. Ivanov, A.V. Dmitriev, E.A. Tkachenko, et al. // *Russian Journal of Inorganic Chemistry.* – 2006. – V. 51, N 11. – P. 1689–1695.
61. Fenech, J. Morphology and structure of YSZ powders: Comparison between xerogel and aerogel / J. Fenech, C. Viazzi, J.-P. Bonino, F. Ansart, et al. // *Ceramics International.* – 2009. – V. 35, N 8. – P. 3427–3433.
62. Большаков, К.А. Химия и технология редких и рассеянных элементов: учебное пособие для вузов / К.А. Большаков. – Изд. 2-е, перераб. и доп. – М.: Высшая школа, 2016. – 368 с.
63. Mao, Y. Synthesis and luminescence properties of Erbium-doped  $Y_2O_3$  nanotubes / Y. Mao, J.Y. Huang, R. Ostroumov, K.L. Wang, et al. // *Phys. Chem.* – 2008. – V. 112. – P. 2278–2285.
64. Justel, T. VUV spectroscopy of luminescent materials for plasma display panels and Xe discharge lamps / T. Justel, J.-C. Krupa, D.U. Wiechert // *Journal of Luminescence.* – 2001. – V. 93. – P. 179–189.
65. Mongstad, T. The electronic state of thin films of yttrium, yttrium hydrides and yttrium oxide / T. Mongstad, A. Thøgersen, A. Subrahmanyam, S. Karazhanov // *Solar Energy Materials & Solar Cells.* – 2014. – V. 128. – P. 270–274.
66. Padia, S.A. Superselective yttrium-90 radioembolization for hepatocellular carcinoma yields high response rates with minimal toxicity / S.A. Padia, S.W. Kwan, B. Roudsari, W.L. Monsky, et al. // *Journal of Vascular and Interventional Radiology.* – 2014. – V. 25, N 7. – P. 1067–1073.
67. Dupont, A. Size and morphology control of  $Y_2O_3$  nanopowders via a sol–gel route / A. Dupont, C. Parent, B. Le Garrec, J.M. Heintz // *Solid State Chemistry.* – 2003. – V. 171. – P. 152–160.

68. Li, N. Yttrium Oxide Nanowires, InTech, 2010. Available at <http://www.intechopen.com/books/nanowires-science-and-technology/yttrium-oxide-nanowires>, P. 151–164.
69. Petrovic, Đ. Study of the hydrolytic properties of the trivalent Y-ion in chloride medium / Đ. Petrovic, I. Jakovljevic, L. Joksovic, K.M. Szecsenyi, et al. // *Polyhedron*. – 2016. – V. 105. – P. 1–11.
70. Tang, Q. Synthesis of yttrium hydroxide and oxide nanotubes / Q. Tang, Z. Liu, S. Li, S. Zhang, X. Liu, Y. Qian // *Journal of Crystal Growth*. – 2003. – V. 259. – P. 208–214.
71. Giang, L.T.K. Preparation and optical properties of one dimensional nano hydroxides and oxides / L.T.K. Giang, N. Vu, D.X. Loc, M.H. Nam, et al. // *Physics and Engineering of New Materials*. – 2009. – V. 127 – P. 87–93.
72. Lenin, R. Yttrium (III) Chloride: a simple and an efficient catalyst for the synthesis of 1,4-dihydropyridines (Hantzsch pyridines) / R. Lenin, R.M. Raju, Y. Venkateswarlu // *International Journal of Scientific & Engineering Research*. – 2015. – V. 6, N 5. – P. 1788–1791.
73. Bandyopadhyay, D. A Microwave-Assisted Bismuth Nitrate-Catalyzed Unique Route Toward 1,4-Dihydropyridines / D. Bandyopadhyay, S. Maldonado, B.K. Banik // *J. Molecules* – 2012 – V.17 – P. 2643-2662
74. Subrahmanyam, C.S. Yttrium (III) chloride: a mild and efficient catalyst for the synthesis of benzimidazoles / C.S. Subrahmanyam, S. Narayanan // *International Journal of Applied Biology and Pharmaceutical Technology*. – 2010. – V. 1, N 2. – P. 689–794.
75. Jolivet, J.P. Metal oxide chemistry and synthesis – from solution to solid state / J.P. Jolivet, M. Henry, J. Livage // John Wiley & Sons, Ltd., 2000. – 321 p.
76. Brinker, C.J. Sol-gel science: The physics and chemistry of sol-gel processing / C.J. Brinker, G.W. Scherer // Academic Press: San Diego, 1990. – 908 p.
77. Ikegami, T. Fabrication of transparent yttria ceramics by the low-temperature synthesis of yttrium hydroxide / T. Ikegami, J.-G. Li, T. Mori // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2002. – V. 85. – P. 1725–1729.

78. Seaverson, L.M. Carbonate associated with hydroxide sol-gel processing of yttria: An infrared spectroscopic study / L.M. Seaverson, S.-Q. Luo, P.-L. Chien, J.F. McClelland // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1986. – V. 69, N 5. – P. 423–429.
79. Fullam, S.; Cottell, D.; Rensmo, H.; Fitzmaurice, D. *Adv. Mater.* 2000, 12, 1430–1433.
80. Kibombo, H.S. Versatility of heterogeneous photocatalysis: synthetic methodologies epitomizing the role of silica support in TiO<sub>2</sub> based mixed oxides / H.S. Kibombo, R. Peng, S. Rasalingam, R.T. Koodali // *Catalysis Science & Technology*. – 2012. – V. 2. – P. 1737–1766.
81. Yttrium-iron garnet and yttrium orthoferrite nanocrystals: Hydrothermal synthesis, magnetic property and phase transformation study / Mohammadreza Mansournia, Mahsa Orae // *Journal of Rare Earths* – 2018 – V.36 – I.12 – P. 1292–1298
82. Mahsa Orae Byrappa, K. Hydrothermal preparation of TiO<sub>2</sub> and photocatalytic degradation of hexachlorocyclohexane and dichlorodiphenyltrichloromethane / K. Byrappa, K. Rai, M. Lokanatha, M. Yoshimura // *Environmental Technology*. – 2000. – V. 21. – P. 1085–1090.
83. Wang, S. Synthesis and characterization of yttrium hydroxide and oxide microtubes / S. Wang, S. Zhong, Z. Wen, Y. Wang, et al. // *Rare Metals*. – 2009. – V. 28, N 5. – P. 445–448.
84. Akbari-Fakhrabadi, A. Preparation of nanosized yttrium doped CeO<sub>2</sub> catalyst used for photocatalytic application / A. Akbari-Fakhrabadi, R. Saravanan, M. Jamshidijam, R.V. Mangalaraja, et al. // *Journal of Saudi Chemical Societ.* – 2015. – V. 19. – P. 505–510.
85. Singh, K.A. Effect of citric acid on the synthesis of nano-crystalline yttria stabilized zirconia powders by nitrate-citrate process / K.A. Singh, L.C. Pathak, S.K. Roy // *Ceramics International*. – 2017. – V. 33. – P. 1463–1468.
86. Авдин, В.В. Синтез и исследование сорбционных свойств оксигидратов иттрия, полученных при разных концентрациях ПАВ / В.В. Авдин, Т.В.

- Сафонова, А.А. Лымарь // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2011. – В. 5, № 12. – С. 58–62.
87. Li, N. Facile hydrothermal synthesis of yttrium hydroxide nanowires / N. Li, K. Yanagisawa, N. Kumada // *Crystal Growth & Design*. – 2009. – V. 9, N. 2. – P. 978–981.
88. Pathak L.C. Effect of pH on the combustion synthesis of nano-crystalline alumina powder/L.C. Pathak, T.B. Singh, S. Das, A.K. Verma, P. Ramachandrarao/ *J. Mater.Lett.* – 2002 – V. 57– P. 380–385
89. Stevens, F. Low temperature crystallization of yttrium orthoferrite by organic acid-assisted sol–gel synthesis / F. Stevens, R. Cloots, D. Poelman, B. Vertruyen, et al. // *Materials Letters*. – 2014. – V. 114. – P. 136–139.
90. Huang, M. Morphology controllable synthesis of yttrium oxide-based phosphors from yttrium citrate precursors / M. Huang, K. Guo, Z. Man, H. Chen, et al. // *Journal of Rare Earths*. – 2011. – V. 29, N 9. – P. 830–836.
91. Nasuha M.R.S. Effect of Nd<sup>3+</sup> ions on Physical and Optical Properties of Yttrium Lead Borotellurite Glass System/ M.R.S. Nasuha, H. Azhan, L. Hasnimulyati, W.A.W. Razali, Y. Norihan// *Journal of Non-Crystalline Solids* –2021 –V. 551. – P. 120463
92. Yttrium and rare earth compounds catalyzed lactone polymerization/ Stephan J., Neville E. //United States Patent № 5028667 – Application Number 07/414964 – Publication date 07.02.1991.
93. Hosseininejad S.S., Structural and magnetic properties of yttrium-substituted La<sub>0.6-x</sub>Y<sub>x</sub>Sr<sub>0.4</sub>MnO<sub>3</sub>(x=0–0.3) /S.S. Hosseininejad, M.H. Ehsani, S. Esmaeili// *Ceramics International* –2021 –V. 47 – P. 11536–11546
94. Taran S., Electrical and magnetic properties of Y-doped La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>MnO<sub>3</sub> manganite system: observation of step-like magnetization/. Taran, et al.// *J. Alloys Compd.* – 2015 – V. 644 – P. 363–370.



95. Taran S. Structural and magnetic properties of Y-doped La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>MnO<sub>3</sub> manganite system: evidence of step-like magnetization, /. Taran, et al.//1, in: AIP Conference Proceedings – 2015 – V. 1665 AIP Publishing LLC – 030003.
96. Wan Bo Analysis of luminescence spectra and decay kinetics of LYSO:Ce scintillating crystals with varied yttrium content / Bo Wan, Dongzhou Ding, Linwei Wang, et. al. // J. Ceramics International – 2021 – V. 47 – P. 16918–16925
97. Avdin, V.V. Preparation of layered yttrium oxide by hydrolysis of yttrium nitrate / V.V. Avdin, E.P. Yudina, I.V. Krivtsov // Materials Science Forum. – 2016. – V. 843. – P. 10–15.
98. García-Murillo, A. Effects of Eu content on the luminescent properties of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> aerogels and Y(OH)<sub>3</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>@ SiO<sub>2</sub> glassy aerogels / A. García-Murillo, F. de J. Carrillo-Romo, J. Oliva-Uc, T.A. Esquivel-Castro, et al. // Ceramics International. – 2017. – V. 43, N 15. – P. 12196–12204.
99. Lojpur, V. Hydrothermal synthesis of nanostructured Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and (Y<sub>0.75</sub>Gd<sub>0.25</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> based phosphors / V. Lojpur, B.A. Marinković, M.D. Dramićanin, O. Milošević // Optical Materials. – 2013. – V. 35, N 10. – P. 1817–1823.
100. Ranganathan, V. Sol–gel synthesis of erbium-doped yttrium silicate glass–ceramics / V. Ranganathan, L.C. Klein // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2008. – V. 354. – P. 3567–3571.
101. Wang, X. Synthesis and crystal structures of yttrium sulfates Y(OH)(SO<sub>4</sub>), Y(SO<sub>4</sub>)F, YNi(OH)<sub>3</sub>(SO<sub>4</sub>)-II and Y<sub>2</sub>Cu(OH)<sub>3</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>F·H<sub>2</sub>O / X. Wang, L. Liu, K. Ross, A.J. Jacobson // Solid State Sciences. – 1998. – V. 2. – P. 109–118.
102. Esquivel-Castro, T. Influence of pH and europium concentration on the luminescent and morphological properties of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders / T. Esquivel-Castro, F. de J. Carrillo-Romo, J. Oliva-Uc, A. García-Murillo, et al. // Optical Materials. – 2015. – V. 48. – P. 97–104.

103. Abdullah, M. An ultraviolet phosphor from submicrometer-sized particles of gadolinium-doped yttrium oxide prepared by heating of precursors in a polymer solution / M. Abdullah, Khairurrijal, A. Waris, W. Sutrisno, et al. // *Powder Technology*. – 2008. – V. 183. – P. 297–303.
104. Фёдоров, П.П. Эволюция ансамблей наночастиц оксида иттрия / П.П. Фёдоров, В.В. Воронов, В.К. Иванов, В.А. Конюшкин, и др. // *Российские нанотехнологии*. – 2010. – Т. 5, № 9. – С. 37–44.
105. Xin, Y. Synthesis of rare earth (Pr, Nd, Sm, Eu and Gd) hydroxide and oxide nanorods (nanobundles) by a widely applicable precipitation route / Y. Xin, Z. Wang, Y. Qi, Z. Zhang, et al. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2010. – V. 507. – P. 105–111.
106. Pedersen, H. Surface interactions between  $Y_2O_3$  nanocrystals and organic molecules – an experimental and quantum-chemical study / H. Pedersen, F. Soderlind, R.M. Petoral Jr., K. Uvdal, et al. // *Surface Science*. – 2005. – V. 592. – P. 124–140.
107. Introduction to thermal analysis / ed. M.E. Brown // Kluwer Academic Publisher, 2001. – p. 265.
108. Handbook of thermal analysis and calorimetry. Volume 1 / eds. M.E. Brown, P.K. Gallagher // Elsevier, 1998. – p. 693.
109. Thermal analysis of polymers / eds. J.D. Menczel, B. Prime // Wiley, 2009. – p. 689.
110. Thermal analysis. Principles and applications / eds. P. Gabbot // Blackwell Pub., 2008. – 465 p.
111. Шестак, Я. Теория термического анализа. Физико–химические свойства твёрдых неорганических веществ. – М.: Мир, 1987. – 456 с.
112. Wu, Y. Microstructure change and deuterium permeation behavior of the yttrium oxide coating prepared by MOCVD / Y. Wu, D. He, S. Li, X. Liu, et al. // *International journal of hydroenergy*. – 2014. – V. 39. – P. 20305–20312.
113. Wu, G.S. A novel synthesis route to  $Y_2O_3:Eu$  nanotubes / G.S. Wu, Y. Lin, X.Y. Yuan, T. Xie, et al. // *Nanotechnology*. – 2004. – V. 15. – P. 568–571.

114. Lojpur, V. Structural, morphological and up-converting luminescence characteristics of nanocrystalline  $Y_2O_3:Yb/Er$  powders obtained via spray pyrolysis / V. Lojpur, L. Mancic, P. Vulic, M.D. Dramicanin, et al. // *Ceramics International*. – 2014. – V. 40. – P. 3089–3095.
115. Aprile, C. Enhancement of the photocatalytic activity of  $TiO_2$  through spatial structuring and particle size control: from subnanometric to submillimetric length scale / C. Aprile, A. Corma, H. Garcia // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2008. – V. 10. – P. 769–783.
116. 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.
117. Sakthivel, S. Visible light activity and photoelectrochemical properties of nitrogen doped  $TiO_2$  / S. Sakthivel, M. Janczarek, H. Kisch // *J. Physical Chemistry B*. – 2004. – V. 108. – P. 19384–19387.
118. Chen Cheng Sulfur-doped copper-yttrium bimetallic oxides: A novel and efficient ozonation catalyst for the degradation of aniline /Cheng Chen, Nan Jia, Kejing Song et al. // *J. Separation and Purification Technology* – 2020 – V. 236 – P 116248
119. Pickering, J.W. Assessment of mechanisms for enhanced performance of  $TiO_2/YAG:Yb^{+3}, Er^{+3}$  composite photocatalysts for organic degradation / J.W. Pickering, V.R. Bhethanabotla, J.N. Kuhn // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2017. – V. 202. – P. 147–155.
120. Wang, L. Efficient synthesis of dimethyl carbonate via transesterification of ethylene carbonate with methanol over binary zinc-yttrium oxides / L.Wang, Y. Wang, S. Liu, L. Lu, et al. // *Catalysis Communications*. – 2011. – V. 16. – P. 45–49.
121. Fokema, M.D. Mechanistic Study of the Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide with Methane over Yttrium Oxide / M.D. Fokema, J.Y. Ying // *Journal of Catalysis*. – 2000. – V. 192. – P. 54–63.

122. Augustine, R. Yttrium oxide nanoparticle loaded scaffolds with enhanced cell adhesion and vascularization for tissue engineering applications / R. Augustine, Y.B. Dalvi, Yadu Nath V.K., R. Varghese // *Materials Science & Engineering C*. – 2019. – V. 103. – P. 109801.
123. Baytak, A.K. A composite material based on nanoparticles of yttrium (III) oxide for theselective and sensitive electrochemical determination of acetaminophen / A.K. Baytak, T. Teker, S. Duzmen, M. Aslanoglu // *Materials Science and Engineering C*. – 2016. – V. 66. – P. 278–284.
124. Li, M. Titanium dioxide-yttrium(III)-oxide composite based cataluminescence gas sensor for fast detection of propylene oxide / M. Li, J.-Y. Chen, Y.-F. Hu, G.-K. Li // *Chinese J. Anal. Chem.* – 2019. – V. 47, N 2. – P. 191–197.
125. Collins, S.F. Comparison of fluorescence-based temperature sensor schemes: theoretical analysis and experimental validation / S.F. Collins, G.W. Baxter, S.A. Wade, T. Sun // *J. Appl. Phys.* – 1998. – V. 84. – P. 4649–4653.
126. Wade, S.A. Fluorescence intensity ratio technique for optical fiber point temperature sensing / S.A. Wade, S.F. Collins, W.G. Baxter // *J. Appl. Phys.* – 2003. – V. 94. – P. 4743–4756.
127. E. Maurice, G. Monnom, G.W. Baxter, S.A. Wade, B.P. Petresk, S.F. Collins // *Opt. Rev.* – 1997. – V. 4. – P. 89–91.
128. Wade, S.A. Strain-independent temperature measurement by use of a fluorescence intensity ratio technique in optical fiber / S.A. Wade, S.F. Collins, K.T.V. Grattan, G.W. Baxter // *Appl. Opt.* – 2000. – V. 39. – P. 3050–3052.
129. Alencar, M.A.R.C. Er<sup>3+</sup>-doped BaTiO<sub>3</sub> nanocrystals for thermometry: Influence of nanoenvironment on the sensitivity of a fluorescence based temperature sensor / M.A.R.C. Alencar, G.S. Maciel, C.B. de Araújo, A. Patra // *Appl. Phys. Lett.* 2004. – V. 84. – P. 4753–4755.
130. Лурье, Ю.Ю. Химический анализ производственных сточных вод / Ю.Ю. Лурье, А.И. Рыбникова. – М.: Химия, 1974. – 336 с.
131. Galbavy, E.S. 2-nitrobenzaldehyde as a chemical actinometer for solution and ice photochemistry / E.S Galbavy, K. Ram, C. Anastasio // *Journal of*

- Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 2010. – V. 209, P. 186–192.
132. Willett, K.L. Chemical actinometry: using o-nitrobenzaldehyde to measure light intensity in photochemical experiments / K.L. Willett, R.A. Hites // Journal of Chemical Education. – 2000. – V.77, N 7. – P. 900–902.
133. Авдин, В.В. Сорбционные характеристики оксигидратов иттрия / В.В. Авдин, Ю.И. Сухарев // Известия Челябинского научного центра. – 2020. – В. 4. — С. 86–90.
134. Авдин, В.В. Структурообразование пластинчатых оксигидратов иттрия, полученных щелочным гидролизом нитрата иттрия / В.В. Авдин, И.В. Кривцов, Е.А. Кацубо, А.В. Мнякина // Вестник ЮУрГУ. – 2012. – В. 10, № 36. – С. 52–55.
135. Печенюк, С.И. Сорбционные свойства гидрогелей оксигидроксидов переходных и р-металлов / С.И. Печенюк // Изв. РАН. Сер. хим. – 1999. – Т. 6. – С. 1029–1035.
136. 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. – V. 279. – P. 1206–1211.
137. Дерягин, Б.В. Вода в дисперсных системах / Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Овчаренко Ф.Д. и др. // – М.: Химия, 1989. – 288 с.
138. Simoneti, J.A. Hydrothermal treatment of gadolinium oxide in presence of silica / J.A. Simoneti, M.R. Davolos, J.M. Jafelicci // High Pressure Res. – 1994. – V. 12. – P. 353–360.(17)
139. 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 ЮУрГУ. Серия «Химия» – 2015. – Т. 7, № 1. – С. 51–54.

140. 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, и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2018. – Т. 10, № 3. – С. 46–50.
141. Fernández-Domenea R.M. Synthesis of WO<sub>3</sub> nanorods through anodization in the presence of citric acid: formation mechanism, properties and photoelectrocatalytic performance/ R.M. Fernández-Domenea, R.Sánchez-Tovar, , J.García-Antón// Surface and Coatings Technology – 2021
142. Liu Hao Microstructure and mechanical properties of magnesia refractories containing metallic Al by the incorporation of glucose and citric acid as binders / Hao Liu, ChuangJie, Zhongzhuang Zhang, Zhoufu Wang et.al// Ceramics International – 2021
143. Systematic Study of Geothermal Brine Reinjection for SaltPower Generation Purposes: Citric Acid as a Potential Iron Control Agent /Jacquelin E.CobosErik G.Søgaard // Geothermics –2021– V.95
144. Remarkably efficient and stable Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for CO<sub>2</sub> methanation: Effect of citric acid addition / YingyingLi et al.// Applied Catalysis B: Environmental – 2021– V. 293, 120206
145. Caste stone formation in the MgO-H<sub>2</sub>O-organo system – Effect of citric, malic or acetic acid and MgO reactivity on type and composition of castables /Sabrina Gerger, Andre Baldermann, MartinDietzel // Case Studies in Construction Materials –2021– V. 15