

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Южно-Уральский государственный университет
(национальный исследовательский университет)»
Институт естественных и точных наук
Факультет Химический
Кафедра «Теоретическая и прикладная химия»

РАБОТА ПРОВЕРЕНА

Рецензент, н.с. УНИД, к.х.н.
_____ О.И. Большаков
«__» _____ 20__ г.

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ

Заведующий кафедрой, д.х.н., проф.
_____ О.К. Шарутина
«__» _____ 20__ г.

Изучение каталитических свойств продуктов гидротермального синтеза
хлорида иттрия для некоторых органических превращений

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА
ЮУрГУ – 04.04.01. 2017.133-748. ВКР

Руководитель, к.х.н., доц.

_____ Е.П. Юдина
«__» _____ 20__ г.

Автор студент группы ЕТ-241

_____ М.Б. Шиншалиева
«__» _____ 20__ г.

Нормоконтролер, д.х.н., проф.

_____ Д.Г. Ким
«__» _____ 20__ г.

РЕФЕРАТ

Шиншалиева М. Б. Изучение каталитических свойств продуктов гидротермального синтеза хлорида иттрия для некоторых органических превращений – Челябинск: ЮУрГУ, ЕТ – 241, 2017. – 69 с., 26 ил., 6 табл., библиогр. список – 41 наим., 3 прил.

Оксихлорид иттрия, диэтиловый эфир 2,6-диметил-4-фенил-1,4-дигидропиридин-3,5-дикарбоновой кислоты, бензальдегид, ацетонитрил, этилацетоацетат, ацетат аммония.

В работе изучены каталитические свойства продуктов гидротермального синтеза хлорида иттрия для некоторых органических превращений

Объектом исследования является оксихлориды иттрия, а именно исследование их каталитической способности.

Цель работы – изучение влияния условий синтеза на каталитическую способность получаемых оксихлоридов иттрия.

Для достижения цели НИР решены следующие задачи:

1. Синтезированы оксихлориды иттрия при различных условиях;
2. проведен анализ морфологии полученных образцов используя метод сканирующей электронной микроскопии;
3. изучена структура полученных продуктов методом порошкового рентгенодифракционного анализа;
4. исследована термостабильность полученных образцов;
5. определены концентрации кислотных центров;
6. проверена каталитическая способность оксихлоридов иттрия.

Область применения – полученные данные могут применяться для дальнейшего изучения каталитической способности оксихлоридов иттрия и практического применения при получении бензимидазолов, бензотиолов и биоразлагаемых полимеров.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	7
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	8
1.1 Иттрий, его свойства и применение.....	8
1.2 Сорбционные свойства иттрия	10
1.3 Методы синтеза	12
1.3.1 Синтез в мягких условиях.....	13
1.3.2 Синтез гидротермальным методом.....	15
1.4 Термический анализ.....	17
1.4.1 Термогравиметрия (ТГ).....	17
1.4.2 Дифференциальный термический анализ (ДТА).....	18
1.4.3 Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК).....	18
1.5 Метод сканирующей электронной микроскопии	20
1.6 Определение поверхности.....	22
1.7 Методика определения кислотных центров.....	25
1.8 Методика каталитического разложения метилового оранжевого	26
1.9 Метод ультрафиолетовой спектроскопии	27
1.10 Метод инфракрасной спектроскопии.....	29
1.11 Анализ морфологии оксихлоридов иттрия методом электронной микроскопии	30
1.12 Исследования образцов с помощью метода порошковой рентгеновской дифракции.	35
2 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	39
2.1 Анализ морфологии оксихлоридов иттрия методом электронной микроскопии	39
2.2 Анализ термолитических характеристик.....	41
2.4 Количественное определение кислотных центров на поверхности оксихлоридов иттрия.	44
2.5 Определение фотокаталитической активности оксихлоридов иттрия.....	46
2.6 Проверка каталитических способностей полученного оксихлорида иттрия на примере синтеза диэтилового эфира 2,6-диметил-4-фенил-1,4-дигидропиридин-3,5-дикарбоновой кислоты	47
3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	49
3.1 Приборы и оборудование.....	49
3.2 Методика приготовления растворов	50
3.2.1 Приготовление стандарт-титра этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) с концентрацией 0,1Н.....	50
3.2.2 Приготовление стандарт-титра натрия гидроокись	50
3.2.3 Приготовление индикатора ксиленолового оранжевого	50
3.2.4 Приготовление раствора хлорида иттрия.....	50
3.2.5 Методика приготовления раствора метилового красного	50
3.2.6 Методика приготовления раствора титранта.....	51
3.3 Методика определения концентрации раствора хлорида иттрия	51

3.4 Гидротермальный синтез оксихлорида иттрия.....	51
3.5 Принцип измерения TG-DСК 209 F1 Libra®.....	52
3.6 Исследование фазового состава методом рентгенографического анализа....	52
3.7 Измерение удельной поверхности метод БЭТ.....	53
3.8 Методика проведения аминного титрования.....	54
3.9 Определение фотокаталитической активности оксихлоридов иттрия.....	54
3.10 Синтез диэтилового эфира 2,6-диметил-4-фенил-1,4-дигидропиридин-3,5- дикарбоновой кислоты (4).....	56
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	57
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	58
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	61
ПРИЛОЖЕНИЕ А.....	61
Калибровочный график для МО.....	61
ПРИЛОЖЕНИЕ Б.....	62
Графики зависимости процента обесцвечивания МО от времени реакции под воздействием УФ-излучения для образцов.....	62
ПРИЛОЖЕНИЕ В.....	65
УФ-спектры раствора МО после разложения в присутствии оксихлоридов иттрия.....	65

ВВЕДЕНИЕ

Широкое использование соединений иттрия при получении керамики и катализаторов для органического синтеза способствует развитию исследования этих соединений, а также поиску новых методов синтеза [1].

Актуальность работы: в настоящее время принято решение ликвидировать отставание России в области производства и использования РЗЭ за счет реализации технологической платформы освоения сырьевых и техногенных источников и создания производственных мощностей продукции РЗЭ в России (распоряжением Правительства РФ от 30.01.2013 № 91-р утверждена государственная программа «Развитие промышленности и повышение ее конкурентоспособности», включающая подпрограмму № 15 «Развитие промышленности редких и редкоземельных металлов») [2].

Необходимость этого обусловлена, прежде всего, прогнозируемым быстрым среднегодовым приростом применения РЗЭ в производствах:

- катализаторов – на 3 – 5 %;
- стекла – на 3 – 5 %;
- керамики – на 12 – 15 %;
- магнитов – на 12 – 15 %;
- металлургической продукции – на 8 – 10 %;
- люминофоров – на 7–8 % [2].

Целью работы – являлось изучение влияния условий синтеза на каталитическую способность получаемых оксихлоридов иттрия.

В связи с данной целью были сформулированы следующие задачи:

- 1) Синтезировать оксихлориды иттрия при различных условиях;
- 2) провести анализ морфологии полученных образцов используя метод сканирующей электронной микроскопии;
- 3) изучить структуру полученных продуктов методом порошкового рентгенодифракционного анализа;
- 4) исследовать термостабильность полученных образцов;
- 5) определить наличие и концентрацию кислотных центров;
- 6) проверить каталитическую способность оксихлоридов иттрия.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Иттрий, его свойства и применение

Иттрий – редкоземельный металл светло-серого цвета, открытый в 1794 году финским химиком И. Годолином. Название получил от шведского селения Иттербю. В 1828 году немецкий химик Ф. Велер получил металлический иттрий.

Содержание иттрия в земной коре около $2.8 \cdot 10^{-3}$ % (по массе). Иттрий входит в состав многих минералов, которые содержат редкоземельные элементы: эвксените, монаците, лопарите и других [3].

Для отделения иттрия от других элементов лучшим способом считается его отделение на ионообменных колоннах в процессе разделения РЗМ иттриевой подгруппы. Метод металлотермического восстановления фторида иттрия с использованием в качестве восстановителя стружки кальция применяют для получения иттрия высокой чистоты. Затем путем переплавки в вакууме и дистилляции получается иттрий чистотой 99,8 – 99 %. Для того чтобы повысить чистоту его подвергают двух- и трехкратной дистилляции [4].

Природный иттрий состоит из одного устойчивого изотопа ^{89}Y . Из искусственных радиоактивных изотопов наиболее важные ^{90}Y и ^{91}Y .

В соединениях проявляет степень окисления +3. В атмосфере воздуха иттрий слегка тускнеет, но не теряет металлического блеска.

Иттрий – металл достаточно пластичный. Поддается обработке давлением и в холодном и горячем состояниях. Деформируемость иттрия зависит от того частоты, так как в холодном состоянии недостаточно чистый иттрий можно прокатать со степенью обжатия не более 10 – 15 % за один проход. Путем холодной прокатки с небольшими обжатиями и промежуточными отжигами

можно получить из иттрия ленту и фольгу толщиной 0,5 – 0,05 мм. Горячая прокатка, а так же горячая ковка и прессование легко осуществляются при 800 – 850 °С. При температуре выше 760 °С происходит интенсивное окисление иттрия, поэтому обработку его давлением при высоких температурах следует проводить, принимая специальные меры против окисления и газонасыщения (вакуум, защитные оболочки, нейтральная атмосфера и др.). Температура конца рекристаллизации технического иттрия 600 °С, а дистиллированного 450 – 500 °С [4].

Применения иттрия, его соединений, сплавов и лигатур в промышленности, следующие:

- производство легированной стали; модифицирование чугуна;
- производство сплавов на основе никеля, хрома, молибдена и других металлов – для повышения жаростойкости и жаропрочности;
- выплавка ванадия, тантала, вольфрама и молибдена и сплавов на основе – для увеличения пластичности;
- производство медных, титановых, алюминиевых и магниевых сплавов;
- атомная энергетика;
- электроника в качестве катодных материалов (оксиды иттрия) [5].

Также иттрий используют для поглощения газов в электровакуумных приборах, изготовлении квантовых генераторов – лазеров, производство тугоплавких и огнеупорных материалов, производство стекла и керамики.

Оксид и гидроксид иттрия имеют широкую область применения из-за высокой температуры плавления, хорошей химической стабильности к щелочам, высокого показателя преломления, высокой прочности диэлектрика, поэтому может быть легко легирован редкоземельными ионами. Гидроксид иттрия используется как волноводы, буферный слой для высокотемпературных сверхпроводников [5].

Оксид иттрия из-за образования межзеренной фазы является одной из перспективных добавок, используемых для спекания Si_3N_4 . Керамика на основе Si_3N_4 была хорошо изучена в последние 20 лет. Исследования показали, что обычно используемые материалы, такие как сталь или жаропрочные сплавы не слишком устойчивы к коррозии, износу и обладают низкой термостойкостью. В настоящее время силикат иттрия, может использоваться в качестве защитного слоя благодаря своей механической прочности при высоких температурах и термостойкости в сочетании с низким удельным весом. Термоструктурные композиты являются перспективными материалами для изготовления высокотемпературных конструкции. Однако в агрессивных средах требуется защитные покрытия, так как происходит деградация композитного слоя при высоких температурах, поэтому покрытие должно предотвращать поступление внутрь кислорода [6].

Оксид иттрия используют в качестве лазерного материала. Производится он в основном с использованием порошковой технологии, т.е. спекания. Так же его используют в качестве катализатора, так как у него пористая структура. Перспективным направлением является использование наноразмерных порошков

в качестве прекурсоров при производстве пленок и наноструктурированных материалов.

Гидроксид иттрия широко используют в качестве высокопроизводительных люминесцентных устройств, магнита и других функциональных материалов [5].

1.2 Сорбционные свойства иттрия

Гели оксигидроксида иттрия перспективные сорбционные материалы. Знание их структуры, свойств позволит синтезировать гели с высокой сорбционной активностью. Необходимо изучить влияние на сорбционную активность гелей условий синтеза, времени старения гелей и воздействия разнообразных факторов, таких как постоянное электрическое, постоянное магнитное, импульсное магнитное поле.

Изучение влияния электрического и магнитного полей на сорбционные свойства гелей оксигидроксида иттрия позволит в дальнейшем синтезировать сорбенты на основе оксигидраксидных гелей с наиболее оптимальными сорбционными характеристиками. [7]

Изотермы образцов, синтезированных при pH 9,85, $n = 0.07$ моль, $t = 1$ ч представлены на рисунке 1.1.

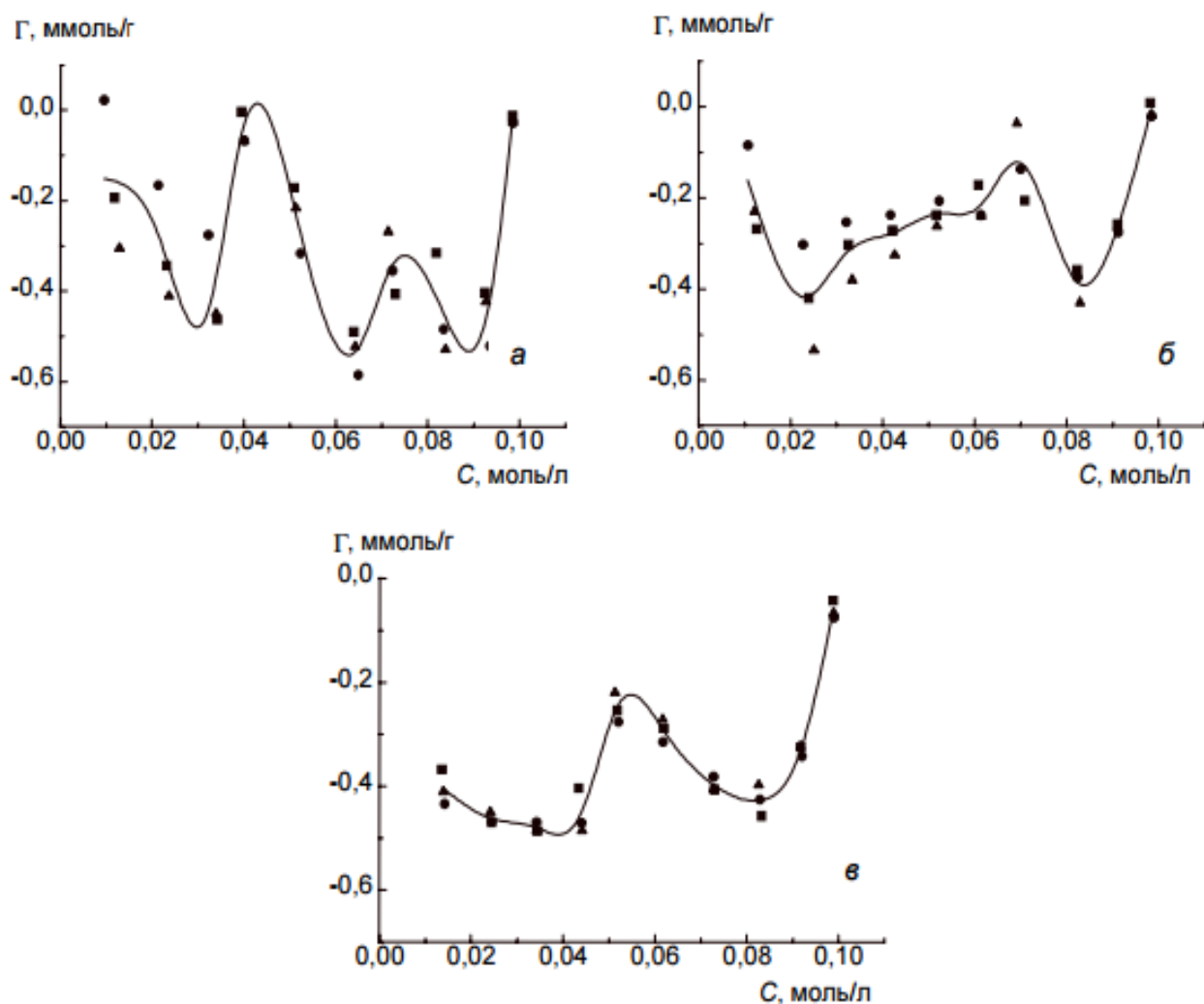


Рисунок 1.1 – Изотермы в системах «гель–сорбат» оксигидроксидов иттрия, синтезированных при рН 9,85, $n = 0,07$ моль, $t = 1$ ч а – в темноте; б – при естественном освещении; в – при УФ облучении [7]

Как видно из рисунков, изотермы оксигидроксидов, полученных в темноте, при естественном или ультрафиолетовом освещении значительно отличаются друг от друга. В то же время при воздействии одного и того же электромагнитного излучения сорбционные кривые имеют хорошую воспроизводимость. Следовательно, освещенность необходимо учитывать, как один из важнейших параметров синтеза оксигидроксидных гелей.

Оксигидроксидов иттрия применяются как сорбенты в основном при очистке технологических растворов, а также для поглощения радиоактивных ионов иттрия. Более широкому их использованию препятствуют такие недостатки как низкая воспроизводимость сорбционных свойств и склонность к деструкции в растворе собственной соли. Ранее нами показано, что применение ПАВ позволяет увеличить сорбционные свойства данных гелей в несколько раз.

Оксигидроксида иттрия получали медленным гидролизом (время смешения реагентов – около 1,0 ч) 200 мл 0,1 М водного раствора нитрата иттрия в реакторе ёмкостью 500 мл, вводя водный 0,1 раствор аммиака до рН 9,0, 9,3 и 9,5.

Для предотвращения изменения концентрации ПАВ в процессе синтеза ОП-10 вводили как в раствор нитрата иттрия, так и в раствор аммиака. В качестве ПАВ использовали широко распространенный неионогенный смачиватель ОП-10. Неионогенный тип ПАВ выбрали для снижения взаимодействия молекул ПАВ с золевыми частицами оксигидроксида металла. Содержание ОП-10 в маточном растворе составляло (в массовых процентах): 0,01, 0,10, и 1,00 %, а также были синтезированы гели без введения ПАВ. При указанных концентрациях по данным работы наблюдаются молекулярные растворы, сферические мицеллы и цилиндрические мицеллы. После смешения всех реагентов маточный раствор выдерживали в течение суток для формирования осадка, затем отфильтровывали и восьмикратно отмывали водой, чего по данным работы достаточно для удаления нитрата аммония и избытка аммиака. Образцы сушили при комнатной температуре в эксикаторе над плавленым хлоридом кальция до прекращения изменения массы (около 3 мес.). Для всех рН и концентраций ПАВ было синтезировано и исследовано не менее 3 образцов. Часть образцов нагревали от комнатной температуры до 430 °С в течение двух часов, повышая температуру на 70 °С каждые 20 мин. Сорбционные свойства изучили стандартным методом изомолярных серий. В качестве сорбата использовали нитрат иттрия, в который добавляли нитрат калия для постоянства ионной силы. Соотношение сорбент/сорбат составляло 100 мг/10 мл. Концентрации растворов нитрата иттрия определяли тригонометрическим способом с ксиленоловым оранжевым в качестве индикатора [9].

Существенное изменение сорбционных свойств при варьировании рН синтеза наблюдается для образцов, полученных без ПАВ и при концентрации ПАВ ниже

критической концентрации мицеллообразования (ККМ). Как видно из рис. 2, данные образцы имеют склонность к деструкции, что в наибольшей степени наблюдается для гелей, полученных без ПАВ.

На рисунке 1.2 приведены характерные изотермы сорбции оксигидроксидных гелей, полученных при разных концентрациях ПАВ, после термообработки. Сорбционная ёмкость всех термообработанных образцов существенно возрастает. Следовательно, термообработка при данной температуре в основном способствует выгоранию ПАВ, чем оксоляции концевых ОН-групп [9].

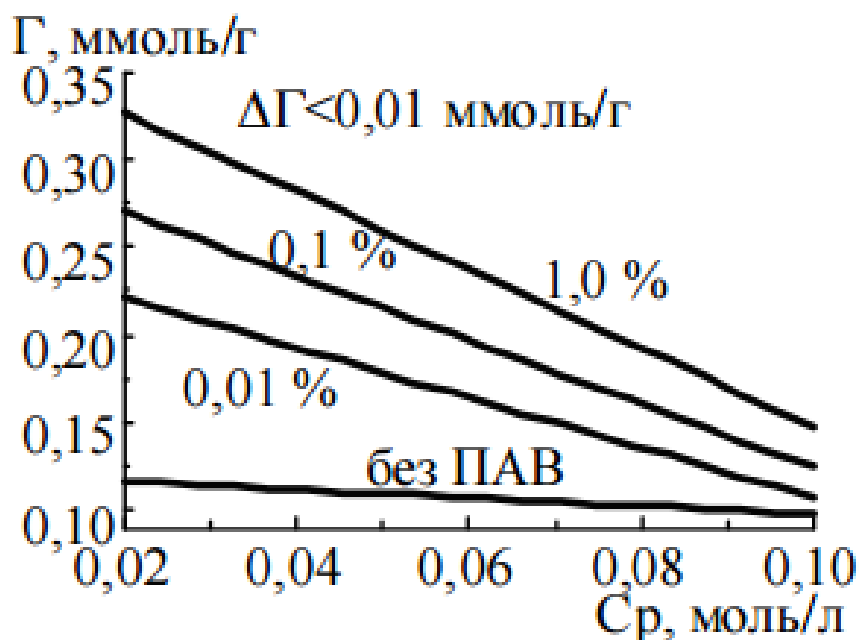


Рисунок 1.2 – Изотермы сорбции ионов иттрия на образцах оксигидроксида иттрия, полученных при разных концентрациях ПАВ, подвергнутых термообработке [9]

Характерной особенностью является снижение сорбируемости ионов иттрия с ростом концентрации для образцов, полученных с применением ПАВ[9].

1.3 Методы синтеза

Учение о поверхностных явлениях и дисперсных системах является теоретической основой получения новых материалов с заданными свойствами: керамики, цементов, сплавов, сорбентов и катализаторов, смазочных и лакокрасочных материалов, полимеров, моющих средств.

Диспергирование и конденсация – методы получения свободнодисперсных систем: порошков, суспензий, золь, в том числе аэрозолей и эмульсий. Под диспергированием понимают дробление и измельчение, под конденсацией – образование гетерогенных дисперсных систем из гомогенных с результате ассоциации молекул, атомов или ионов в агрегаты. Методы диспергирования и конденсации широко применяют в технологии веществ, находящихся в

дисперсном состоянии, способствуют увеличению скоростей химических реакций, процессов растворения, сорбции, экстракции и т.д.

При диспергировании и конденсации образуются новые поверхности, это требует затрат энергии [10].

1.3.1 Синтез в мягких условиях

В XX в. золь-гель технология бурно развивалась: разрабатывались и внедрялись в производство процессы получения стекол, керамики, стеклокерамики, покрытий, волокон и других неорганических материалов (прежде всего, оксидных).

В конце XX в. начался настоящий «бум» в области синтеза материалов нового типа – гибридных органонеорганических, сочетающих полезные свойства керамики, стекла и органических полимеров.

Сегодня золь-гель технология востребована в микро и наноэлектронике, альтернативной энергетике, медицине, биотехнологиях и во многих других областях [11].

Основное достоинство этого жидкофазного метода заключается в высокой степени гомогенизации исходных компонентов – прекурсоров, благодаря их растворению в гомогенной среде золь-гель систем. Золь-гель технологию можно отнести к энергосберегающим технологиям, поскольку для ее реализации не требуются энергоемкие и экологически опасные процессы измельчения исходных компонентов. Кроме того, данный метод позволяет обеспечить высокую степень чистоты продуктов на всех стадиях синтеза при минимуме затрат.

Эта технология относится к нанотехнологиям. Термин «золь-гель технология» и ряд связанных с ним терминов («золь», «гель», «золь-гель процесс» и др.) входят в «Словарь нанотехнологических и связанных с нанотехнологиями терминов», составленный ОАО «Роснано». Согласно этому словарю, золь-гель процесс – это технология материалов, в том числе наноматериалов, включающая получение золя с последующим переводом его в гель, т. е. в коллоидную систему, представляющую собой жидкую дисперсионную среду, заключенную пространственную сетку, образованную соединившимися частицами дисперсной фазы [11].

Используя золь-гель процесс, можно получать наночастицы, нанопористые материалы с регулируемым размером пор, тонкие наноразмерные пленки, а также формировать неорганонеорганические и органонеорганические композиты, размер фаз которых находится в нанодиапазоне. Особенно стоит отметить осознанную к концу прошлого века возможность получения золь-гель методом органонеорганических гибридов, обладающих достоинствами как органических, так и неорганических материалов. Многие исследователи относят органонеорганические материалы к новому поколению золь-гель материалов, появившемуся после поколения оксидных стекловидных и керамических материалов [11].

Термин «золь-гель синтез» объединяет большую группу методов жидкофазного синтеза материалов из растворов, для которых характерен переход золя в гель. Правда, в ряде случаев стадии золя или, наоборот, геля могут быть весьма кратковременными или завуалированными (например, при получении нанопорошков).

Структура композиционных материалов, получаемых золь-гель методом, может представлять собой матрицу (неорганическую – оксидную или органическую – полимерную), в которой равномерно распределены наноразмерные включения второй фазы (например, люминофоры, магнитные, каталитические и другие компоненты), придающие синтезируемым материалам необходимые свойства.

Золь-гель процесс управляется посредством температуры, ультразвука, магнитного поля и других факторов внешнего воздействия. В последнее время в золь-гель синтезе широко используются приемы темплатного синтеза.

Эта технология реализуется путем введения в золи (как правило, вместе с исходными компонентами) структурирующих добавок – наночастиц, неорганических и органических соединений (часто это поверхностно активные вещества), которые способствуют формированию определенных параметров: фазового состава, типа и формы кристаллитов, формы и размера пор и наночастиц, рельефа поверхности покрытий и т. п.

Несмотря на кажущуюся простоту технологических приемов, используемых в золь-гель синтезе, в золях происходят сложные процессы, а образующиеся материалы, как правило, являются наноконпозиционными и имеют сложную фрактальную структуру [11].

Классическими процессами, лежащими в основе золь-гель синтеза, являются процессы гидролиза алкоксидов металлов и кремния, а также кислот, солей металлов и щелочных силикатов. При этом продукты гидролиза очень отличаются по структуре и свойствам, в зависимости от условий проведения реакций гидролитической поликонденсации. Так, при кислотном гидролизе золь на основе алкоксидов металлов и алкокси соединений чаще всего приходится иметь дело с золями, которые называют полимерными (в отличие от партикулярных золь). Согласно классикам, золь-гель синтез Бринкеру и Шереру, в полимерных золях образуются кластеры существенно менее плотные, чем частицы партикулярных золь. Последние можно получать из частиц, которые образуются непосредственно в растворах или, наоборот, осаждаются из газовой фазы и затем диспергируются в жидкости. При этом размер частиц партикулярных золь может быть очень мал (менее 5 нм), что делает различия между этими видами золь весьма условными [11]. Таким образом, схему метода можно представить следующим образом (рисунок 1.3).



Рисунок 1.3 – Схема золь-гель процесса [11]

1.3.2 Синтез гидротермальным методом

Гидротермальный синтез широко используется как простой и мягкий метод получения кристаллических материалов с возможностью контроля размера частиц.

Гидротермальная кристаллизация также протекает в три ступени, типичные для кристаллизации в растворах:

- 1) растворение исходных веществ, возможно с предшествующей или одновременной химической реакцией образования;
- 2) образование зародышей новых фаз (введение затравок);
- 3) рост кристаллов.

Гидротермальный метод выращивания кристаллов, как и все другие методы выращивания из раствора, основан на использовании зависимости равновесной концентрации C_A кристаллизующего вещества в растворе от термодинамических параметров, определяющих состояние системы: давления P , температуры T , концентрации растворителя C_B .

Существенной особенностью гидротермального способа выращивания кристаллов является применение минерализатора В, вводимого в систему А – Н₂О для увеличения растворимости труднорастворимого компонента А. Часто минерализатор называют просто растворителем, хотя, строго говоря, растворителем является раствор минерализатора в воде, т. е. В + Н₂О. Ростовые системы, как правило, минимум трехкомпонентные, типа А – В – Н₂О, где А – соединение, кристаллы которого желательно получить, В – хорошо растворимое соединение, минерализатор [12]. Таким образом, сущность гидротермального метода выращивания 5 кристаллов – создание (за счет высоких температур, давлений, введения минерализатора) условий, позволяющих перевести в растворимое состояние кристаллизующее вещество, обеспечить необходимое пересыщение раствора и кристаллизацию исследуемого соединения. Величиной пересыщения можно управлять, изменяя параметры системы, определяющие растворимость СА исследуемого вещества (температуру, давление, тип и концентрацию минерализатора), а также перепад температур между зоной растворения и зоной роста. Гидротермальный метод позволяет выращивать кристаллы соединений, обладающих высокими температурами

Более ранние работы показали, что при подобном взаимодействии не образуется гидроксид иттрия в чистом виде. В [13] предложена модель слоистой структуры гидроксида иттрия с адсорбированными между слоями противоионами. Таким образом, формируется не гидроксид иттрия, а гидроксонитрат или гидроксохлорид иттрия, в зависимости от того, какой прекурсор был использован. Гидроксид иттрия может включать в свою структуру и другие ионы. Так, например, в процессе синтеза в большом количестве идёт поглощение карбонат-ионов [14].

В работе [15] были синтезированы гидротермальным и ультразвуковым гидротермальным методами гидроксонитрат и оксогидроксонитрат иттрия из нитрата иттрия, приготовленного путём растворения Y₂O₃ в концентрированной азотной кислоте с последующим осаждением NH₄OH до pH=9. В результате было получено соединение примерного состава Y(OH)_{2,53±0,05}(NO₃)_{0,47±0,03}·(0,16±0,03)·H₂O (не считая воды, удаляемой до 100 °С с небольшим содержанием СО₂ в образцах).

В [14] гидротермальным синтезом в течение 24 часов при температуре 140 °С и pH=12,5 были получены нанотрубки гидроксонитрата иттрия.

Изучался также эффект люминесценции, наблюдаемый в результате гидротермального синтеза Y(OH)₃ в течение 24 часов при 170 °С Y(OH)₃ из Y₂O₃ и Eu₂O₃ с растворением в HNO₃ и последующим осаждением NaOH до pH=13 [16].

Было показано [17], что в избытке гидроксид-ионов формируется аморфный Y(OH)₃·xH₂O. В процессе старения при температуре 80°С в течение 9 дней в растворе NaOH > 6 моль/л аморфный Y(OH)₃ трансформируется в гексагональный иттрия гидроксид.

Исследователи в работе [18] обнаружили, что при гидротермальном синтезе гидроксонитрата иттрия получаемая структура в значительной мере зависит от концентрации NaOH, использованного для осаждения.

Вструктура гидроксонитрата, синтезированного таким образом может состоять из фрагментов, представляющих собой сферы, палочки различного размера, соединённые между собой под разными углами и микроленты, которые могут сворачиваться, образуя трубки.

1.4 Термический анализ

Термический анализ – это группа методов, в которых изменение физических и химических свойств регистрируется, как функция температуры или времени, при проведении температурной программы. Температурная

программа может включать нагревание, охлаждение с постоянной скоростью, выдерживание при постоянной температуре (изотерма) и комбинацию этих режимов.

Объектами термического анализа являются как чистые вещества, так и системы различных веществ – металлов, органических и неорганических соединений и материалов и так далее [23].

1.4.1 Термогравиметрия (ТГ)

Термогравиметрия (стандарты: ISO 11358, ASTM E 1131, DIN 51006).

С помощью ТГ измеряются изменения массы (происходящее из-за выделения газов, разложения и взаимодействия с атмосферой) в зависимости от температуры или времени при определенных и контролируемых условиях (скорость нагрева).

Метод ТГ дает информацию:

- Изменение массы
- Реакции разложения
- Анализ состава
- Термическая стабильность
- Коррозия/окисление
- Кинетика реакций
- Определение чистоты

На рисунке 1.4 показаны термограммы оксигидроксидов иттрия, синтезированных при различном освещении.

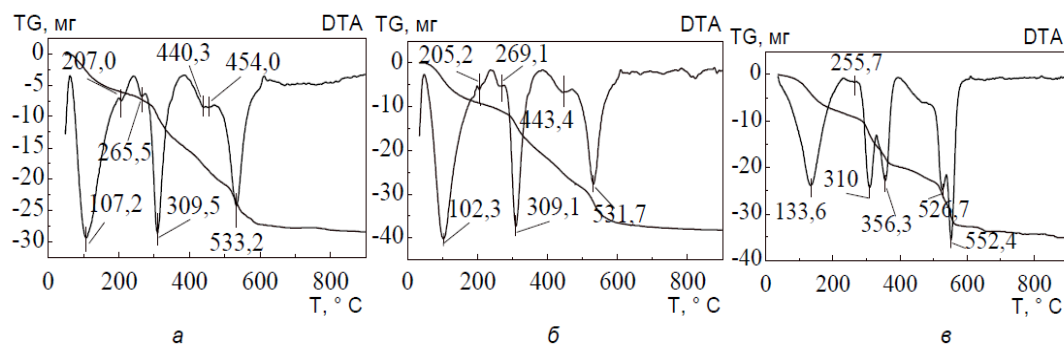


Рисунок 1.4 – Термограммы оксигидроксидов иттрия, синтезированных при различном освещении, а – в темноте, б – при естественном освещении, в – при УФ облучении [24]

1.4.2 Дифференциальный термический анализ (ДТА)

В ДТА используется принцип динамического измерения разницы температур между образцом и эталоном при нагреве/охлаждении.

Прибор определяет эндотермические и экзотермические тепловые потоки при программируемом изменении температуры во времени в контролируемой атмосфере. Эти потоки являются результатом физических или химических изменений образца при нагреве/охлаждении.

Основные области применения ДТА:

- определение чистоты различных материалов (по изменению температуры и теплоты плавления);
- определение точки плавления и кристаллизации материалов;
- определение температурной области кристаллизации стекол.

В результате получаются кривые ДТА представленные на рисунке 1.5.

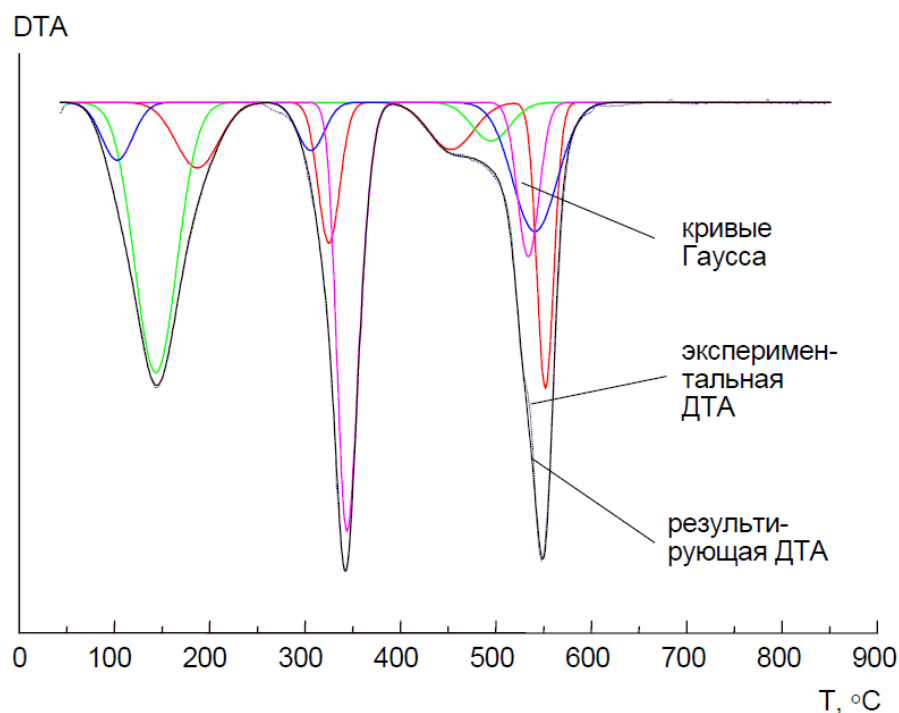


Рисунок 1.5 – Аппроксимация кривой ДТА кривыми Гаусса [25]

1.4.3 Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК)

Дифференциальные сканирующие калориметры (ДСК) измеряют тепловой поток, излучаемый или получаемый эталоном и образцом, как функции температуры и времени в контролируемой атмосфере.

Измеряемые величины – абсолютная температура образца и разница температур, возникающая между образцом и эталоном, пропорциональная разности теплового потока между ними. Это позволяет оценивать количественно тепловые эффекты.

С помощью ДСК можно определить следующие характеристики материалов:

- энтальпии переходов
- определение температуры начала, максимума, перегиба, конца теплового эффекта

- температуры переходов
- удельная теплоемкость
- переходы в жидких кристаллах
- построение фазовых диаграмм
- комплексный анализ переходов стеклования/расстеклования
- степень кристалличности
- структурообразующие реакции
- энтальпия химических реакций
- термостабильность материалов
- устойчивость к окислению
- старение материалов
- чистота кристаллических веществ

В результате получают кривые представленные на рисунке 1.6.

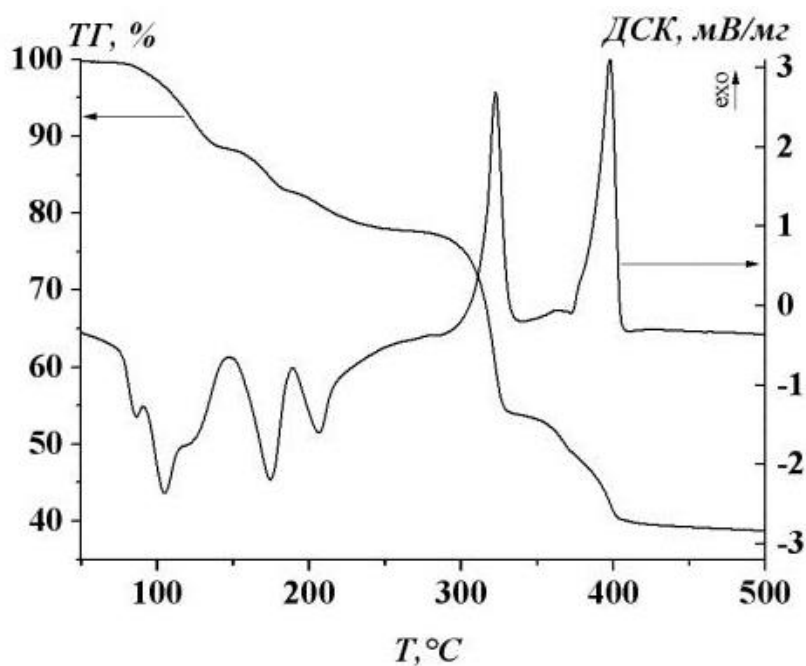


Рисунок 1.6 – Результаты ТГ/ДСК-анализа ацетатонитрата иттрия состава $Y(NO_3)_{1.8}(CH_3COO)_{1.2} \cdot aq$ [26]

1.5 Метод сканирующей электронной микроскопии

Сканирующая электронная микроскопия является одним из наиболее широко используемых для диагностики наноматериалов и наноструктур методом. Предел разрешения сканирующего электронного микроскопа приближается к нескольким нанометрам, а увеличение легко варьируется от ~10 до более 300000. СЭМ не только предоставляет сведения о топографии поверхности, как обычные оптические микроскопы, но и обеспечивает информацией о химическом составе приповерхностной области [27].

Большая разрешающая способность СЭМ при работе в режиме регистрации вторичных электронов служит причиной того, что именно он используется при изучении топографии поверхности (поверхность излома, протравленного шлифа и др.). При формировании изображения в режиме детектирования вторичных электронов возможно появление композиционного контраста. Однако он относительно невелик.

Для регистрации отраженных электронов могут использоваться различные типы детекторов, в том числе и детектор Эверхарта-Торнли, но с некоторым изменением. Это вызвано тем, что отраженные электроны имеют высокую энергию, движутся прямолинейно, не отклоняясь электрическим полем в отличие от вторичных электронов. Поэтому нет необходимости использовать в детекторе высокие напряжения и, следовательно, коллектор. Эффективность сбора отраженных электронов зависит от угла наклона детектора к поверхности генерации электронов и расстояния между ними.

Получение изображения в отраженных электронах вызвано тем, что эмиссия этих электронов зависит от порядкового номера химического элемента. Поэтому, например, на плоской поверхности образца участок материала с более высоким средним порядковым номером атомов отражает большее количество электронов. Он выглядит на экране более светлым относительно других участков образца. Полученный контраст называют композиционным.

Изображение в отраженных электронах позволяет определить количество фаз в материале, наблюдать микроструктуру материала без предварительного травления шлифа и др. Выявление структуры материала становится возможным, поскольку химический состав зерен в многокомпонентных системах отличается от химического состава их границ.

В том случае, когда поверхность образца имеет ярко выраженные неровности, то дополнительно к композиционному возникает топографический контраст. Для разделения композиционного и топографического контрастов применяют два детектора отраженных электронов Эверхарта-Торнли.

Обратно рассеянные электроны – это высоко-энергичные электроны, которые претерпели упругое рассеяние и по существу обладают такой же энергией, как падающие, или первичные, электроны. Вероятность обратного рассеяния увеличивается с атомным номером элемента образца.

Хотя изображения, созданные обратно рассеянными электронами, нельзя использовать для элементного анализа, между областями образца, заметно различающимися по атомному номеру Z , может наблюдаться заметный контраст.

Другой процесс взаимодействия электронов в сканирующей электронной микроскопии заключается в том, что первичный электрон сталкивается с электроном глубокого внутреннего уровня и «выбивает» его из атома образца. Возбужденный атом релаксирует в основное состояние с испусканием либо характеристического рентгеновского излучения, либо оже-электрона, которые используются для химического анализа. Благодаря своим химическим аналитическим возможностям, СЭМ предоставляет не только картину морфологии и микроструктуры массивных и наноструктурированных материалов и устройств, но и детальную информацию об их химическом составе и его распределении.

Теоретический предел разрешающей способности микроскопа определяется длинами волн используемых электронов и числовой апертурой системы.

Разрешающая способность R микроскопа равна:

$$R = \frac{\lambda}{2NA} \quad (1)$$

где λ – длина волны используемых электронов, NA – числовая апертура, которая выгравирована на каждом объективе и конденсорной линзовой системе и является мерой способности объектива фокусировать электроны или мерой светосилы конденсора [27].

На рисунке 1.7 представлены электронно-микроскопические изображения высокого разрешения наночастиц Y_2O_3 .

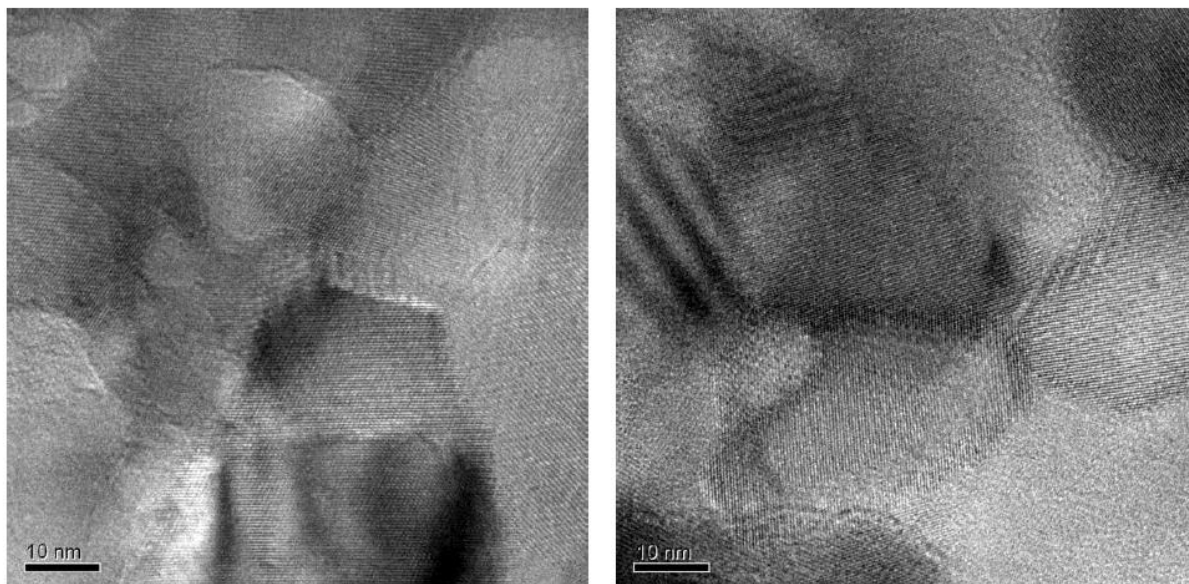


Рисунок 1.7 – Электронно-микроскопические изображения высокого разрешения наночастиц Y_2O_3 [28]

1.6 Определение поверхности

Точное измерение площади поверхности и пористости очень важно для определения эффективности и качества различных твердых материалов, а также для изучения и изменения их свойств.

Система для анализа площади поверхности и пористости твердых материалов ASAP 2020 сочетает многофункциональность и универсальность в одном удобном настольном приборе. Управление осуществляется с помощью компьютера с программным обеспечением в среде WINDOWS, обеспечивая полностью автоматический анализ.

Многозадачное программное обеспечение позволяет управлять процессом анализа, сбором данных, сохранением полученных результатов и выдачей отчетов, не прерывая работы в других программах (текстовых процессорах и т.п.). ASAP 2020 может применяться как в исследовательских лабораториях, так и на производстве, обеспечивая точность и воспроизводимость результатов анализа.

С помощью газообразного азота, как стандартного газа для проведения адсорбционных измерений система ASAP 2020 (базовая модель ASAP 2020N) позволяет получать полные изотермы адсорбции и десорбции, проводить анализ одно- и многоточечной площади поверхности по методу БЭТ (BET), Ленгмюра, распределения мезо- и макропор по размерам (диаметр пор от 20 до 5000 Ангстрем) традиционными методами и с помощью функциональной теории плотности(DFT).

Базовый анализатор ASAP 2020N может быть модернизирован для анализа малой площади поверхности с помощью криптона, для исследований с помощью других газов, для анализа микропор (диаметр пор от 3.5 до 20 Ангстрем) и хемосорбции.

Принцип работы

ASAP 2020 измеряет площадь поверхности и размер пор на основании адсорбции газа (обычно – азота) на поверхности и в порах твердого тела при температуре жидкого азота. Молекулы газа сталкиваются с чистой (дегазированной) поверхностью образца и либо отталкиваются, либо адсорбируются на ней.

Время, за которое молекулы газа адсорбируются на поверхности, зависит от энергетики поверхности, физической и химической природы образца и газа и температуры. В процессе адсорбции концентрация молекул в газе и соответственно давление газа снижаются. Детектор давления регистрирует это изменение и по температуре газа и объему контейнера анализатор определяет число адсорбированных молекул.

Затем автоматически вычисляется площадь поверхности образца, размер пор и распределение мезопор с помощью методов БЭТ(BET) и ВЖН. Для анализа объема, площади поверхности и распределения мезо- и микропор по размерам могут применяться практически все известные на данный момент методы, включая метод теории функционала плотности(NLDFT).

Разнообразие применений

Полностью автоматическая система ASAP 2020 применяется для анализа площади поверхности и пористости разнообразных материалов. Вот только несколько примеров:

- Катализаторы – активная площадь поверхности и структура порового пространства катализаторов непосредственно влияет на скорость химических процессов и выход готового продукта. Ограничение размера пор катализатора позволяет молекулам только определенного размера проникать внутрь катализатора, что определяет его селективность и даст возможность получать только необходимые продукты. Исследования с помощью хемосорбции позволяют оценить эксплуатационные характеристики катализатора во времени, чтобы определить срок его замены или регенерации, его качество, активность и т.п.

- Керамика – информация о площади поверхности и пористости позволяет влиять на процессы производства керамики и, в конечном итоге, получать продукт определенной текстуры, прочности и плотности.

- Фармацевтические препараты – площадь поверхности и пористость играют одну из основных ролей в очистке, производстве, смешивании, таблетировании и упаковке лекарственных препаратов. Срок хранения и скорость растворения (т.е. как быстро препарат будет усваиваться человеком) также в прямую зависят от поверхности и пористости материала.

- Красители – площадь поверхности пигмента или наполнителя влияет на текстуру, цвет, насыщенность, глянец, яркость и адгезию получаемого покрытия.

- Активированные угли – площадь поверхности и пористость должны быть оптимизированы в очень узком диапазоне для использования активированных углей в автомобильной промышленности, в производстве фильтров для очистки воды и т.п.

- Медицинские имплантаты – площадь поверхности и пористость материалов используемых в медицинских имплантатах влияет на адгезию материалов к костным и другим тканям организма.

- Электроника

Производство компактных, миниатюрных конденсаторов требует разработки материалов с контролируемой развитой поверхностью и пористостью.

- Косметика – площадь поверхности позволяет оценивать размер частиц косметических материалов в случае если традиционные методы анализа размеров частиц не дают результатов (например из-за агломерации).

- Нанотрубки – площадь поверхности и микропористость нанотрубок позволяет оценивать емкость получаемого материала для хранения водорода.

- Топливные элементы – необходимо, чтобы электроды топливных элементов имели большую площадь поверхности с контролируемой пористостью для получения оптимальной мощности.

- Авиакосмическая отрасль – площадь поверхности и пористость огнеупорных экранов изолирующих материалов влияют как на их вес, так и на функциональность [29].

Основные достоинства системы ASAP 2020

Две независимых вакуумных системы.

Одна – для анализа образца, другая - для подготовки образца к анализу. Такая конструкция позволяет проводить подготовку образцов одновременно с анализом в отличие от систем с одним вакуумным насосом. Более того, в этом случае исключается возможное загрязнение анализируемых образцов продуктами дегазации.

- Двух портовая система дегазации.

Позволяет проводить полностью автоматизированную дегазацию двух образцов с точно контролируемым температурным режимом. Данные об условиях дегазации включаются в файл образца и в отчет об эксперименте, что позволяет использовать одинаковые условия дегазации для разных образцов, что повышает повторяемость и воспроизводимость результатов эксперимента.

- Система внутренних трубопроводов ASAP 2020 прецизионно изготовлена из монолитного блока из нержавеющей стали. Она имеет оптимальный внутренний объем и хорошие возможности для вакууммирования. Температура системы внутренних трубопроводов точно контролируется. Все это позволяет измерять объемы адсорбируемого газа с высокой точностью. В стандартной системе внутренних трубопроводов используются специальные полимерные прокладки. В сочетании с устойчивостью нержавеющей стали такая система может быть использована для применения как обычных газов – адсорбатов (N, Ar, Kr, CO, CO₂, H₂ и He), так и насыщенных углеводородов. Альтернативно, для использования более агрессивных газов (например, ненасыщенных углеводородов), может быть использована система трубопроводов со специальными прокладочными материалами.

- Сосуды Дьюара в ASAP 2020 вместе с запатентованными изотермическими кожухами гарантируют постоянство температуры вдоль трубки образца и позволяют проводить длительные эксперименты (до 72 часов на одной заправке жидкого азота).

Изотермические кожухи одеваемые на трубку образца обеспечивают равномерное охлаждение в не зависимости от уровня азота в сосуде Дьюара.

- Высококачественная стабильная система датчиков давления исключает возникновение ошибок и погрешностей при определении давления.

- Как альтернатива стандартной, без масляная сухая вакуумная система может применяться для обеспечения вакуума в ASAP 2020.

Это особенно полезно в случае использования масс-спектрометра для анализа выходящих газов.

- Набор параметров каждого анализа сохраняется на диске компьютера и может быть использован в последующих измерениях. Количество сохраняемых файлов с результатами анализов ограничено только объемом твердого диска компьютера.[29]

1.7 Методика определения кислотных центров

Метод аминного титрования, первоначально предложенный Тамеле [30], основан на наблюдениях Джонсона. Метод состоит в титровании суспендированной в бензоле твердой кислоты *n*-бутиламином в присутствии индикатора *p*-диметиламиноазобензола. Желтая основная форма индикатора при адсорбции на кислотных центрах переходит в красную кислотную форму. Таким образом, титр *n*-бутиламина, требуемый для восстановления желтой окраски, является мерой концентрации кислотных центров на поверхности. Поскольку адсорбированные на кислотных центрах молекулы индикатора при этом замещаются титрующим амином, молекулы последнего должны быть более сильным основанием.

Так как *p*-диметиламиноазобензол имеет $pK_a = + 3,3$, все определяемые кислотные центры имеют силу $H_0 \leq + 3,3$. Использование индикаторов с другими значениями pK_a позволяет определить концентрацию кислотных центров различной силы механизм представлен на схеме 1. По этому методу определяется суммарная кислотность (бренстедовская и льюисовская), поскольку с электронной парой индикатора ($-\ddot{N} \equiv$) или аммина ($\equiv N:$) будут реагировать и донор протона, и акцептор электронной пары на поверхности с образованием координационной связи. Процесс показ в схеме 1.

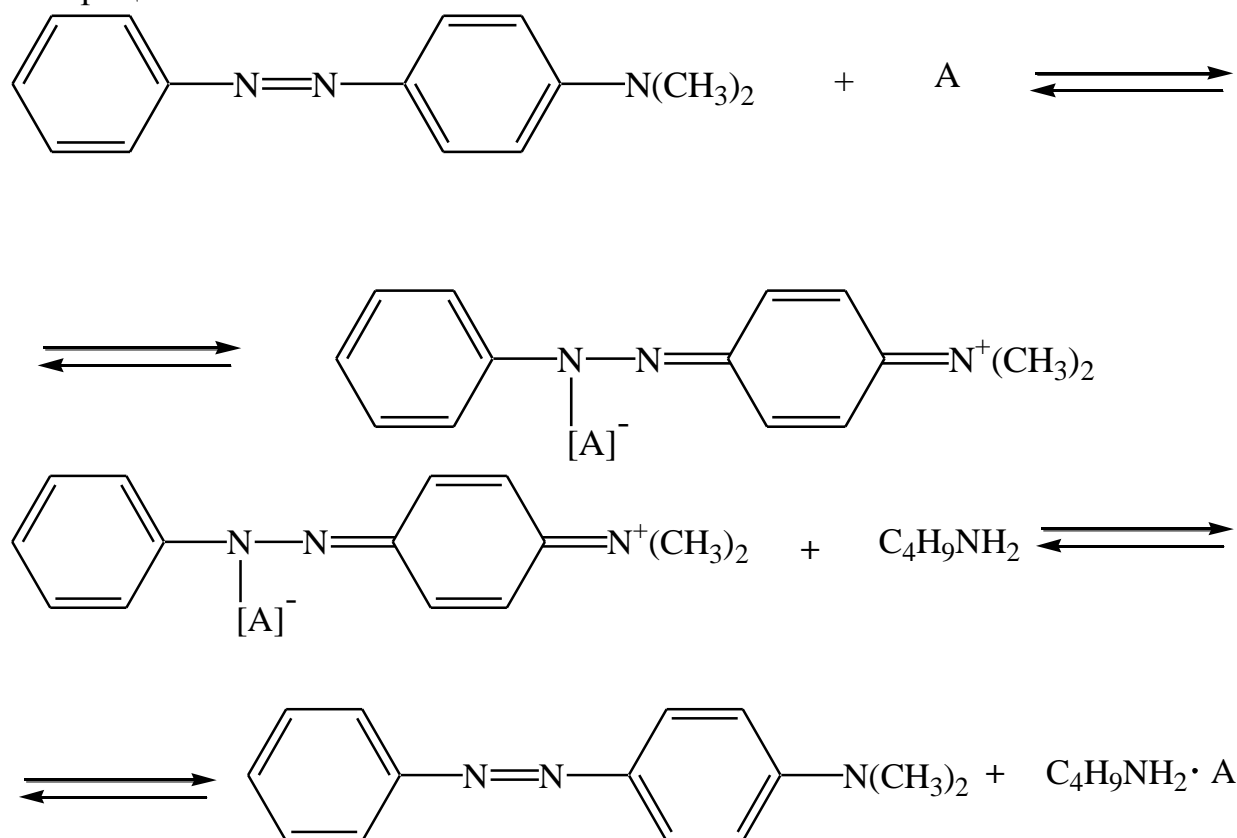


Схема 1 – Аминное титрование

Рассмотрим практический пример определения концентрации кислотных центров.

При титровании 0,5 г порошка сульфата никеля (100 – 200 меш), прокаленного при 300 °С, 0,1 н. *n*-бутиламином с диметиловым желтым в качестве индикатора требуется 0,55 мл титра [31]. Отсюда концентрация кислотных центров равна 0,11 ммоль, или 0,11 мэкв на 1 г. Используя известную величину удельной поверхности (11 м²/г), можно вычислить концентрацию (0,010 ммоль/м²).

Удобство описанного метода определило его интенсивное использование. В качестве растворителей можно использовать также изооктан и четыреххлористый углерод, а для титрования – бензиламин. В этой же работе было показано, что в отличие от сульфата никеля, для которого титрование занимает практически 15 – 30 мин, для алюмосиликатов во избежание адсорбции амина на не кислотных участках поверхности требуется 2 – 3 дня. Поэтому, чтобы удостовериться в отсутствии заметного избытка адсорбированного амина, в конце титрования надо добавить каплю 0,05 н. раствора трихлоруксусной кислоты в бензоле. Однако титрование в течение 2 – 3 дней неудобно. Бенези [32] изменил технику титрования: индикатор можно прибавить к суспензии катализатора в *n*-бутиламине после установления равновесия и определить конечную точку титрования серией последовательных опытов.

Эта методика имеет ряд преимуществ:

- 1) конечную точку титрования каждого катализатора можно найти даже с 10 индикаторами, затратив лишь ненамного больше усилий, чем на один индикатор;
- 2) равновесие *n*-бутиламина и катализатора может быть достигнуто в отсутствие следов воды, что трудно осуществить в процессе титрования;
- 3) равновесие при добавлении индикатора устанавливается быстрее, чем при добавлении амина, так как в последнем случае должно произойти замещение на поверхности сильно адсорбированных молекул индикатора.[31].

1.8 Методика каталитического разложения метилового оранжевого

Маточный раствор 3.27 мг/л МО был подготовлен путем растворения требуемого количества в деионизированной воде. Реакционные системы устанавливали путем добавления 0,1 г катализатора на 100 мл МО известной концентрации в водных средах при комнатной температуре. Для экспериментов по облучению использовали колбу ругех Erlenmeyer. В колбе имеется отверстие для циркуляции воздуха и выпускное отверстие для сбора из аликвот. Перед облучением раствор перемешивали магнитной мешалкой в темноте в течении 30 мин, необходимых для достижения равновесия адсорбции/десорбции. Был использован Cole-Palmer перистальтический насос для обеспечения аэрированного раствора. Колба находилась в лаборатории, построена ‘короб для облучения’. Ящик был оснащен восемью лампами черного света (Филипс ТЛ 15Вт/5BLB), которые обеспечивают свет длиной волны 320 – 440 нм. [33]. Светильники были расположены так, чтобы окружить колбу с двух сторон. Освещение было размещено на одном конце короба, чтобы исключить влияние нагрева ламп.

Падающий поток фотонов всех ламп был измерен как $4.7 \cdot 10^{15}$ фотонов/с используя актинометрии феррооксалата калия.

Все эксперименты были проведенные в режиме непрерывной циркуляции, аликвоты (около 5 мл) извлекали из колбы через определенные промежутки времени и анализировали после фильтрации через фильтр миллипор (0,45 мкм).

Характерная интенсивность поглощения МО при 464 нм была измерена с помощью спектофотометра Shimadzu UV-Vis (1600) для контроля изменения концентрации МО в течение фотокаталитического обесцвечивания. Все эксперименты проводились при комнатной температуре и при естественном рН раствора МО (рН 5.85), за исключением контроля влияния рН. Процентное отношение скорости обесцвечивания МО рассчитывали по следующему уравнению:

$$\text{Обесцвечивание \%} = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100$$

где C_0 – начальная концентрация МО и C концентрация МО после ‘ t ’ минут УФ-облучения.

Для оценки квантовой эффективности (F), то решение МО (3.27 мг / л 1) при естественном рН облучался с 0,1 г 40 % TiO_2 –З СМ-5, или на 0,28 % м – 40 % TiO_2 – ЗСМ-5 на 120 мин. Результаты обесцвечивания, F были рассчитаны следующим образом [33]:

$$F = \frac{\text{скорость МО обесцвечивания}}{\text{скорость поглощения фотона}}$$

1.9 Метод ультрафиолетовой спектроскопии

Ультрафиолетовая (электронная) спектроскопия — раздел оптической спектроскопии, который включает получение, исследование и применение спектров испускания, поглощения и отражения в ультрафиолетовой области.

Современный спектрофотометр состоит из следующих частей рисунок 1.8:

1. Источник излучения.
2. Монохроматор.
3. Фотометр.
4. Кюветное отделение.
5. Приёмник

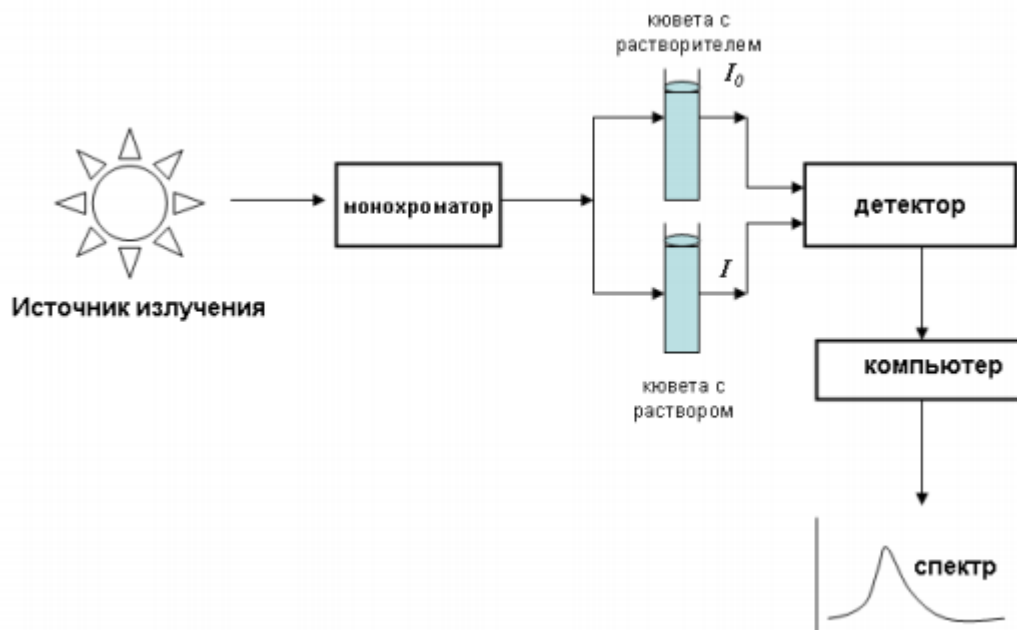


Рисунок 1.8 – Принципиальная схема оптического спектрофотометра [34]

Источником излучения обычно служит водородная (дейтериевая) лампа в УФ-области и лампа накаливания с вольфрамовой нитью в видимой области (в качестве источников используются также вольфрам-галогеновые лампы, импульсные источники и др.). В спектрофотометре Shimadzu UV3600 используются дейтериевая и галогеновая лампы. Чтобы сфокусировать свет на входную щель монохроматора, используют поворачивающееся зеркало.

Монохроматор – устройство, необходимое для выделения света с нужной длиной волны (обычно призма или дифракционная решётка). Материал призмы должен быть различным для отдельных областей спектра: CaF_2 или LiF для области вакуумного УФ, кварц для ближней и средней УФ области и стекло для видимой области.

С помощью фотометра монохроматический свет делится на два одинаковых пучка, один из которых направляется на кювету с раствором вещества, а другой – на кювету сравнения (обычно чистый растворитель).

Кювета изготавливается из прозрачного в исследуемой области материала. Чаще используется кварцевая кювета.

В качестве приёмников излучения используются вакуумные фотоэлементы и фотоэлектронные умножители (ФЭУ), а также твердотельные фотоэлементы и пластинки.

Компьютер используется для автоматизации эксперимента и обработки результатов измерений.

При достаточно большом шаге хирального смектика в оптических характеристиках жидких кристаллов также наблюдаются своеобразные периодические проявления во времени.

В частности, на зависимостях оптической плотности гелей от длины волны падающего света, снятых с некоторым интервалом, появляются или исчезают рисунок 1.9 достаточно широкие области с низкой оптической плотностью, то есть образцы, помещённые в воду, становятся оптически прозрачными в определенном интервале длин волн [34].

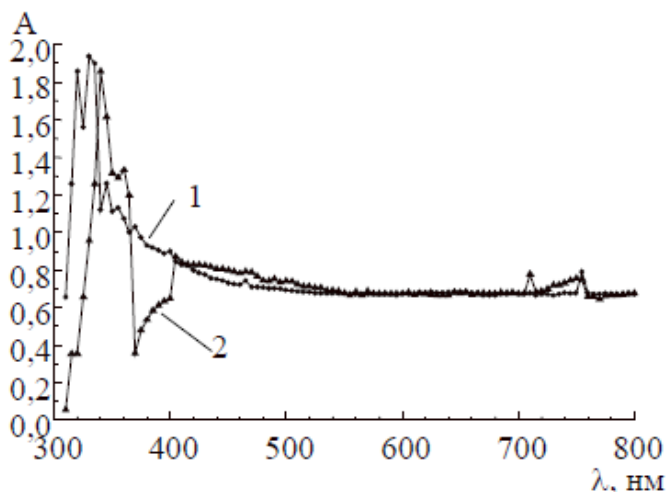


Рисунок 1.9 – Появление и исчезновение «окон прозрачности» оксигидроксида иттрия [35]

1.10 Метод инфракрасной спектроскопии

Инфракрасная (ИК) спектроскопия один из неразрушающих аналитических методов исследования различных материалов. Этот метод используется в физике твердого тела, физической химии, органической и неорганической химии, биохимии и др. Метод инфракрасной спектроскопии дает возможность получить сведения об относительных положениях молекул в течение очень коротких промежутков времени, а также оценить характер связи между ними, что является принципиально важным при изучении структурно-информационных свойств различных веществ.

Инфракрасная спектроскопия (ИК спектроскопия), раздел молекулярной оптической спектроскопии, изучающий спектры поглощения и отражения электромагнитного излучения в инфракрасной области, т.е. в диапазоне длин волн от 10^{-6} до 10^{-3} м. В координатах интенсивность поглощенного излучения – длина волны (волновое число) инфракрасный спектр представляет собой сложную кривую с большим числом максимумов и минимумов.

Полосы поглощения появляются в результате переходов между колебательными уровнями основного электронного состояния изучаемой системы. Спектральные характеристики (положения максимумов полос, их полуширина интенсивность) индивидуальной молекулы зависят от масс составляющих ее атомов, геометрии строения, особенностей межатомных сил, распределения заряда и др. Поэтому инфракрасные спектры отличаются большой индивидуальностью, что и определяет их ценность при идентификации и изучения строения соединений.

Количественная связь между интенсивностью прошедшего через вещество излучения, интенсивностью падающего излучения и величинами, характеризующими поглощающее вещество, основана на законе Бугера-Ламберта-Бера, т. е. на зависимости интенсивности полос поглощения от концентрации вещества в пробе. При этом о количестве вещества судят не по отдельным полосам поглощения, а по спектральным кривым в целом в широком диапазоне длин волн. Если число компонентов невелико (4-5), то удается математически выделить их спектры даже при значительном перекрывании последних. Погрешность количественного анализа, как правило, составляет доли процента.

Метод ИК-спектроскопии основан на том, что при облучении вещества немонахроматическим инфракрасным излучением происходит возбуждение колебательных и электронных степеней свободы – из-за этого происходит поглощение падающего излучения на частотах, соответствующих разнице энергий колебательных и электронных уровней. В спектре пропускания либо отражения облучаемого образца появляются особенности, позволяющие судить о характерных частотах колебаний молекул, кристалла и их электронных свойствах. Спектральные характеристики (положения максимумов полос, их полуширина, интенсивность) зависят от масс составляющих вещество атомов, геометрического строения, особенностей межатомных сил, распределения заряда и др. [36].

На рисунке 1.10 представлен ИК-спектр оксида иттрия.

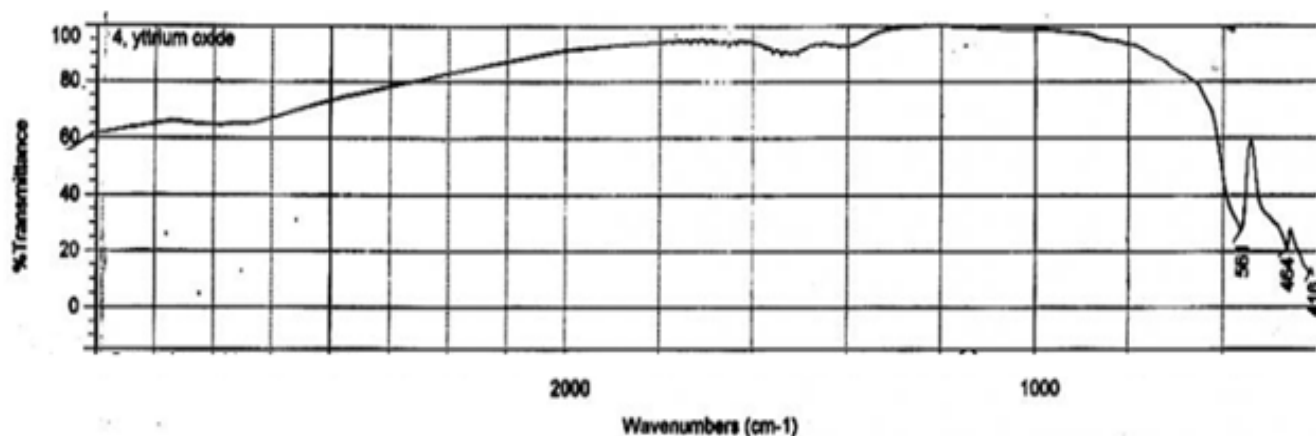


Рисунок 1.10 – ИК спектр оксида иттрия [37]

1.11 Анализ морфологии оксихлоридов иттрия методом электронной микроскопии

Электронная микроскопия – метод, позволяющий определять размер, форму и строение полученных образцов. Сканирующая электронная микроскопия позволяет получать изображения объектов в результате регистрации потока вторичных электронов [38].

На рисунках 1.11, 1.12, 1.13 представлены микрофотографии оксихлорида иттрия при одинаковом времени синтеза и гидролитическом агенте, но при разном рН. Зависимость изменений представлена в таблице 3.2 и в описании микрофотографий.

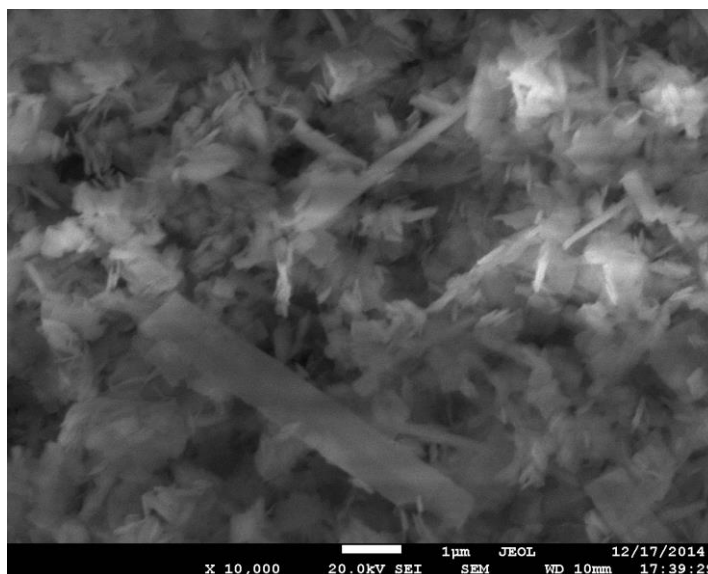


Рисунок 1.11 – Микрофотография образца с увеличением 10000, полученного из хлорида иттрия при рН 9,0, гидролитический агент: NH_4OH , время синтеза: 24 ч [38]

На микрофотографии видно, что образцы, полученные при $\text{pH} < \text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ состоят из пластинчатых частиц, отделенных друг от друга. Толщина около 0,02 мкм, размер 0,5–1 мкм.

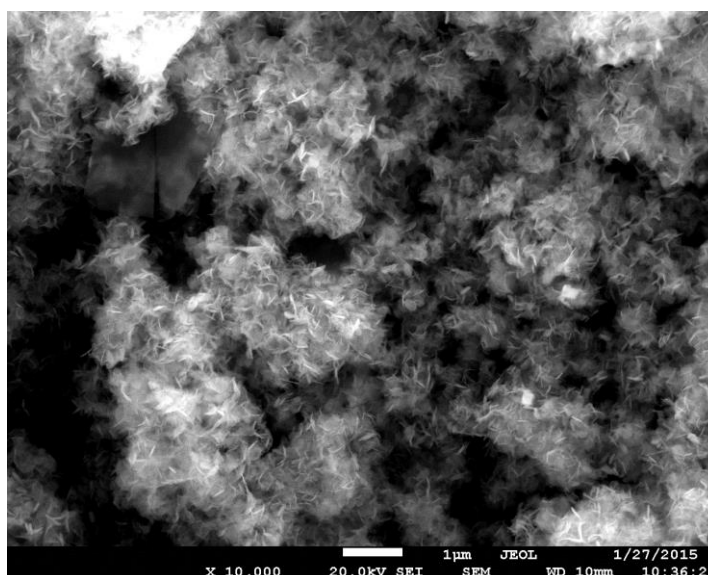


Рисунок 1.12 – Микрофотография образца с увеличением 10000, полученного из хлорида иттрия при рН 9,5, гидролитический агент: NH_4OH , время синтеза: 24 ч [38]

На микрофотографии видно, что образцы, полученные при $pH > pH_{\text{ТНЗ}}$ состоят их хлопьеобразных фрагментов. Фаза образца состоит из чешуек и пластин.

Средний диаметр чешуек примерно 0,13 мкм, толщина около 0,1 мкм, размер 65 нм. Длина пластин более 7 мкм, толщина не больше 0,2 мкм.

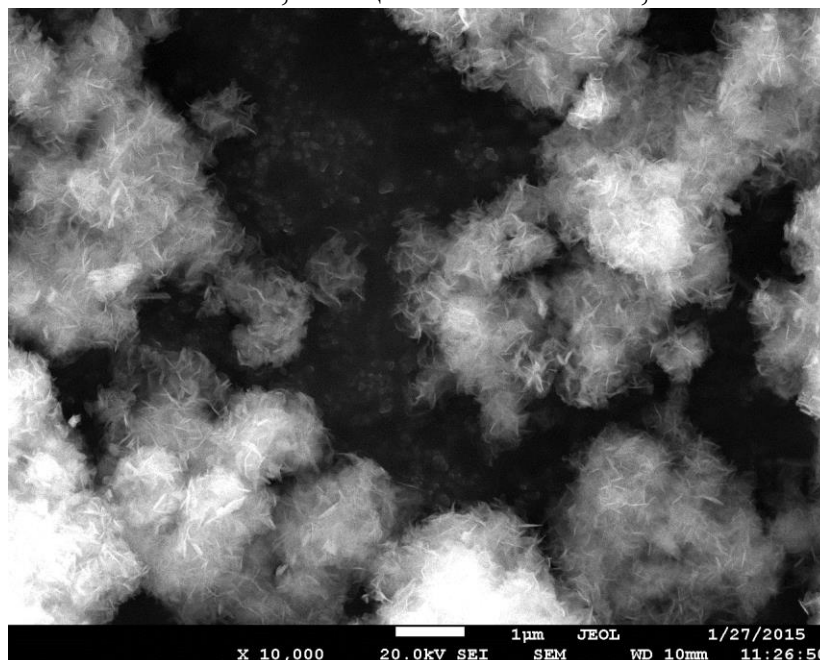


Рисунок 1.13 – Микрофотография образца с увеличением 10000, полученного из хлорида иттрия при $pH 10,0$, гидролитический агент: $NH_3 \cdot H_2O$, время синтеза: 24 ч [38]

На микрофотографии видно, что образцы, полученные при $pH > pH_{\text{ТНЗ}}$ состоят их хлопьеобразных фрагментов. Фаза образца состоит из чешуек, отделенных друг от друга. Толщина 1 нм, размер 20 нм.

В таблице 1.1 представлен элементный состав образцов.

Таблица 1.1 – Элементный состав образцов

№ образца	Гидролитический агент	pH	Время, ч	Состав, атомные %		Y : Cl
				Y	Cl	
Cl2	$NH_3 \cdot H_2O$	9,0	24	12,9	5,8	1 : 0,449
Cl6	$NH_3 \cdot H_2O$	9,5	24	19,6	8,2	1 : 0,419
Cl7	$NH_3 \cdot H_2O$	10,0	24	23,0	9,1	1 : 0,395

Представленный в таблице элементный состав показывает, что с увеличением pH синтеза содержание хлора в образцах уменьшается.

Состав «хлоридных» образцов характеризуется неоднородностью. На СЭМ-изображениях видно, что образцы, полученные при $pH < pH_{\text{ТНЗ}}$ состоят из пластинчатых частиц отделенных друг от друга. Это связано с положительным зарядом поверхности частиц, который они имеют до $pH_{\text{ТНЗ}}$. Толщина пластин около 20 нм [38].

При рН маточного раствора близком к $pH_{\text{ТНЗ}}$, поверхность становится не заряжена и начинает протекать агрегация частиц. После повышения рН маточного раствора выше $pH_{\text{ТНЗ}}$ поверхность частиц приобретает отрицательный заряд, но как видно из микрофотографий, к деградации это не приводит. Анализ СЭМ-изображений показывает, что с ростом рН синтеза агрегация частиц увеличивается [38].

Электронная микроскопия – метод, позволяющий определять размер, форму и строение полученных образцов. Сканирующая электронная микроскопия позволяет получать изображения объектов в результате регистрации потока вторичных электронов [39].

На рисунках 1.14 – 1.16 представлены характерные микрофотографии оксихлорида иттрия при разных условиях синтеза. На первых трех рисунках изображены образцы, синтезированные при одинаковом рН синтеза и гидролитическом агенте, но при разном времени. Зависимость изменений представлена в таблицах и в описании микрофотографий ниже.

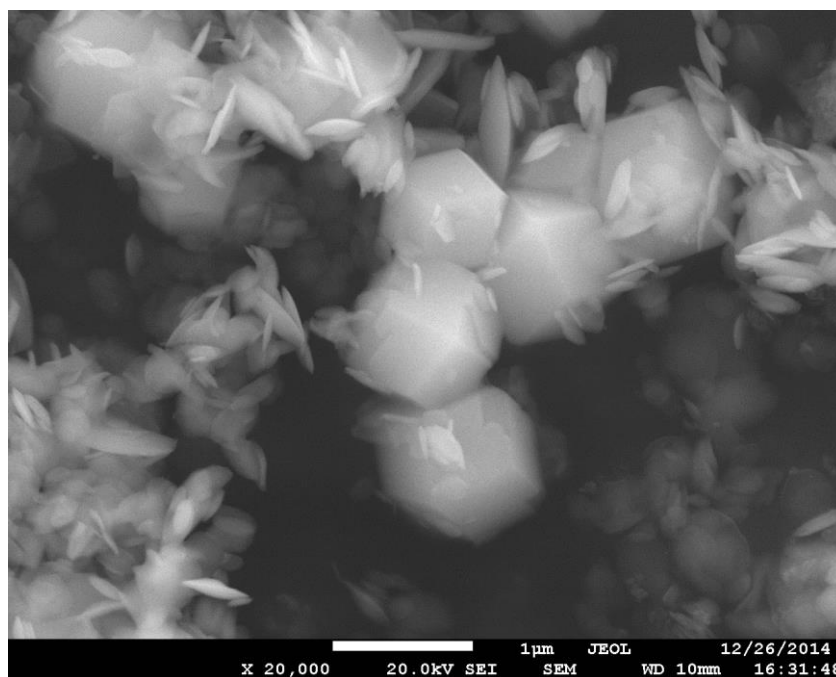


Рисунок 1.14 – Микрофотография образца с увеличением 20000, полученного из хлорида иттрия при рН 7,0, гидролитический агент: NaOH, время синтеза: 24 ч [39]

На микрофотографии видно, что образцы, полученные при $pH < pH_{\text{ТНЗ}}$ состоят из пластинчатых частиц, отделенных друг от друга. В данном случае фрагменты представлены чешуйчатой и октаэдрической формой. Диаметр чешуек варьируется от 0,2 до 1 мкм, толщина 3 – 5 нм, размер порядка 1 нм. Размер октаэдров примерно 900 нм [39].

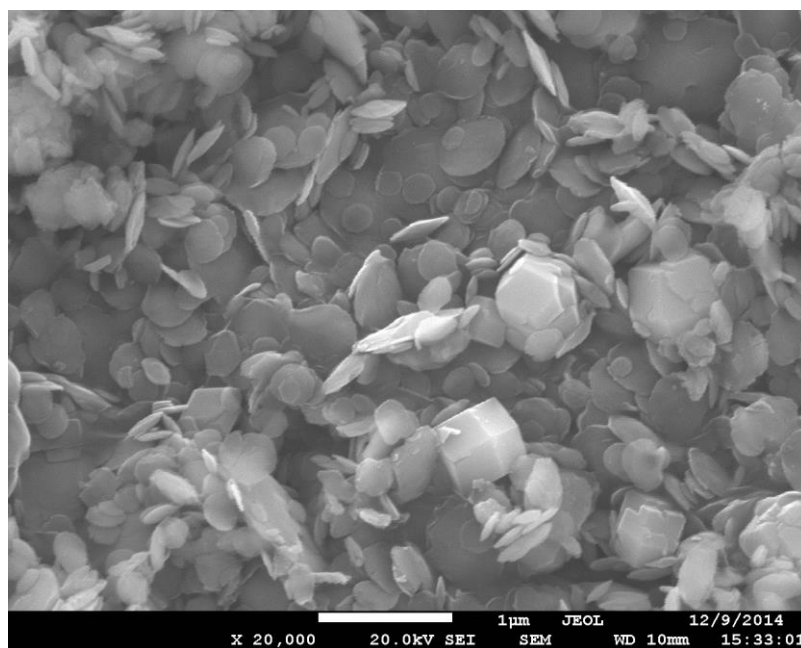


Рисунок 1.15 – Микрофотография образца с увеличением 20000, полученного из хлорида иттрия при рН 7,0, гидролитический агент: NaOH, время синтеза: 72 ч [39]

На микрофотографии видно, что структура образца представлена октаэдрической и чешуйчатой формой. Диаметр чешуек составляет около 0,5 мкм, толщина 5 – 7 нм. Размер октаэдров примерно 650 нм.

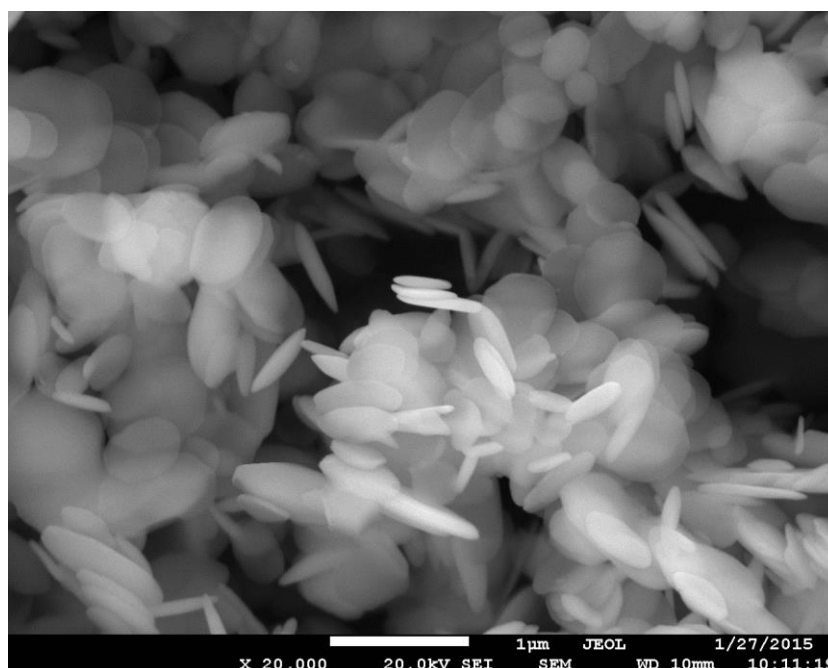


Рисунок 1.16 – Микрофотография образца с увеличением 20000, полученного из хлорида иттрия при рН 7,0, гидролитический агент: NaOH, время синтеза: 120 ч [39]

На микрофотографии видно, что образцы, полученные при $pH < pH_{\text{тнз}}$ состоят из пластинчатых частиц, отделенных друг от друга. Структура образца представлена чешуйчатыми фрагментами. Толщина чешуек 0,5 – 1 нм, диаметр 500 нм.

В таблице 1.2 представлен элементный состав образцов представленных выше. По табличным данным можно проследить зависимость изменений элементного состава от времени. Соотношение хлора взято не на 100 % состав образца, а только по отношению к иттрию.

Таблица 1.2 – Элементный состав образцов [39]

№ образца	Гидролитический агент	pH	Время, ч	Состав, атомные %		Y : Cl
				Y	Cl	
ClpH7	NaOH	7,0	24	7,6	2,8	1 : 0,367
Cl3	NaOH	7,0	72	12,1	5,2	1 : 0,428
Cl5	NaOH	7,0	120	19,8	8,6	1 : 0,434

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

Состав «хлоридных» образцов характеризуется неоднородностью. При времени синтеза 24 и 72 ч отмечено наличие двух фаз. Особенно это заметно при 24 ч, где фаза, состоящая из шаров, имеет соотношение хлора и иттрия в составе 1:2,8, а пластинчатая фаза содержит больше хлора (примерно 1:2,6). При 72 ч фаза состоящая из шаров, имеет соотношение хлора и иттрия в составе 1:2,9, а нанодисковая 1:2. При времени синтеза 120 ч заметно наличие одной фазы, состоящей из чешуек, имеет соотношение иттрия и хлора 1:2.

С увлечением времени синтеза фрагменты имеют характерный хлопьеобразный вид и заметно не столько изменение диаметра хлопьев, сколько их толщины примерно от 3 – 5 нм при 24 часах до размеров порядка 1 нм при 120 ч [39].

1.12 Исследования образцов с помощью метода порошковой рентгеновской дифракции.

На рисунке 1.17 изображена дифрактограмма образца оксихлорида иттрия, полученного гидротермальным методом. Время синтеза составляет 24 часа, гидролитический агент $NH_3 \cdot H_2O$, pH 9,0.

Наиболее интенсивный рефлекс в области 10 градусов 2θ говорит о большом межплоскостном расстоянии характерном для слоистых материалов [13]. Можно предположить, что хлоридный образец имеет плоскостное строение.

Интенсивность, отн. ед.

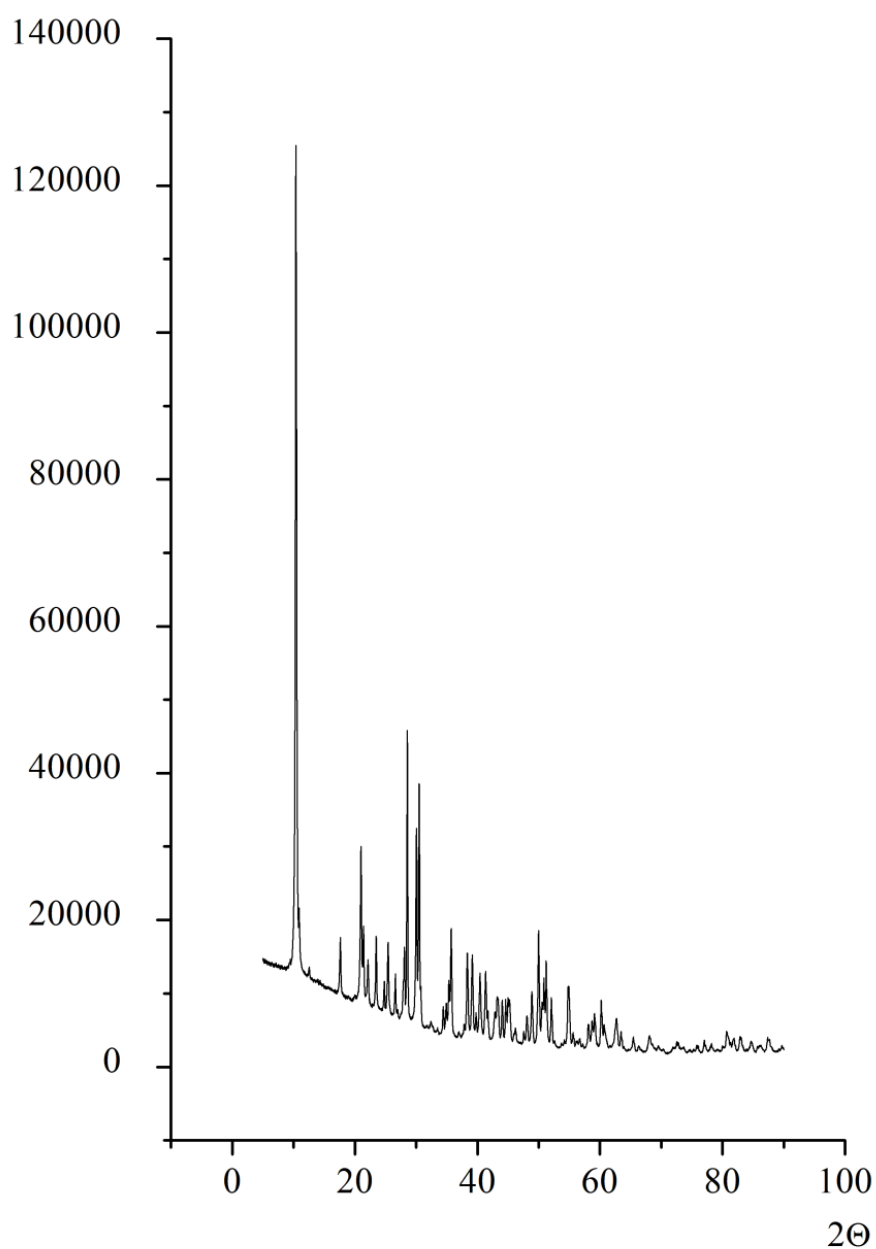


Рисунок 1.17 – Дифрактограмма образца оксихлорида иттрия, синтезированного из хлорида иттрия [39]

На рисунке 1.18 изображена дифрактограмма образца оксихлорида иттрия, полученного гидротермальным методом. Время синтеза составляет 24 часа, гидролитический агент $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, pH 9,5.

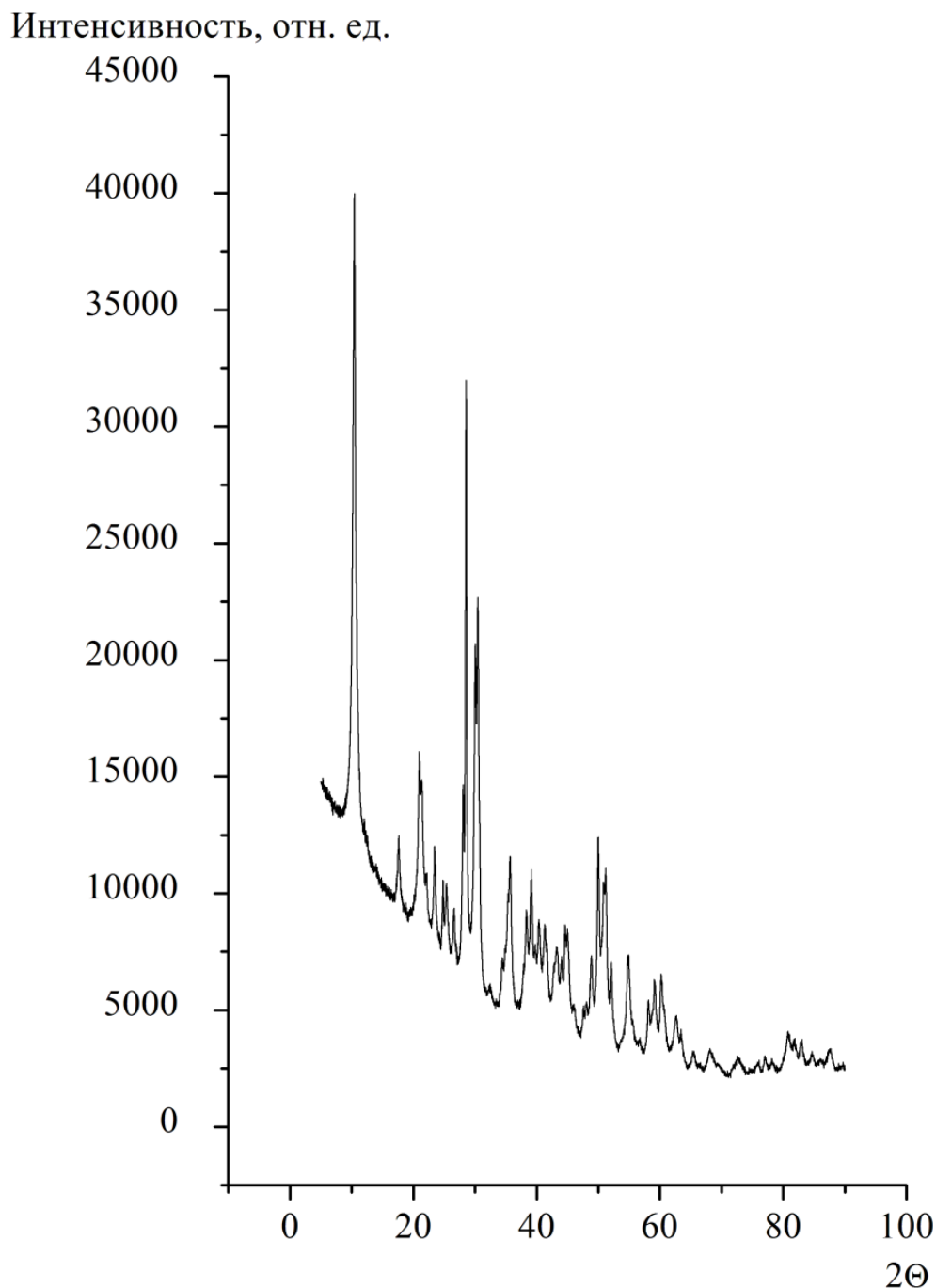


Рисунок 1.18 – Дифрактограмма оксихлорида иттрия, синтезированного из хлорида иттрия [39]

Наиболее интенсивный рефлекс в области 10 градусов 2θ говорит о большом межплоскостном расстоянии характерном для слоистых материалов [13]. Можно предположить, что хлоридный образец имеет плоскостное строение.

На рисунке 1.19 изображена дифрактограмма образца оксихлорида иттрия, полученного гидротермальным методом. Время синтеза составляет 24 часа, гидролитический агент $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, pH 10,0.

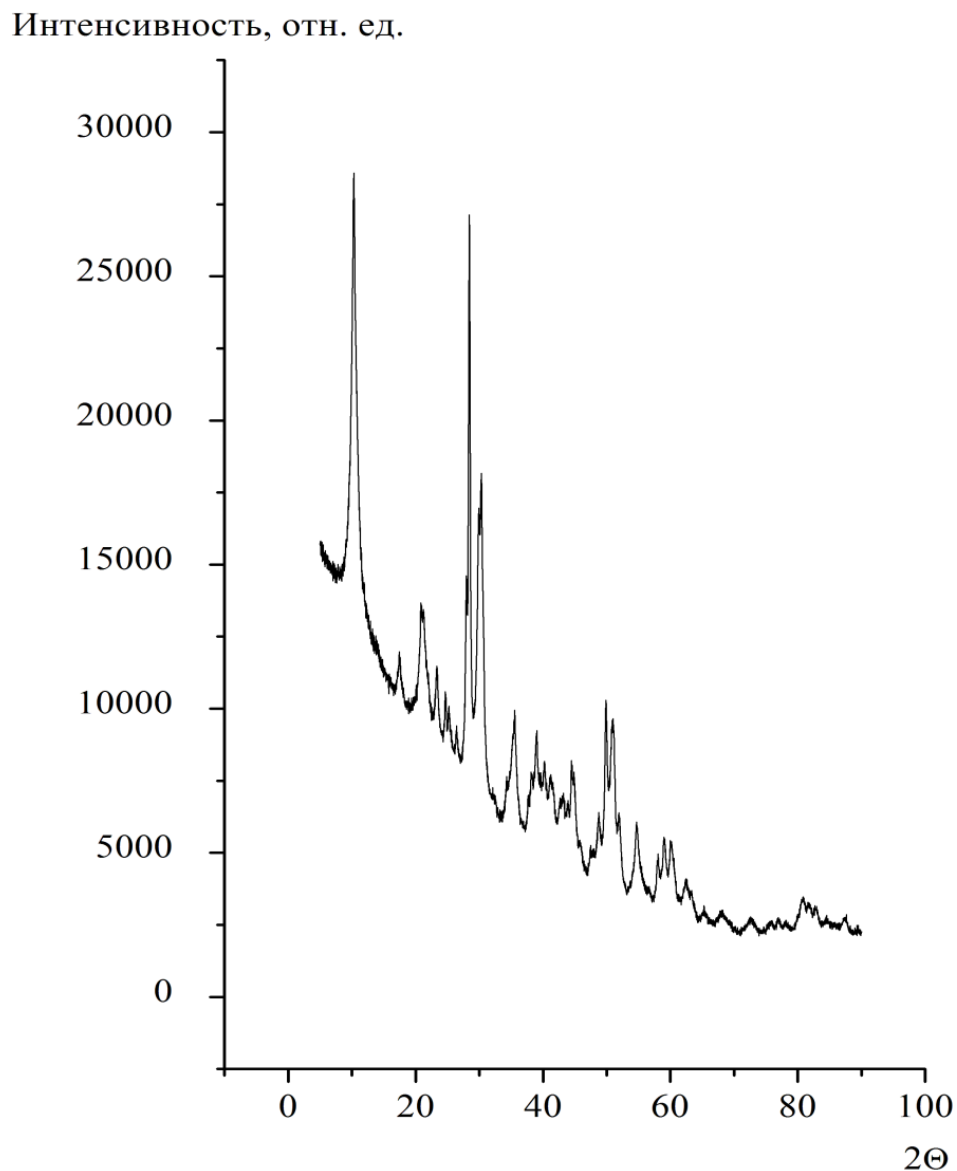


Рисунок 1.19 – Дифрактограмма оксихлорида иттрия, синтезированного из хлорида иттрия [39]

На рисунке 1.19 показана дифрактограмма образца, синтезированного из хлорида иттрия гидротермальным методом. Наиболее интенсивный рефлекс в области 10 градусов 2θ говорит о большом межплоскостном расстоянии характерном для слоистых материалов [13]. Можно предположить, что хлоридный образец имеет плоскостное строение.

Анализ дифрактограмм показывает, что «хлоридный» образец в основном представляет собой кристаллическую фазу. С увеличением pH синтеза наблюдается снижение интенсивности, а наиболее интенсивные рефлексы в области 10 градусов 2θ на трех дифрактограммах не изменяется. При pH ниже $pH_{\text{тнз}}$ значение интенсивности пиков около 128000, а при pH ниже $pH_{\text{тнз}}$ около 29000 [39].

2 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Оксихлориды иттрия, синтезированные при разных рН, времени синтеза и гидролитическом агенте, были исследованы различными физико-химическими методами.

2.1 Анализ морфологии оксихлоридов иттрия методом электронной микроскопии

На рисунках 2.1, 2.2, 2.3 представлены микрофотографии оксихлоридов иттрия, синтезированных гидротермальным методом, при различных условиях синтеза.

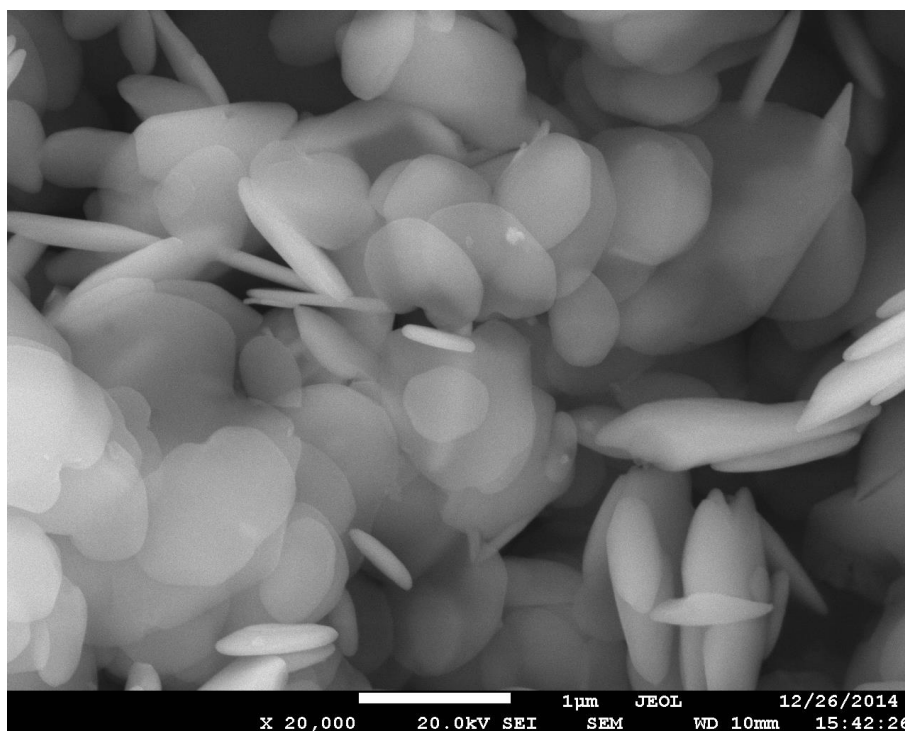


Рисунок 2.1 – Микрофотография оксихлорида иттрия с увеличением 20000, синтезированного из хлорида иттрия при рН 8, времени синтеза 24 часа, гидролитическом агенте NaOH

На микрофотографии видно, что образцы, полученные при $\text{pH} < \text{pH}_{\text{тнз}}$ состоят из пластинчатых частиц, отделенных друг от друга. В данном случае фрагменты представлены чешуйчатой и октаэдрической формой. Средний диаметр чешуек около 420 нм, толщина не превышает 1 нм. Размер октаэдров примерно 700 нм.

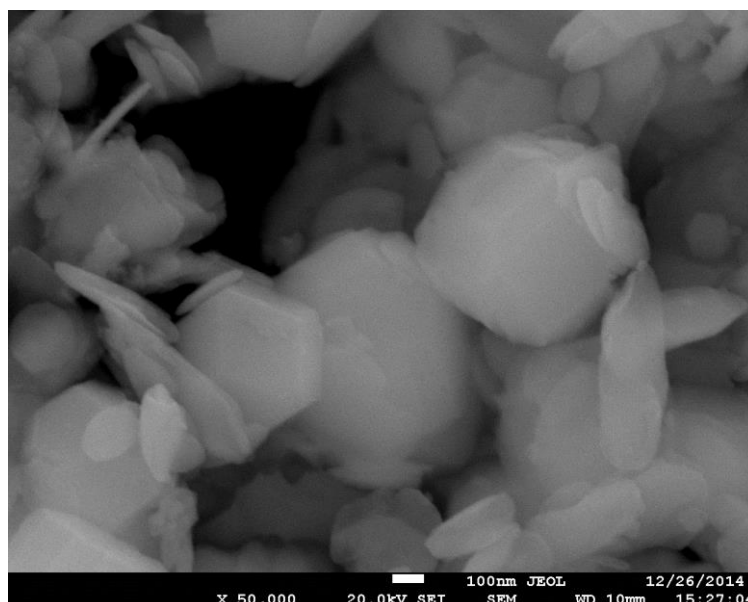


Рисунок 2.2 – Микрофотография оксихлорида иттрия с увеличением 50000, синтезированного из хлорида иттрия при pH 7, времени синтеза 120 часа, гидролитическом агенте $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

На микрофотографии видно, что образцы, полученные при $\text{pH} < \text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ состоят из пластинчатых частиц, отделенных друг от друга. В данном случае фрагменты представлены чешуйчатой и октаэдрической формой. Средний диаметр чешуек около 600 нм, толщина не превышает 3 нм. Размер октаэдров примерно 700 нм.

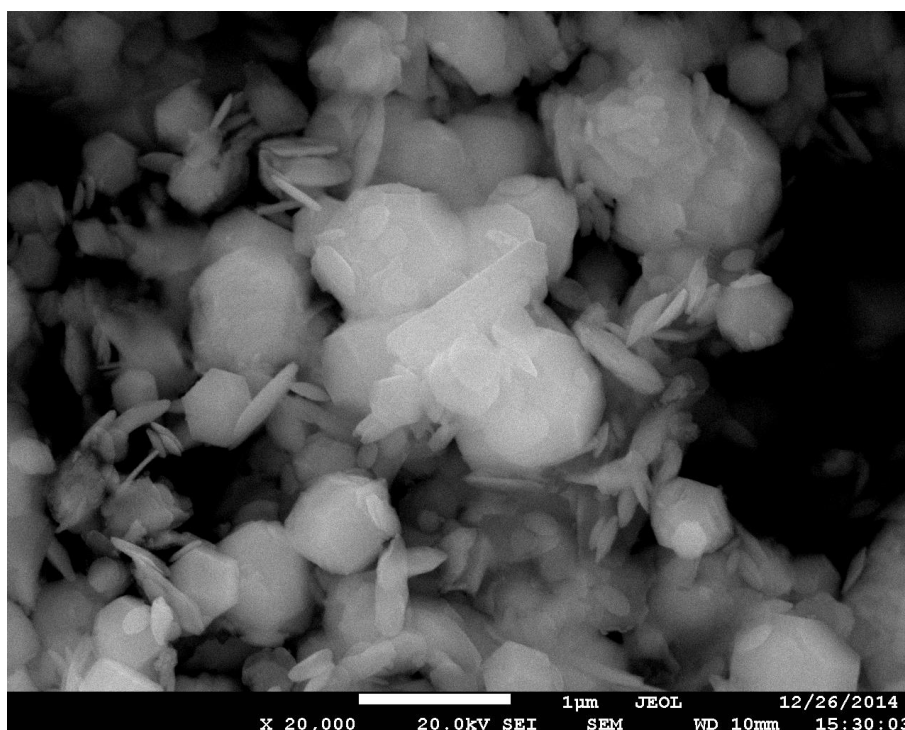


Рисунок 2.3 – Микрофотография оксихлорида иттрия с увеличением 20000, синтезированного из хлорида иттрия при pH 7, времени синтеза 120 часа, гидролитическом агенте $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

На микрофотографии видно, что образцы, полученные при $pH < pH_{\text{ТНЗ}}$ состоят из пластинчатых частиц, отделенных друг от друга. Наблюдается наличие двух фаз, где фаза, состоящая из чешуек, имеет средний диаметр 500 нм, толщину 90 нм, а диаметр фазы, состоящей из шаров примерно 700 нм.

В таблице 2.1 представлен элементный состав образцов, синтезированных при разных условиях.

Таблица 2.1 – Элементный состав образцов

№ образца	Гидролитический агент	pH	Время, ч	Состав, атомные %		Y : Cl
				Y	Cl	
Cl1	NaOH	8,0	24	7,24	3,50	1 : 0,483
Cl4	NH ₃ ·H ₂ O	7,0	120	15,74	5,69	1 : 0,436
ClpH8	NaOH	8,0	24	7,24	3,51	1 : 0,483

Состав «хлоридных» образцов характеризуется неоднородностью. Образцы, полученные при $pH < pH_{\text{ТНЗ}}$ состоят из пластинчатых частиц отделенных друг от друга. Это связано с положительным зарядом поверхности частиц, который они имеют до $pH_{\text{ТНЗ}}$. Толщина пластин варьируется от 1 до 90 нм [2].

2.2 Анализ термолитических характеристик

Дифференциальный термический анализ (ДТА) основан на регистрации разности температур исследуемого вещества и инертного образца сравнения при их одновременном нагревании или охлаждении. При изменении температуры в образце могут протекать процессы с изменением энтальпии, как например, плавление, перестройка кристаллической структуры, испарение, реакции дегидротации, диссоциации или разложения, окисление или восстановление. Такие превращения сопровождаются поглощением или выделением тепла, благодаря чему температура образца и эталона начинают различаться. Этим методом удается зафиксировать даже малые изменения температуры образца, благодаря конструкции прибора, а именно тому, что регистрирующие термопары от образца и эталона соединены навстречу друг другу. Повышенная чувствительность дифференциального метода позволяет исследовать образцы малого веса (до нескольких мг) [40].

Площадь пика кривой ДТА пропорциональна изменению энтальпии при различных процессах в образце и его массе. Таким образом, ДТА может использоваться как полуколичественный или количественный метод определения теплоты реакции или другого процесса в образце.

В случае исследования сорбционных материалов основной задачей термического анализа является определение связанной воды, являющейся лигандами, участвующими в процессе комплексообразования с катионами металлов из водных растворов [40].

Термогравиметрия позволяет регистрировать изменение массы образца в зависимости от температуры. Получаемая зависимость позволяет судить о термоустойчивости и составе вещества в начальном состоянии, на промежуточных стадиях процесса и о составе остатка. Метод эффективен при условии, что образец выделяет летучие вещества в результате физических или химических процессов в нем. В конструкцию приборов термогравиметрии входят термовесы, с помощью которых непрерывно измеряется масса образца, при этом образец нагревается или охлаждается в зависимости от поставленной задачи [40].

На рисунке 2.4 представлены термограммы оксихлорида иттрия, синтезированного гидротермальным методом из хлорида иттрия. Образец получен с использованием гидролитического агента $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, времени синтеза 24 часа и рН синтеза 9,0.

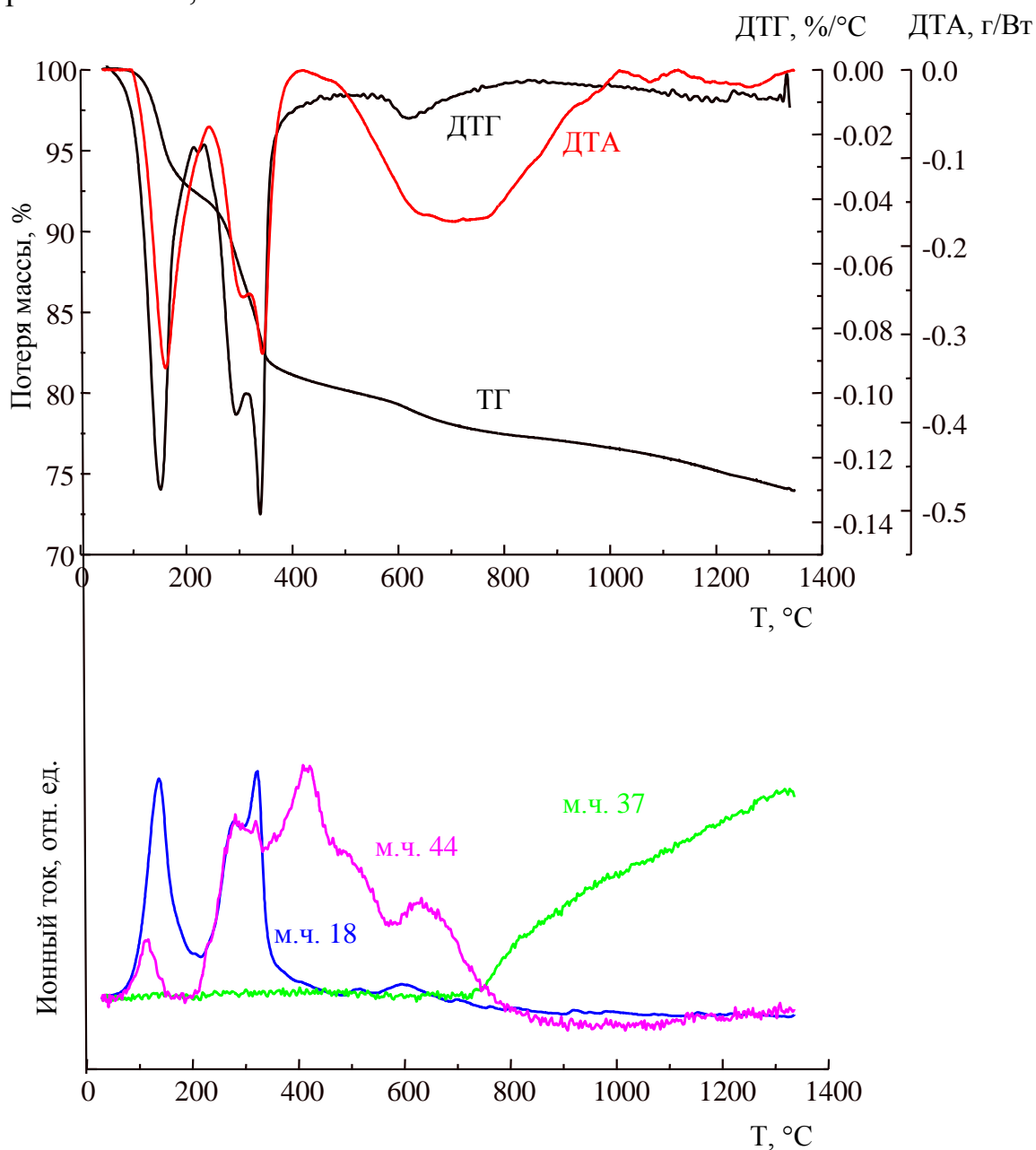


Рисунок 2.4– Термограмма оксихлорида иттрия, синтезированного при рН 9,0

На рисунке 2.4 представлены термограммы и масс-спектры образца, полученного из хлорида иттрия при рН 9,0, гидролитический агент $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, времени синтеза 24 часа.

Масс-спектры газообразных продуктов термолиза показывают, что одновременно с выделением воды происходит десорбция углекислого газа, но при температуре до 200 °С его количество незначительно по сравнению с количеством отщепляющей воды. При температуре от 200 до 400 °С происходит второй эндоэффект с выделением воды и углекислого газа в два этапа, о чем говорит раздвоение второго пика на кривой ДТА и масс-спектре воды. При температуре выше 800 °С, происходит разрушение оксихлорида с выделением хлороводорода в небольшом количестве.

На рисунке 2.5 представлены термограммы и масс-спектры оксихлорида иттрия, синтезированного гидротермальным методом из хлорида иттрия. Образец получен с использованием гидролитического агента $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, времени синтеза 24 часа рН 9,5.

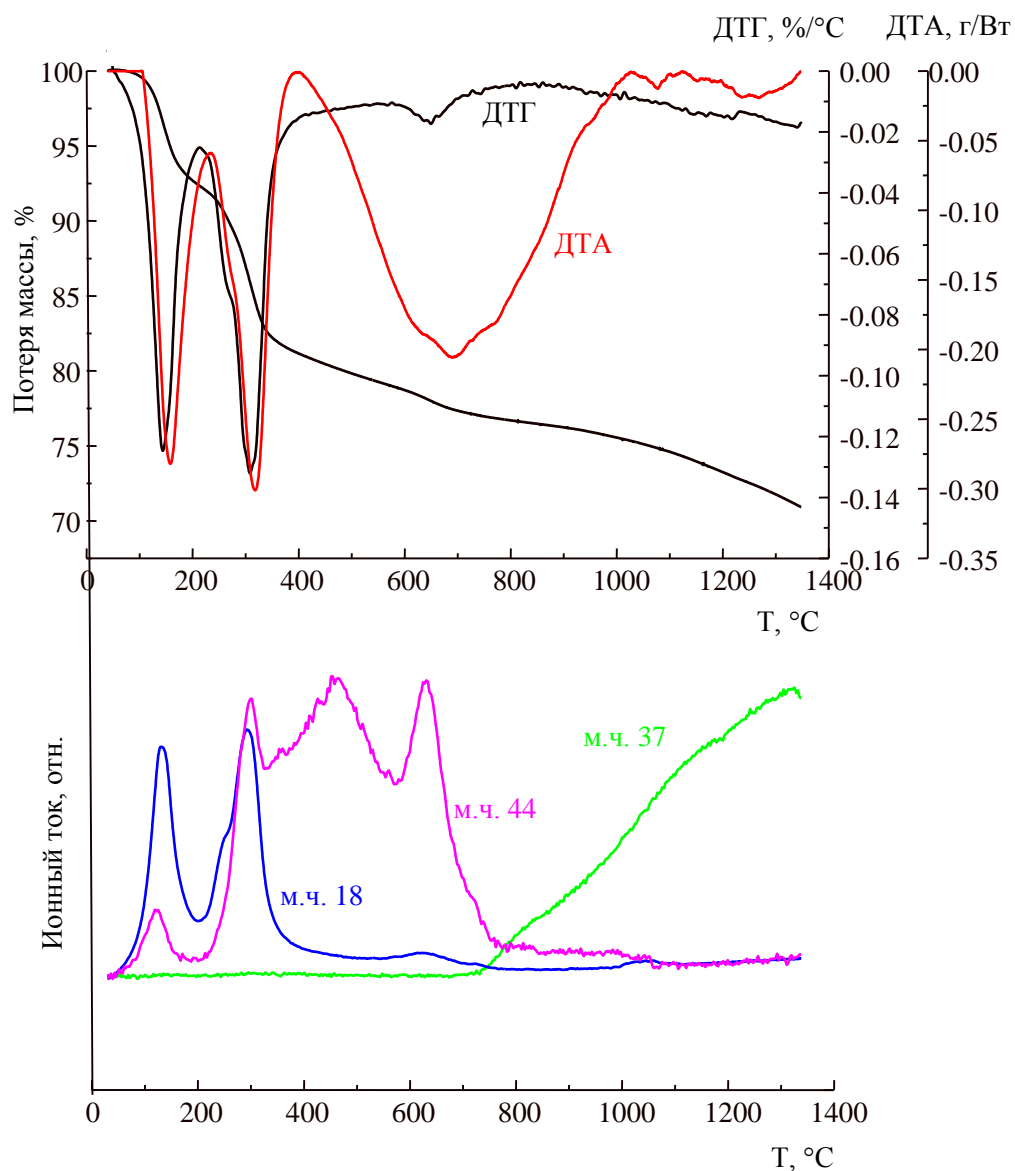


Рисунок 2.5 – Термограмма оксихлорида иттрия, синтезированного при рН 9,5

На рисунке 2.5 представлены термограммы и масс-спектры образца, полученного из хлорида иттрия при рН 9,5, гидролитический агент $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, времени синтеза 24 часа.

Масс-спектры газообразных продуктов термолитического разложения показывают, что при температуре до 200 °С происходит первый эндо-эффект с выделением воды из пор образца. При температуре от 200 до 400 °С появляется второй эндо-эффект с выделением воды и углекислого газа. При температуре выше 800 °С, происходит разрушение оксихлорида с выделением хлороводорода в небольшом количестве.

При сравнении термограмм при рН ниже $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ и при рН близком к значению $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$, видно, что после перехода через $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ профиль термолитических кривых ДТГ и ДТА упрощается: исчезает раздвоение второго эндоэффекта и второго пика на масс-спектре воды, из чего можно сделать вывод об увеличении количества более связанной воды.

2.4 Количественное определение кислотных центров на поверхности оксихлоридов иттрия.

Определение наличия кислотных центров на поверхности полученных образцов оксихлоридов иттрия проводилось с использованием метода Волинга [30]. Образец насыпным объемом 1 мл помещали в пробирку, добавляли 2 мл раствора толуола, содержащего 0,2 г метилового красного ($\text{pK}_a +4,8$), выдерживали в течение 30 минут и визуально фиксировали наличие или отсутствие окрашивания поверхности [31].

Определение концентрации кислотных центров образца С16

Для проведения анализа взяли 0,1 г оксихлорида иттрия, 5 мл индикатора. В конечной точке титрования цвет поверхности изменится с красного на желтый.

Концентрацию кислотных центров рассчитаем по формуле:

$$C_{\text{к.ц.}} = \frac{V_{\text{титранта}} \cdot C_{\text{титранта}}}{m_{\text{образца}}} = \frac{0,86 \cdot 0,1}{0,1} = 0,86 \text{ мэкв/г}$$

Зная величину удельной поверхности, можно вычислить концентрацию:

$$C = \frac{C_{\text{к.ц.}}}{r} = \frac{0,86}{49,3} = 0,0174 \text{ ммоль/м}^2$$

Определение концентрации кислотных центров прокалённого образца С13

Для проведения анализа были взяты 0,0404 г оксихлорида иттрия и 5 мл индикатора. В конечной точке титрования цвет поверхности изменится с красного на желтый.

$$C_{\text{к.ц.}} = \frac{V_{\text{титранта}} \cdot C_{\text{титранта}}}{m_{\text{образца}}} = \frac{0,64 \cdot 0,1}{0,0404} = 1,5842 \text{ мэкв/г}$$

Зная величину удельной поверхности, можно вычислить концентрацию:

$$C = \frac{C_{к.с.}}{r} = \frac{1,5742}{10,5751} = 0,1489 \text{ ммоль/м}^2$$

Определение концентрации кислотных центров образца С17

Для проведения анализа используем 5 мл раствора метилового красного с концентрацией 2мг/л и 0,0403 г оксихлорида иттрия. В конечной точке титрования цвет поверхности изменяется с красного на желтый.

$$C_{к.ц.} = \frac{V_{титранта} \cdot C_{титранта}}{m_{образца}} = \frac{1,26 \cdot 0,1}{0,0403} = 3,1188 \text{ мэкв/г}$$

Зная величину удельной поверхности, вычисляем концентрацию :

$$C = \frac{C_{к.с.}}{r} = \frac{3,1188}{137,9} = 0,0226 \text{ ммоль/м}^2$$

Определение концентрации кислотных центров образца С12

Для проведения анализа используем 5 мл раствора метилового красного с концентрацией 2мг/л и 0,0403 г оксихлорида иттрия. В конечной точке титрования цвет поверхности изменяется с красного на желтый.

$$C_{к.ц.} = \frac{V_{титранта} \cdot C_{титранта}}{m_{образца}} = \frac{0,04 \cdot 0,1}{0,0403} = 0,0992 \text{ мэкв/г}$$

Зная величину удельной поверхности, можно вычислить концентрацию :

$$C = \frac{C_{к.с.}}{r} = \frac{0,0993}{151,9} = 6,5 \cdot 10^{-4} \text{ ммоль/м}^2$$

Определение концентрации кислотных центров непрокалённого образца С13

Для проведения анализа используем 5 мл раствора метилового красного с концентрацией 2мг/л и 0,0400 г оксихлорида иттрия. В конечной точке титрования цвет поверхности изменяется с красного на желтый.

$$C_{к.ц.} = \frac{V_{титранта} \cdot C_{титранта}}{m_{образца}} = \frac{0,16 \cdot 0,1}{0,0400} = 0,4 \text{ мэкв/г}$$

Зная величину удельной поверхности, вычисляем концентрацию :

$$C = \frac{C_{к.с.}}{r} = \frac{0,4}{10,5751} = 0,0378 \text{ ммоль/м}^2$$

Определение концентрации кислотных центров прокалённого образца С1рН7

Для проведения анализа используем 5 мл раствора метилового красного с концентрацией 2мг/л и 0,0409 г оксихлорида иттрия. В конечной точке титрования цвет поверхности изменяется с красного на желтый.

$$C_{\text{к.ц.}} = \frac{V_{\text{титранта}} \cdot C_{\text{титранта}}}{m_{\text{образца}}} = \frac{0,14 \cdot 0,1}{0,0409} = 0,3423 \text{ мэкв/г}$$

Зная величину удельной поверхности, вычисляем концентрацию :

$$C = \frac{C_{\text{к.ц.}}}{r} = \frac{0,3423}{16} = 0,0214 \text{ ммоль/м}^2$$

Определение концентрации кислотных центров прокалённого образца С15

Для проведения анализа используем 5 мл раствора метилового красного с концентрацией 2мг/л и 0,0580 г оксихлорида иттрия. В конечной точке титрования цвет поверхности изменяется с красного на желтый.

$$C_{\text{к.ц.}} = \frac{V_{\text{титранта}} C_{\text{титранта}}}{m_{\text{образца}}} = \frac{0,15 \cdot 0,1}{0,058} = 0,258 \text{ мэкв/г}$$

Зная величину удельной поверхности, вычисляем концентрацию:

$$C = \frac{C_{\text{к.ц.}}}{r} = \frac{0,258}{23} = 0,0112 \text{ ммоль/м}^2$$

Для всех полученных образцов количество кислотных центров было выше, чем для такой кислоты Льюиса как хлорид никеля [31]. Максимальным количеством кислотных центров обладал образец, полученный при рН 10 с использованием раствора аммиака в качестве гидролитического агента (С17), количество кислотных центров для данного образца составило 3,12 мэкв/г, тогда как для NiCl_3 среднее количество кислотных центров составляет 0,19 мэкв/г[31]. Было выявлено, что время гидротермальной обработки не влияет на количество кислотных центров. При этом существенно влияет изменение рН реакционной среды на удельную поверхность полученных оксихлоридов иттрия. Наименьшей удельной поверхностью обладает оксихлорид иттрия, полученный при рН наиболее близком к точке нулевого заряда. Данный образец характеризуется неоднородной морфологией с наличием наночешуек ($d/l= 50\text{нм}/5\text{нм}$) и крупных агломератов размером более 1 мкм. Образцы, полученные при рН 9 и 10 обладают схожими морфологическими признаками и однородностью по составу. Для образцов, полученных при равных значениях рН, но различной длительности гидротермальной обработки, изменение удельной поверхности является несущественным.

Условия синтеза образцов, для которых определяли концентрацию кислотных центров, представлены в таблице 2.3.

2.5 Определение фотокаталитической активности оксихлоридов иттрия

Для всех образцов была рассчитана величина максимального изменения концентрации МО после протекания реакции в течение 3 часов. Измерение проводилось с определением концентрации МО при длине волны 465нм [33]. для определения концентрации МО использовался калибровочный график (приложение А). Результаты, полученные для каждого образца представлены в таблице 2.2.

Для проверки способности самопроизвольного разложения МО под действием УФ-излучения был проведён опыт в отсутствие катализатора. Данный опыт показал индифферентное отношение МО к УФ-излучению, результаты данного опыта представлены в приложении Б.

Таблица 2.2 – Определение фотокаталитической активности образцов

№	образец	S, м ² /г	Гидролитический агент	pH	Время синтеза, ч	Максимальное изменение концентрации МО, % после 3 часов	Количество кислотных центров, мэкв/г, (ммоль/ м ²)
1	C12	152	NH ₃ ·H ₂ O	9	24	11,8	0.092 (6.5*10 ⁻⁴)
2	C16	49.3	NH ₃ ·H ₂ O	9,5	24	18,02	0.86 (0.0174)
3	C17	138	NH ₃ ·H ₂ O	10	24	11,04	3.1188 (0.0226)
4	C13	11	NaOH	7	72	18,25	0.4 (0.0363)
5	C15	23	NaOH	7	120	14,04	0,258 (0,0112)
6	Clph7	16	NaOH	7	24	2,92	0.342 (0.0149)

Максимальное изменение концентрации МО было зафиксировано для образцов C17 и C13 и составило 18 %. Минимальное изменение концентрации было зафиксировано для образца ClpH7 и составило 3 %. Возможно наилучшая каталитическая способность образца C17 связана с его морфологическими особенностями. Данный образец в отличие от всех остальных формирует тонкие несимметричные пластины с дефектами структуры, которые и являются каталитическими центрами. УФ-спектры раствора МО после разложения в присутствии оксихлоридов иттрия представлены в приложении В

2.6 Проверка каталитических способностей полученного оксихлорида иттрия на примере синтеза диэтилового эфира 2,6-диметил-4-фенил-1,4-дигидропиридин-3,5-дикарбоновой кислоты

Взаимодействие бензальдегида (1), этилацетоацетата (2) и ацетата аммония (3) проводилось в присутствии оксихлорида иттрия в качестве катализатора в ацетонитриле схема 2.

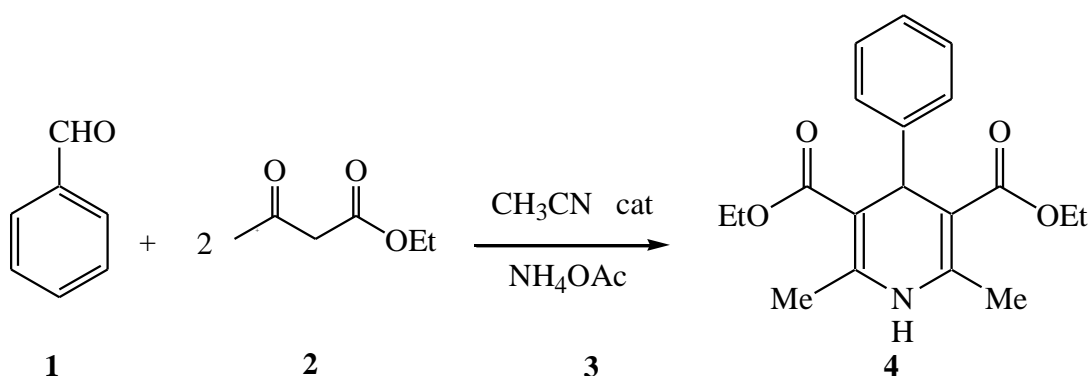
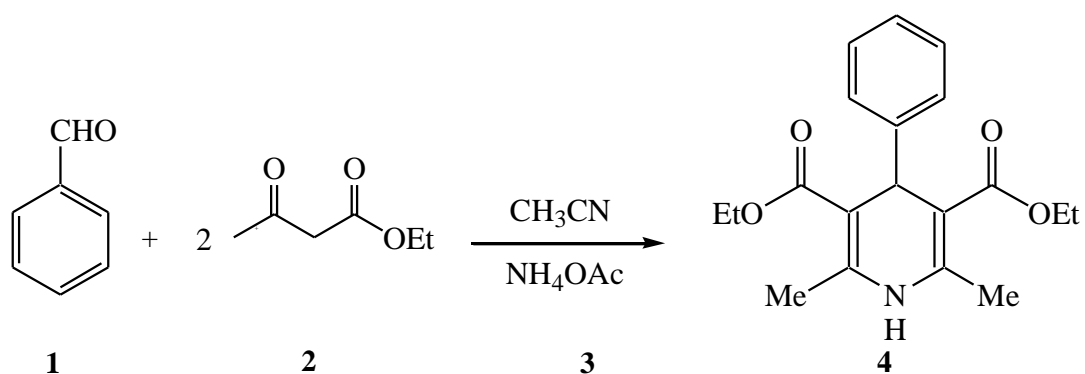


Схема 2 – Реакции получения диэтилового эфира 2,6-диметил-4-фенил-1,4-дигидропиридин-3,5-дикарбоновой кислоты (4)

Для оценки эффективности полученного катализатора предложенная реакция проводилась в отсутствие какого-либо катализатора в тех же условиях. Время синтеза составило 3 часа, исходя из результатов, представленных в статье [41].

Так же для оценки эффективности предложенную реакцию проводили в присутствии хлорида иттрия в качестве катализатора в тех же условиях [41].

После 3 часов кипячения с обратным холодильником и охлаждения реакционной смеси, растворитель был отогнан на ротормном испарителе. Полученный продукт был отделён от катализатора и затем перекристаллизован из смеси этилацетат/петролейный эфир (7:3).

Для идентификации полученного продукта был снят ИК-спектр в таблетке KBr (характеристические частоты: валентные N–H 3300 см^{-1} , валентные C=O 1650 см^{-1} , валентные C–O 1200 см^{-1}) и измерена температура плавления продукта ($153\text{--}154^\circ\text{C}$). Выход продукта при проведении реакции в присутствии оксихлорида иттрия составил 93 %, тогда как для реакции, проведённой в присутствии хлорида, выход составил 88 %. Для реакции проведённой в отсутствие катализатора выход продукта составил 80 %. В качестве катализатора из ряда полученных оксихлоридов иттрия был выбран образец C17, основываясь на результаты полученные в ходе исследования. Так как данный образец обладал наибольшим количеством кислотных центров и высокой удельной поверхностью.

3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1 Приборы и оборудование

В исследовательской работе использовали приборы и оборудование НОЦ «Нанотехнологии» ЮУрГУ.

1. Аналитические весы Sartorius серии CPA. Дискретность отсчета 0,01 мг, наибольший предел взвешивания 100 г, класс точности по ГОСТ 24104 – 2001 I, встроенный интерфейс, встроенная калибровка, автоматическая калибровка (isoCAL). Аналитический прибор мирового уровня;

2. Профессиональный pH-метр Sartorius PP25, универсальный измеритель с функцией измерения pH и ионоселективного анализа. Диапазон измерения – 2,000 ... 20,000, дискретность измерения 0,01, дискретность измерения 0,001, максимальное число точек калибровки 5. Аналитический прибор мирового уровня;

3. Высокоточные перистальтические насосы MasterFlex серии L/S (Laboratory/Standard), производительностью от 0,006 до 3400 мг/мин с постоянной и переменной скоростью дозирования. Аналитический прибор мирового уровня;

4. Вакуумный сушильный шкаф Binder VD. Температура сушки от 5 °С выше комнатной температуры до 200 °С (как опция до 250 °С), многофункциональный контролер с ЖКД дисплеем, позволяющей реализовать множество программ сушки, запатентованная система воздушного кожуха ART.Line™, запатентованная конструкция полок, подпружиненное окно безопасности с защитой от осколков, подключение к линии подачи инертного газа по технологии встречного потока. Аналитический прибор мирового уровня;

5. ИК-спектрометр с Фурье – преобразованием Bruker «Tensor 27». Диапазон измерений 400 – 4000 см⁻¹, разрешение < 1 см⁻¹, соотношение сигнал/шум > 3000, отклонение от 100 % линии < 0,5 %, фотометрическая повторяемость < 0,8 %. Аналитический прибор мирового уровня;

6. Растровый электронный низковакуумный микроскоп Jeol JSM 7001F с волновым и энергодисперсионным микроанализатором, ускоряющее напряжение от 1 до 30 кВ, диапазон увеличений от x50 до x1 000 000, набор приставок для сканирования, электронной дифракции и анализа, разрешением до 1,3 нм. Энергодисперсионный анализатор элементного состава от бора до урана.

7. Двухлучевой спектрофотометр Shimadzu (Япония) UV-2700 с спектральным диапазоном 185-900 нм. с возможностью расширения до 1400 нм. Расширение диапазона измерения до 8,5 Abs (Пропускание 0,000001%) позволяет анализировать концентрированные образцы с высочайшей точностью. Имеет двойной монохроматор, что дополнительно снижает уровень рассеянного излучения до 0,00002 – 0,00005 %. Варьируемая ширина щели 0,1; 0,2; 0,5; 1; 2 и 5 нм.

8. Комплект оборудования для термического анализа и термогравиметрического анализа твердых и жидких материалов с ИК- и масс-спектрометрическим анализом летучих продуктов их термического разложения Netzsch STA 449C «Jupiter» при температурах от 20 до 1600 °С, с погрешностью $\pm 1,5$ % по температуре, ± 3 % по энтальпии, $\pm 2,5$ % по теплоемкости, на воздухе или защитной атмосфере. Навеска материала от 0,1 мг. до 5 г, дискретность измерения массы 0,1 мкг. Аналитический прибор мирового уровня.

9. Дифрактометр высокого разрешения «Ultima IV» Rigaku с кобальтовым анодом для прецизионного определения качественного и количественного фазового состава поликристаллических и керамических, материалов, в том числе, с высоким содержанием железа.

3.2 Методика приготовления растворов

3.2.1 Приготовление стандарт-титра этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) с концентрацией 0,1Н

В мерную колбу объемом 1 литр помещаем стандарт-титр и наполняем до метки теплой дистиллированной водой. Хорошо перемешиваем раствор.

3.2.2 Приготовление стандарт-титра натрия гидроокись

В мерную колбу объемом 1 литр помещаем стандарт-титр раствор и наполняем до метки кипяченной дистиллированной водой. Хорошо перемешиваем раствор. Концентрация раствора 0,1 М.

3.2.3 Приготовление индикатора ксиленолового оранжевого

Навеску нитрата калия (KNO_3) 100 г смешиваем в фарфоровой ступке с 1 граммом индикатора ксиленолового оранжевого и растираем пестиком до образования однородной порошкообразной массы бледно-сиреневого цвета.

3.2.4 Приготовление раствора хлорида иттрия

Для приготовления 0,2 М раствора хлорида иттрия необходимо взять навеску 8 г. Y_2O_3 растворяем в соляной кислоте. Объем соляной кислоты 50 мл. Разводим раствор хлорида иттрия 150 мл. дистиллированной водой, рН раствора 0,05. Концентрацию раствора хлорида иттрия определили тригонометрическим титрованием.

3.2.5 Методика приготовления раствора метилового красного

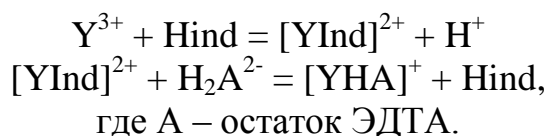
Для приготовления раствора индикатора необходимо навеску 0,2 г метилового красного растворить в толуоле объемом 100 мл.

3.2.6 Методика приготовления раствора титранта

Для приготовления раствора титранта необходимо навеску 2,15 г бензиламина растворить в толуоле объемом 200 мл.

3.3 Методика определения концентрации раствора хлорида иттрия

Для определения концентрации иттрия в растворе был использован метод тригонометрического титрования, в качестве титранта был использован раствор ЭДТА. Катионы Y^{3+} с ЭДТА взаимодействуют в присутствии индикатора ксиленолового оранжевого. Описать взаимодействие можно с помощью следующих уравнений:



Для проведения анализа берем 1 мл хлорида иттрия, 10 мл аммиачно-ацетатного буфера и к этому раствору добавляем индикатор ксиленовый оранжевый. С помощью микробюретки ЭДТА по каплям вводят в исследуемый раствор. В конечной точке титрования цвет раствора изменится с светло-фиолетового на лимонно-желтый.

Для получения более точных и качественных результатов, анализ проводим 5 раз, после чего определили средний объем ЭДТА пошедший на титрование.

Концентрацию считаем по формуле:

$$C = \frac{N_{\text{эдта}} \cdot V_{\text{эдта}}}{V_{\text{р-ра}}} = \frac{3,97 \cdot 0,05}{1} = 0,1985 \text{ М}$$

3.4 Гидротермальный синтез оксихлорида иттрия

Для гидротермального синтеза образцов использовали раствор хлорида иттрия с концентрацией 0,1 моль/л, в качестве растворителя использовали этанол. Гидролитическими агентами выступали водный раствор гидроксида натрия [39] с концентрацией 0,1 моль/л и водный раствор гидроксида аммония с концентрацией 3,5 моль/л. Синтез проводили в течение 24, 72, 120 часов при температуре 130 °С в термостате в автоклаве с саморегулирующимся давлением, ёмкостью 40 мл с заполнением 50 %, образцы после высушивания отмывали пятикратно дистиллированной водой от образовавшегося в ходе реакции хлорида натрия. В таблице 3.1 представлены: перечень образцов, время синтеза, рН и используемые гидролитические агенты.

Таблица 3.1 – Параметры синтеза образцов оксихлоридов иттрия

Номер образца	Время синтеза, ч	pH	Гидролитический агент
ClpH7	24	7	NaOH
C11	24	8	NaOH
C12	24	9	NH ₃ ·H ₂ O
C13	72	7	NaOH
C14	120	7	NH ₃ ·H ₂ O
C15	120	7	NaOH
C16	24	9.5	NH ₃ ·H ₂ O
C17	24	10	NH ₃ ·H ₂ O

3.5 Принцип измерения TG-DСК 209 F1 Libra®

Термовесы используются для измерения изменения массы образца как функции времени или температуры в заданных и контролируемых условиях с заданием скорости нагрева, атмосферы, скорости потока газа, типа тигля и т.п. ТГ-кривая показывает разложение моногидрата оксалата кальция, CaC₂O₄·H₂O, на воздухе со скоростью нагрева 10 К/мин. Разложение происходит в три этапа с выделением воды (12,3 %), монооксида углерода (19,2 %) и диоксида углерода (30,1 %). Соответствующая 1-я производная ТГ-кривой, ДТГ, показывает скорость разложения и полезна для точной оценки шагов разложения.

Безопасное и простое использование

Одним из преимуществ новых TG 209 F1 Libra® является их вертикальная конструкция с загрузкой сверху, которая гарантирует свободный и безопасный доступ к тиглю – нет свисающих проводов, которые могут изогнуться, и нет горизонтальных планок, которые могут сломаться. Помещение тигля на держатель образца не влияет на микровесы, так как они отсоединяются от держателя автоматическим поднимающим устройством. Установка образца, таким образом, происходит без сложностей.

3.6 Исследование фазового состава методом рентгенографического анализа

Рентгеновские дифрактограммы записали на XRD-дифрактометре Rigaku Ultima IV.

Этот метод основан на идентификации фаз и количественном анализе фазового состава образца. Каждой фазе образца соответствуют свои пики дифракции рентгеновского излучения. Остроконечные пики, полученные от кристаллических фаз образца, а нелинейный фон – от аморфной фазы.

Дифрактограмма содержит пики от всех фаз образца независимо от их числа. По положению пиков дифрактограммы определяют, какие кристаллические фазы присутствуют в образце т.е. происходит идентификация фаз.

3.7 Измерение удельной поверхности метод БЭТ

Многие химические и физические процессы с участием твердых тел зависят от развитости их поверхности и структуры пор. Так, при использовании твердых тел в качестве адсорбентов газов и паров их удельная поверхность является наиболее важным параметром, характеризующим адсорбционные свойства при низких и средних относительных давлениях. Распределение пор по размерам и общий объем пор наиболее важны для характеристики адсорбционной способности при относительных давлениях 0,3 – 0,4.

Методы анализа поверхности тел с участием сорбируемых газов приобрели особое значение в связи с появлением новых материалов с уникальной структурой и свойствами.

Для измерения удельной поверхности и пористой структуры высокодисперсных твердых тел или систем с развитой пористостью, таких, как порошки, адсорбенты, катализаторы, а также для расчета размера нанесенных частиц широко используются изотермы адсорбции, – экспериментальные зависимости адсорбции a от давления p/p_0 при постоянной температуре.

Существует несколько методов математического описания физической адсорбции.

Определение удельной поверхности методом БЭТ (Брунауэра-Эммета-Теллера) является наиболее распространенным методом. В нем используются следующие допущения: поверхность адсорбента однородна; взаимодействие адсорбент – адсорбат сильнее, чем адсорбат – адсорбат; взаимодействие адсорбированных молекул учитывается только в направлении, перпендикулярном поверхности, и рассматривается как конденсация. Для вычисления площади поверхности адсорбента определяется объем газа относительно мономолекулярного слоя и площадь поперечного сечения молекулы адсорбированного газа.

Принято считать, что метод БЭТ можно использовать для измерения площади поверхности с точностью 5 – 10 % в интервале значений относительного давления p/p_0 0,05 – 0,35.

Были построены изотермы адсорбции для 3 образцов: C12, C17, C1/Na_pH9. Образцы обладают следующими особенностями: образцы C12 и C17 не имеют микропор и мезопор, имеют некоторое количество макропор (поры размером более 50 нм), которые скорее всего представляют собой пространство между частицами. Образец C1/Na_pH9 же имеет незначительное количество микропор (пор размером менее 2 нм) и большое количество мезопор (пор размером от 2 до 50 нм) мезопоры могут представлять собой как поры в крупных частицах так и свободные пространства между частицами, образец C17 также имеет макропоры (размером более 50 нм). Объемы приведены в таблице 3.2, графики распределения пор по размерам прилагаются.

Таблица 3.2

Название образца	Уд. поверхность по БЭТ, м ² /г	Объем микропор, (менее 2 нм) см ³ /г	Объем мезопор (2-50 нм), см ³ /г
Cl2	151,9	-	-
Cl7	137,9	0,027	0,72
Cl/Na_pH9	25,7	-	-
Cl4	22.8637	-	-
ClpH7	16.0960	-	-
Cl3	10.5751	-	-

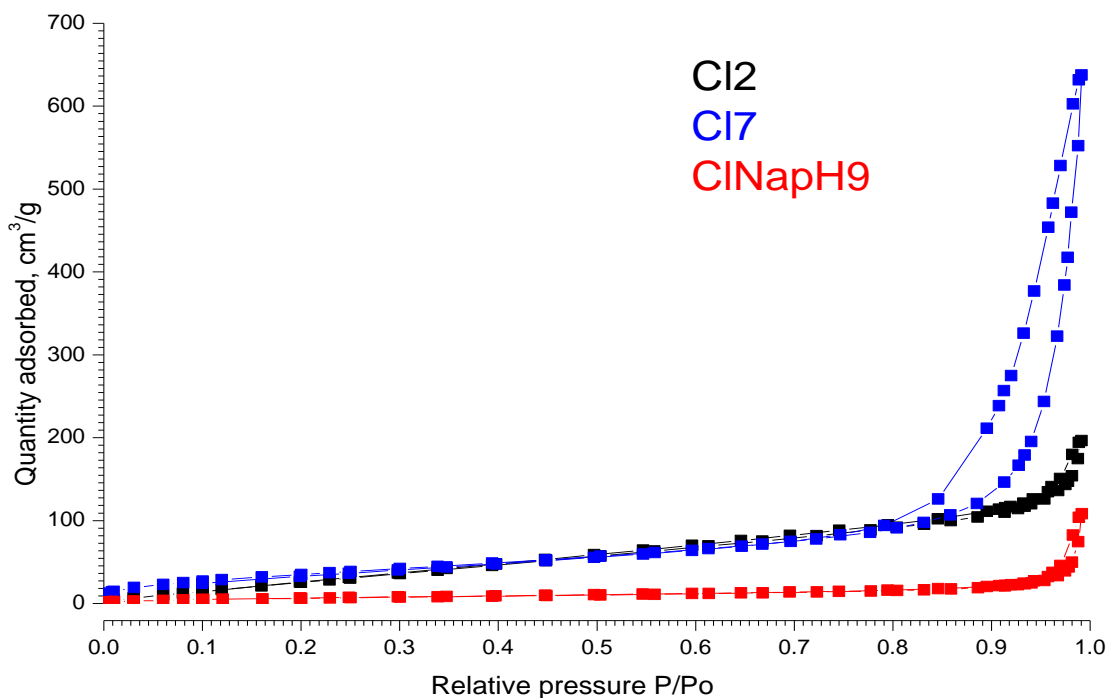


Рис. 3.1 – Изотермы адсорбции для образцов: Cl2, Cl7, Cl/Na_pH9

3.8 Методика проведения аминного титрования

Навеску образца помещали в ёмкость объёмом 10 мл и к ней прибавляли 5 мл раствора толуола, содержащего индикатор в концентрации 2 г/л. После тщательного перемешивания и выдерживания смеси в течение 30 минут смесь оттитровывали раствором бензиламина в толуоле. Конечную точку титрования фиксировали при изменении цвета поверхности твёрдой кислоты Льюиса (с красного на жёлтый).

3.9 Определение фотокаталитической активности оксихлоридов иттрия

Для определения фотокаталитических свойств полученных оксихлоридов иттрия была проведена реакция фотокаталитического разложения метилового оранжевого под воздействием УФ-излучения. В качестве источника ультрафиолета использовали ртутную лампу высокого давления (PLM 125).

Источник оснащали светофильтром УФС-6, имеющий узкую полосу пропускания (340 – 380 нм) с максимумом 365 нм, пропускание светофильтра в максимуме составляет 50 %. В этой полосе длин волн ртутная лампа имеет одну интенсивную линию – 365 нм. Интенсивность прочих линий источника совместно с фильтром – менее 5 %. Спектр источников со светофильтром, полученный перемножением спектра лампы и светофильтра, показан на рисунке 3.2. Расстояние от источника до реакционной смеси подбирали таким образом, чтобы не происходило заметного нагревания реакционной смеси.

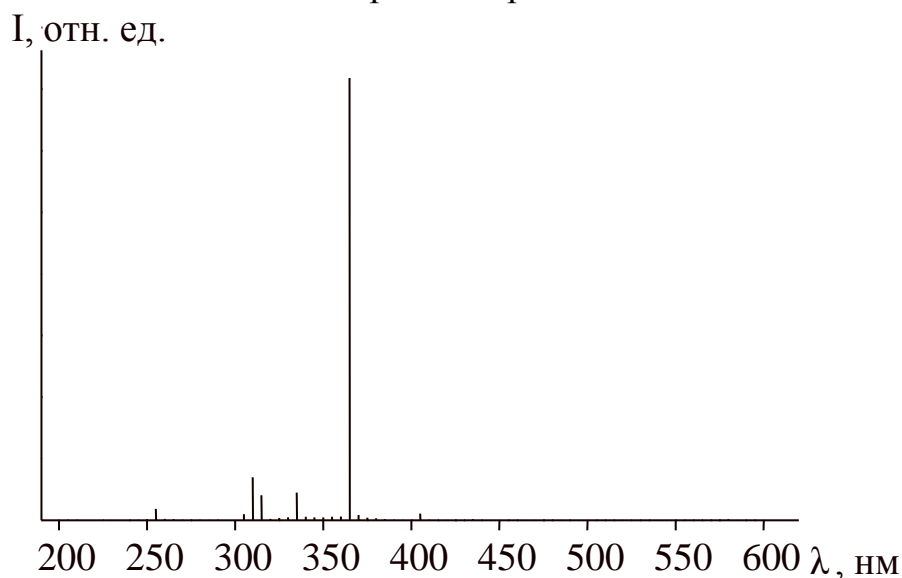


Рис. 3.2. – Спектр излучения ртутной лампы высокого давления со светофильтром УФС-6

Реакция каталитического разложения МО проводилась согласно методике, предложенной в [33], концентрация метилового оранжевого регулировалась в зависимости от площади поверхности катализатора. Применение раствора метилового оранжевого с концентрацией 3,27 мг/л для всех полученных оксихлоридов иттрия не выявилось возможным, в связи с высокой сорбционной способностью некоторых образцов.

Для образцов С12 и С17 концентрация была 32,7 мг/л, несмотря на то, что увеличение концентрации может приводить к блокировке активных каталитических центров [33]. Концентрация катализатора для образцов С17 и С13 составила 0,1 г/л, для остальных образцов – 0,2 г/л. Выбор концентрации был обусловлен полученными результатами количества кислотных центров.

Для установления сорбционного равновесия раствор МО с катализатором выдерживали в темноте при постоянном перемешивании в течение 30 минут. Реакция фотокаталитического разложения проводилась при постоянном перемешивании в течение 3 – 4 часов при постоянном воздействии УФ-излучения. Отбор проб проводили каждый час, 5 мл раствора отфильтровывали с последующим снятием УФ-спектра в диапазоне 600 – 185 нм.

3.10 Синтез диэтилового эфира 2,6-диметил-4-фенил-1,4-дигидропиридин-3,5-дикарбоновой кислоты (4).

Синтез с использованием в качестве катализатора оксихлорида иттрия

Синтез проводили по методике приведенной в [41]. К смеси бензальдегида 2 ммоль (0.039 г), этилацетоацетата 4.4 ммоль (0.57 г) в ацетонитриле добавляли ацетат аммония 2.2 ммоль (0.17 г) и оксихлорид иттрия 0.2 ммоль (0.039 г). Время синтеза составило 3 часа, исходя из результатов, представленных в статье [41]. После 3 часов кипячения с обратным холодильником и охлаждения реакционной смеси, растворитель был отогнан на роторном испарителе. Полученный продукт был отделён от катализатора и затем перекристаллизован из смеси этилацетат/петролейный эфир (7:3). Выход продукта 93 %, температура плавления 154 °С.

Синтез с использованием в качестве катализатора хлорида иттрия

Синтез проводили по методике приведенной в [41]. К смеси бензальдегида 2 ммоль (0.039 г), этилацетоацетата 4.4 ммоль (0.57 г) в ацетонитриле добавляли ацетат аммония 2.2 ммоль (0.17 г) и хлорида иттрия 0,2 ммоль (0,039 г). Время синтеза составило 3 часа, исходя из результатов, представленных в статье [41]. После 3 часов кипячения с обратным холодильником и охлаждения реакционной смеси, растворитель был отогнан на роторном испарителе. Полученный продукт был отделён от катализатора и затем перекристаллизован из смеси этилацетат/петролейный эфир (7:3). Выход продукта 88 %, температура плавления 154 °С.

Синтез без использования каких-либо катализаторов

Синтез проводили по методике приведенной в [41]. К смеси бензальдегида 2 ммоль (0.039 г), этилацетоацетата 4.4 ммоль (0.57 г) в ацетонитриле добавляли ацетат аммония 2.2 ммоль (0.17 г). Время синтеза составило 3 часа, исходя из результатов, представленных в статье [41]. После 3 часов кипячения с обратным холодильником и охлаждения реакционной смеси, растворитель был отогнан на роторном испарителе. Полученный продукт был отделён от катализатора и затем перекристаллизован из смеси этилацетат/петролейный эфир (7:3). Выход продукта 80 %, температура плавления 154 °С.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Гидротермальный синтез позволяет получить оксихлориды иттрия с кристаллической структурой.

При использовании в качестве прекурсора хлорида иттрия формируются плоские дискообразные фрагменты толщиной в среднем 20 нм.

Диаметр фрагментов уменьшается при увеличении рН синтеза, а удельная поверхность образцов увеличивается. При рН выше $pH_{\text{тнз}}$ частицы достигают нанометровых размеров.

С увеличением времени гидротермального синтеза размер полученных кристаллов уменьшается. Варьирование условий синтеза не влияет на состав синтезированных образцов. При синтезе в условиях рН ниже $pH_{\text{тнз}}$ наблюдается образование двух фаз.

Использование разных гидролитических агентов способствует формированию частиц различной формы. При использовании NaOH в качестве осадителя ниже $pH_{\text{тнз}}$ формируются чешуйки и октаэдры, а при использовании водного раствора аммиака чешуйки и шарообразные фрагменты.

Термический анализ показал, что полученные образцы термостабильны, выделение хлороводорода происходит после 700°C.

Метод аминного титрования подтвердил, что все образцы оксихлорида иттрия имеют на поверхности кислотные центры Льюиса. Максимальным количеством кислотных центров обладал образец, полученный при рН 10 с использованием раствора аммиака в качестве гидролитического агента (С17), количество кислотных центров для данного образца составило 3,12 мэкв/г.

Результаты изучения каталитической способности полученных образцов при УФ-разложении МО и при получении пиридина Ганча (диэтилового эфира 2,6-диметил-4-фенил-1,4-дигидропиридин-3,5-дикарбоновой кислоты) дает основание говорить о возможности использования оксихлоридов иттрия в качестве гетерогенных катализаторов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1 Li, T. Synthesis and characterization of branched yttrium hydroxide fluoride microcrystal's with hierarchical tubular structure / T. Li, J. Wentao, S. Qiliang // *Journal of rare earths* – 2012. – V 30, N. 4 – P.378.

2 Брыкин, А.В. Анализ рынка редкоземельных элементов (РЗЭ) и РЗЭ-катализаторов / А.В. Брыкин, А.В. Артемов, К.А. Колегов // *Катализ в промышленности*. – 2013. – № 4. – С. 7–15.

3 Ферросплавы с редко- и щелочноземельными металлами / И.В. Рябчиков, В.Г. Мизин, Н.П. Лякишев, А.С. Дубровин. – М.: Металлургия, 1983. – 272 с.

4 Рябчиков, Д.И. Аналитическая химия редкоземельных элементов и иттрия: учебное пособие / Д.И. Рябчиков, В.А. Рябухин. – М: Наука, 1966. – 379 с.

5 Nan Li, Kazumichi Yanagisawa Controlling the morphology of yttrium oxide through different precursors synthesized by hydrothermal method *Journal of Solid State Chemistry*. – 2008. – No. 181. – pp. 1738– 1743.

6 Ананьева, Ю.Е. Получение иттрийсиликатных материалов золь-гель методом / Ю.Е. Ананьева, Н.В. Попович, Л.А. Орлова // *Успехи в химии и химической технологии*. – 2007. – Т. 21, № 7 (75). – С. 25–29.

7 Юдина, Е.П. Влияние магнитного и электрического полей на свойства гелей оксигидроксида иттрия: дис. ... канд. хим. Наук / Е.П. Юдина. – Челябинск, 2006. – 130 с.

8 Авдин, В.В. Влияние электромагнитного излучения на сорбционные свойства оксигидроксида иттрия / В.В. Авдин, Ю.И. Сухарев, Е.А. Енбекова // *Известия Челябинского научного центра*. – 2002. – Вып. 1 (14). – С. 58–61.

9 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. – Вып. 5. – № 12 (229). – С. 58–62.

10 Азаренков, Н.А. Наноматериалы, нанопокрyтия, нанотехнологии: учебное пособие / Н.А. Азаренков, В.М. Береснев, А.Д. Погребняк. – Харьков: ХНУ им. В.Н. Каразина, 2009. – 209 с.

11 Золь-гель технология микро и нанокомпозигов: Учебное пособие / В.А. Мошников, Ю.М. Таиров, Т.В. Хамова, О.А. Шилова. – СПб.: Издательство «Лань», 2013. – 304 с.

12 Адамова, Л.В. Сорбционный метод исследования пористой структуры наноматериалов и удельной поверхности наноразмерных систем: учебное пособие / Л.В. Адамова, А.П. Сафронов. – Екатеринбург: Изд-во Уральский государственный университет им. А.М. Горького, 2008. – 9 с.

13 Yuanzhou, X. Intercalation of Ethylene Glycol into Yttrium Hydroxide Layered Materials / Xi Yuanzhou, R.J. Davis // *Inorg. Chem.* – 2010. – No. 49. – pp. 3888–3895.

14 Fenech J., Viazzi C., Bonino J-P. et al. Morphology and structure of YSZ powders: Comparison between xerogel and aerogel. *Ceramics International*, 2009, Vol. 35, pp. 3427–3433.

15 Nan Li, Kazumichi Yanagisawa. Controlling the Morphology of Yttrium Oxide Through Different Precursors Synthesized by Hydrothermal Method. *Journal of Solid State Chemistry*, 181 (2008), pp. 1738– 1743.

16 Wang, S.J. $Y(OH)_3$ and Y_2O_3 with novel structures: Formation and mechanism / S.J. Wang, S.L. Zhong, X.J. Ou-Yang, N. Hu, X.S. Chen, S.P. Wang, Xu // *Materials Science and Engineering B*. – 2009. – №162, P. 200–204.

17 Shuyuan Zhanga. Synthesis of Yttrium Hydroxide and Oxide Nanotubes / Shuyuan Zhanga, Xianming Liua, Yitai Qiana // *Journal of Crystal Growth*. – 2003, № 259. – P. 208–214.

18 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, P.P. Fedorov, Yu.D. Tret'yakov, V.V. Osiko // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. – 2006. – V. 51, №11. – P. 1689–1695.

19 Головин, Ю.И. Основы нанотехнологий: учебное пособие / Ю.М. Головин. – М: Изд-во Машиностроение, 2012. – 656 с.

20 Балабанов, С.С. Получение наноразмерных порошков оксида иттрия методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / С.С. Балабанов, Е.М. Гавришук, В.В. Дроботенко, Д.А. Пермин // *Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского*. – 2011. – № 2 (1). – С. 91 – 97.

21 Гусев А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии: учебник / А.И. Гусев. – М.: Физматлит, 2007. – 416 с.

22 Gusev, A. I. *Nanocrystalline Materials* / A.I. Gusev, A.A. Rempel. – Cambridge: Cambridge International Science Publishing, 2004. — 351 p.

23 Золотарев, В.М. Современные методы исследования оптических материалов: учебное пособие / В.М. Золотарев, Н.В. Никоноров, А.И. Игнатъев. – СПб.: ИУ ИТМО, 2013. – 266 с.

24 Авдин, В.В. Влияние электромагнитного излучения на структурно-морфологические свойства оксигидратов / В.В. Авдин, Ю.И. Сухарев, А.Ю. Кобзева // *Известия Челябинского научного центра. Серия «Химия и биология»*. – 2003. – Вып. 4 (21). – С. 130 – 135.

25 Авдин, В.В. Особенности термоллиза оксигидратов циркония, лантана и иттрия / В.В. Авдин, Ю.И. Сухарев, А.В. Батист // *Известия Челябинского научного центра. Серия «Химия»* – 2006. – №1. – С. 50 – 55.

26 Пермин, Д.А. Получение особо чистых нанопорошков оксида иттрия методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза: автореферат дис. ... к.х.н. / Д.А. Пермин. – Нижний Новгород, 2011. – 101 с.

27 Власов, А.И. Электронная микроскопия / А.И. Власов, К.А. Елсуков, И.А. Косолапов. – М.: МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2011. – 168 с.

28 Цао, Г. Наноструктуры и наноматериалы. Синтез, свойства и применение / Г. Цао, И. Ван. – 2-е издание. – М.: Научный мир, 2012. – 515 с.

29 ФГБУ РосНИИ ИТ и АП <http://xn--80aajzhcnfck0a.xn--p1ai/PublicDocuments/1303638.pdf>.

30 Tamele, M.W. Chemistry of the surface and the acidity of alumina-silica cracking catalyst / M.W. Tamele // Disc.Trans.Paraday Soc. 1950. – V.8. – P.270-290.

31 Танабе, К. Твердые кислоты и основания / К. Танабе; пер. с англ. А.А. Кубасова и Б.В. Романский. – М.: Мир, 1973. – 183 с.

32 Benesi, H. A. Acidity of catalyst surfaces – II: Amine titration using Hammett indicators / H.A. Benesi // J. Phys. Chem. – 1957. – V 61. – P 970-973.

33 Neren Okte, A. Photodecolorization of methyl orange by yttrium incorporated TiO₂ supported ZSM-5 // A. Neren Okte, Ozge Yılmaz // Applied Catalysis B: Environmental. – 2008. – V. 85 – P. 92–102.

34 Якимова, Л.С. Метод УФ-спектроскопии и его применение в органической и физической химии / Л.С. Якимова – Казань: Казан. ун-т, 2015. – 19 с.

35 Авдин, В.В. Эволюционные особенности оксигидратов циркония, иттрия и лантана: автореферат дис. ... д-ра хим. наук / В.В. Авдин. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2007. – 39 с.

36 Накамото, К. Ик-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / К. Накамото. – М.: Мир, 1991. – 536 с.

37 Мамашина, Е.А. Анализ и стандартизация лекарственного препарата, содержащего редкоземельный элемент – иттрий: автореферат дис. ... д-ра фарм. наук / Е.А. Мамашина. – М. изд-во ФГУ НЦЭСМП, 2008. – 122 с.

38 Юдина, Е.П. Гидротермальный синтез оксигидроксидов иттрия как основы для получения катализаторов / Е.П. Юдина, А.В. Фролова // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2015. – Т. 7. – № 1. – 51–54 с.

39 Юдина, Е.П. Анализ продуктов гидротермальной обработки нитрата и хлорида иттрия / Е.П. Юдина, А.В. Фролова, И.В. Кривцов, В.В. Авдин // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2015. – Вып. 7. – №1. – С. 51 – 54.

40 Шаталова, Т.Б. Методы термического анализа: методическая разработка / Т.Б. Шаталова, О.А. Шляхтин, Е. Веряева. – М, 2011. – 72 с.

41 Lenin, R. Yttrium (III) Chloride: A simple and anefficient catalyst for the synthesis of 1, 4-dihropyridines (Hantzsch pyridines) / R. Lenin, Rallabandi Madhusudhan Raju, Yekkirala Venkateswarlu // International Journal of Scientific & Engineering Research/ – 2015. – V.6. – P. 1788 – 1791.

ПРИЛОЖЕНИЯ

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Калибровочный график для МО

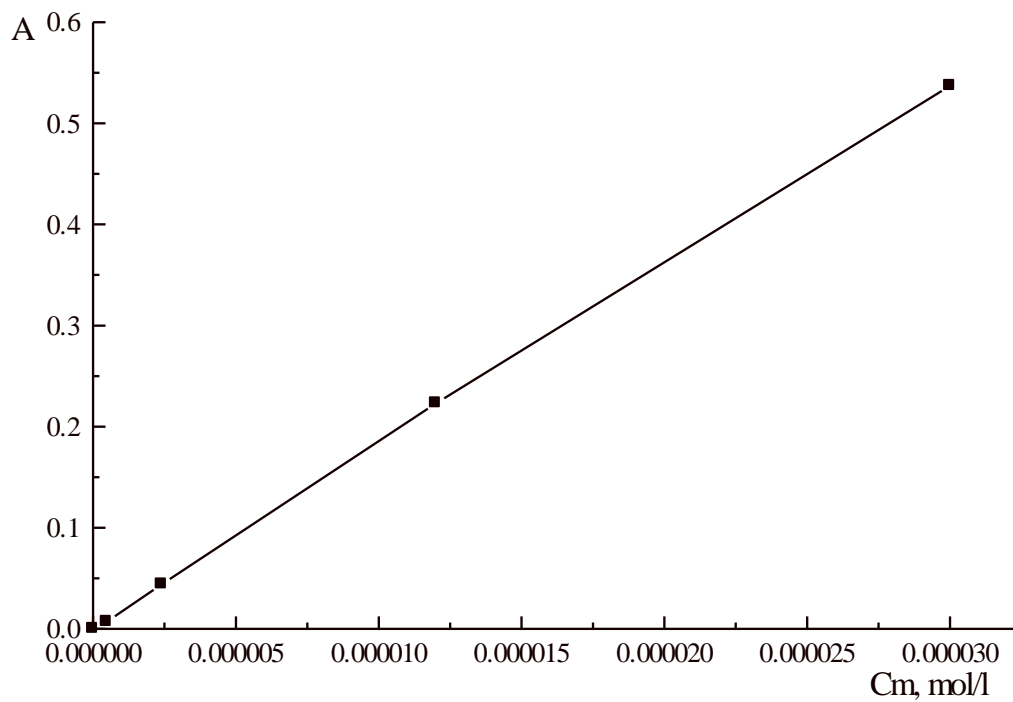


Рис. А1 – Калибровочный график для МО

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Графики зависимости процента обесцвечивания МО от времени реакции под воздействием УФ-излучения для образцов

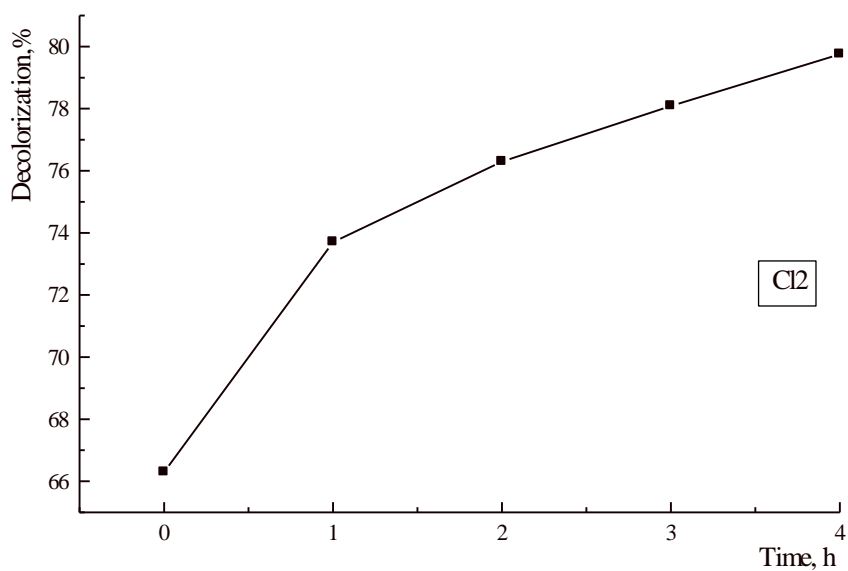


Рис. Б1 – График зависимости % обесцвечивания МО от времени реакции под воздействием УФ-излучения для образца C12

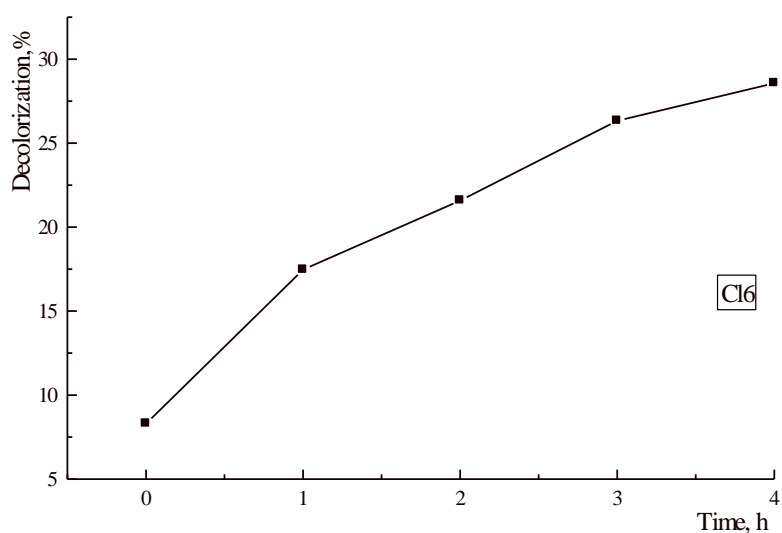


Рис. Б2 – График зависимости % обесцвечивания МО от времени реакции под воздействием УФ-излучения для образца C16

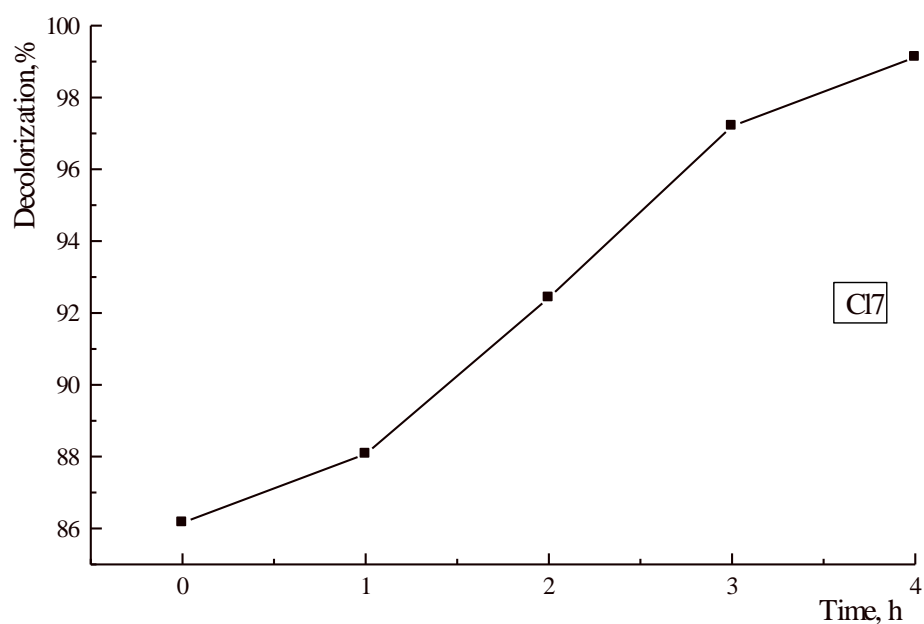


Рис. Б3 – График зависимости % обесцвечивания МО от времени реакции под воздействием УФ-излучения для образца C17

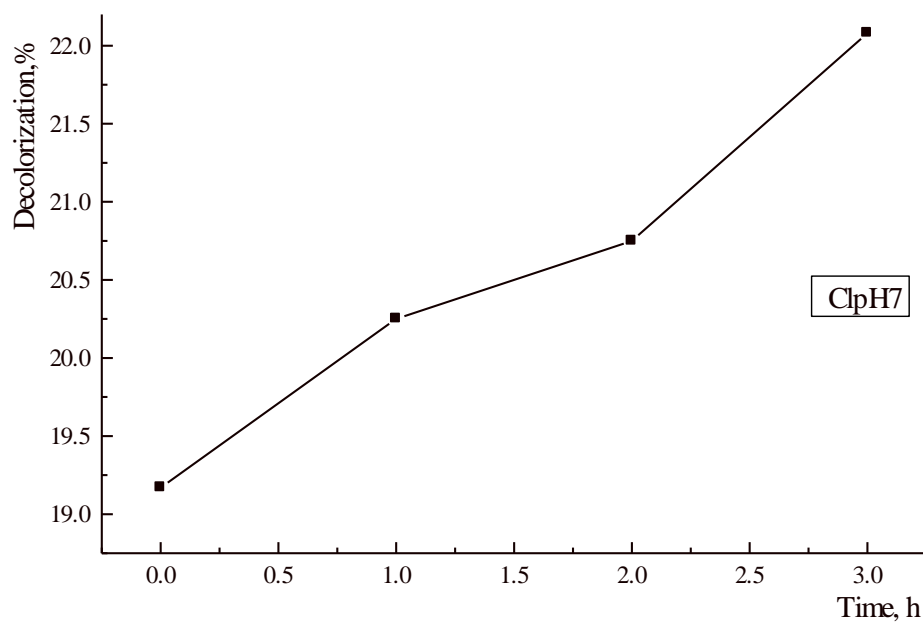


Рис. Б4 – График зависимости % обесцвечивания МО от времени реакции под воздействием УФ-излучения для образца ClpH7

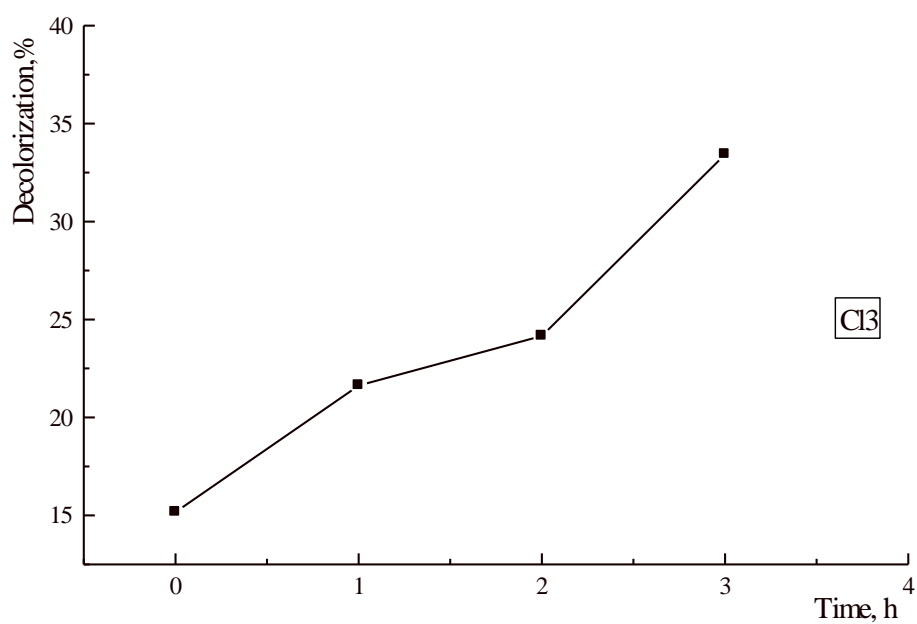


Рис. Б5 – График зависимости % обесцвечивания МО от времени реакции под воздействием УФ-излучения для образца C13

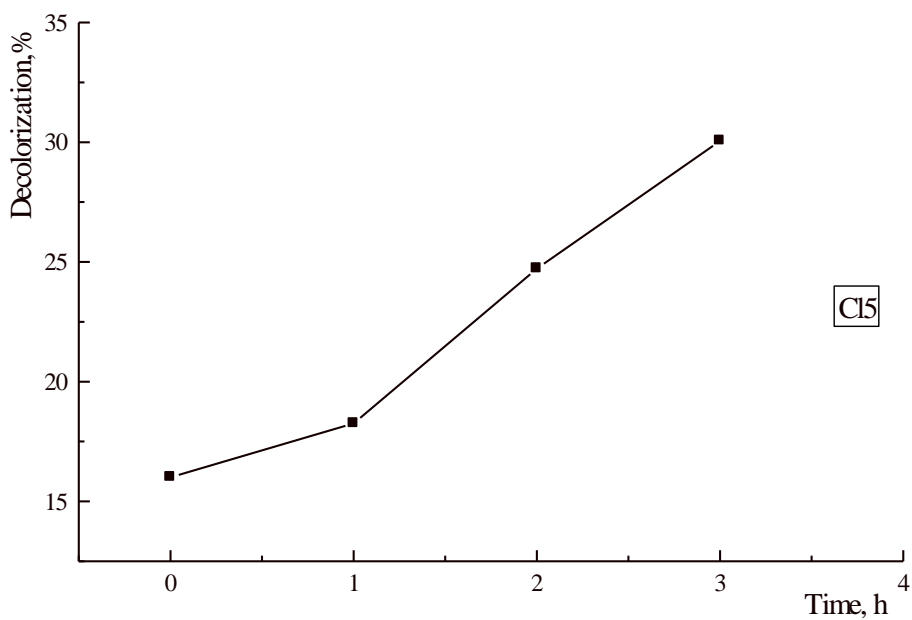


Рис. Б6 – График зависимости % обесцвечивания МО от времени реакции под воздействием УФ-излучения для образца C15

ПРИЛОЖЕНИЕ В

УФ-спектры раствора МО после разложения в присутствии оксихлоридов иттрия

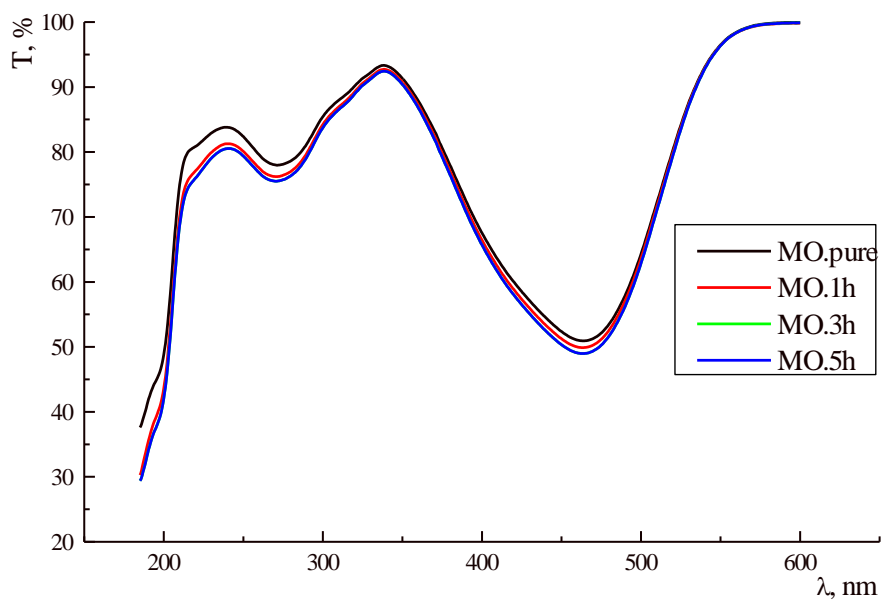


Рис. В1 – Чистый МО под воздействием УФ-излучения

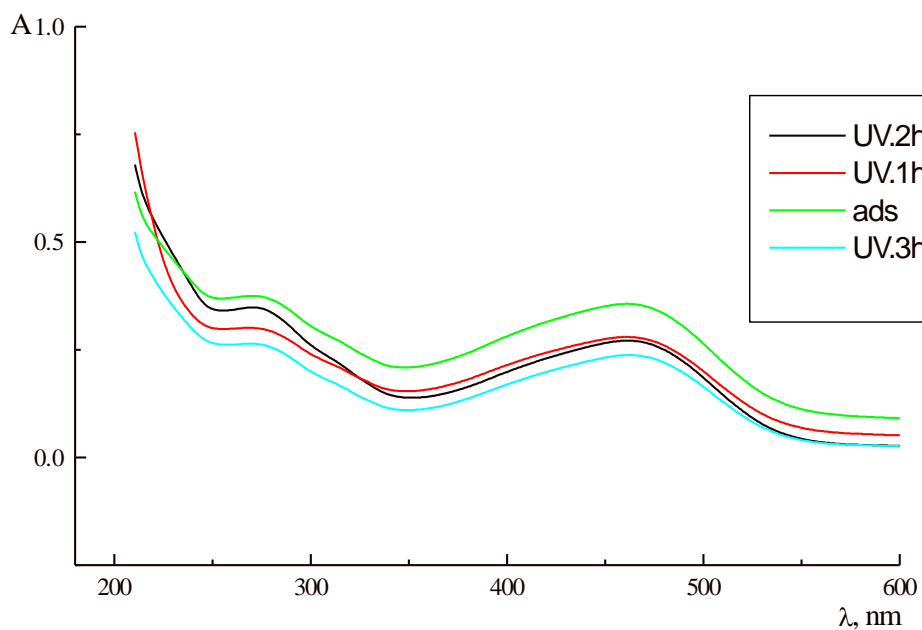


Рис. В2 – УФ разложение метиленового-оранжевого в присутствии Cl₂

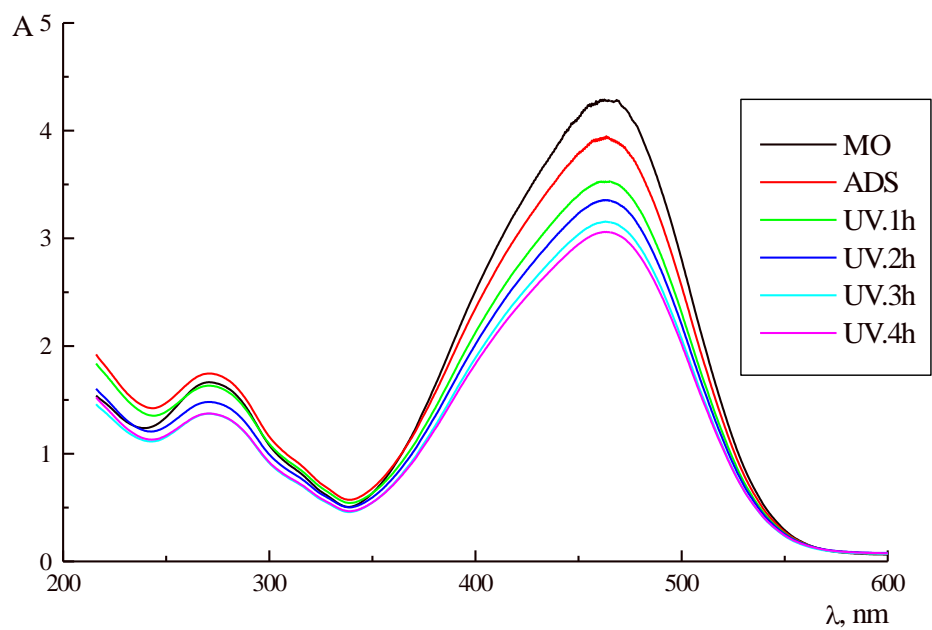


Рис. В3 – УФ разложение МО в присутствии образца оксихлорида иттрия С16

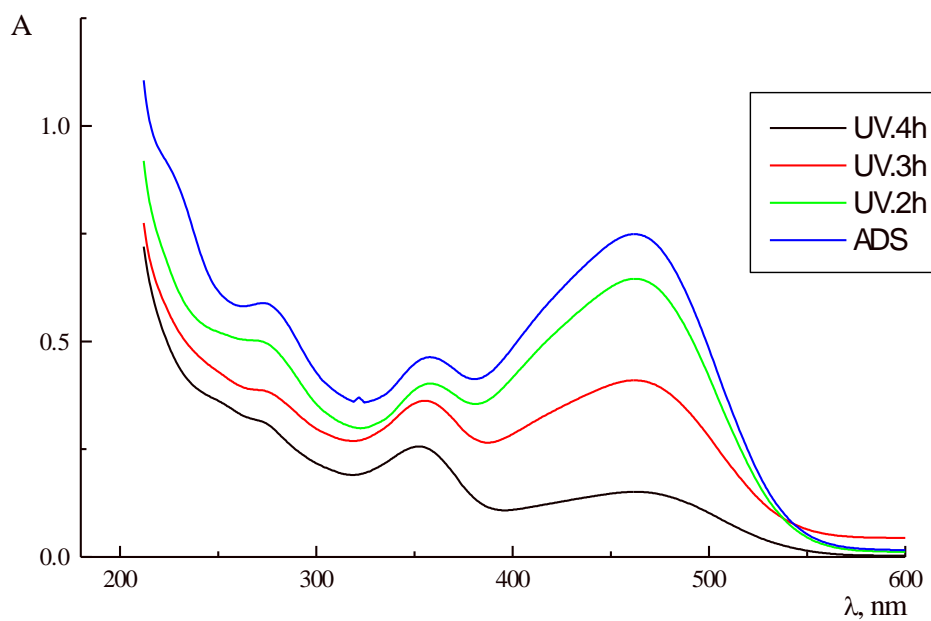


Рис. В4 – УФ разложение метиленового-оранжевого в присутствии С17

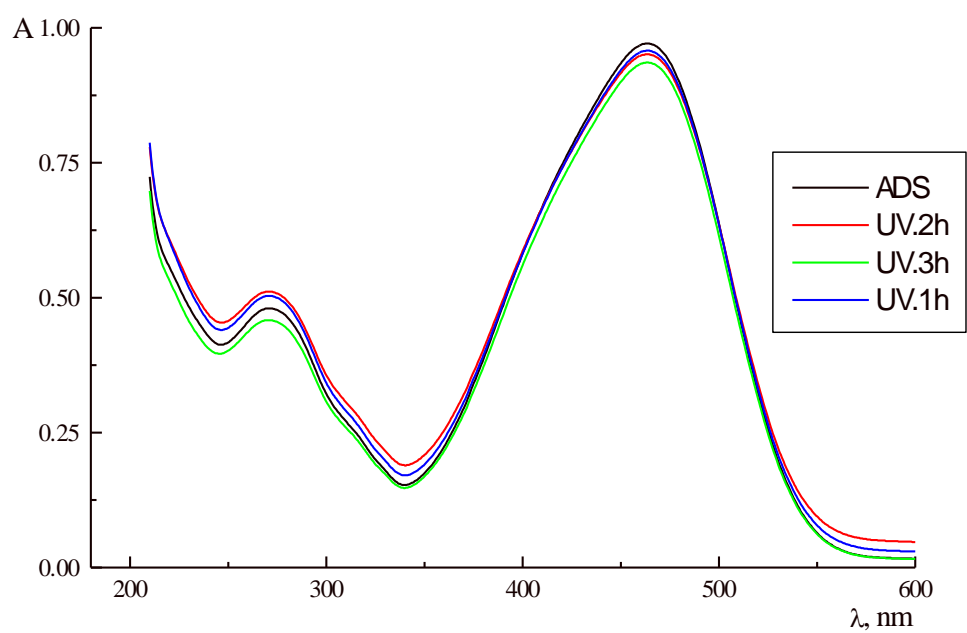


Рис. В5 – УФ разложение метиленового-оранжевого в присутствии ClpH7

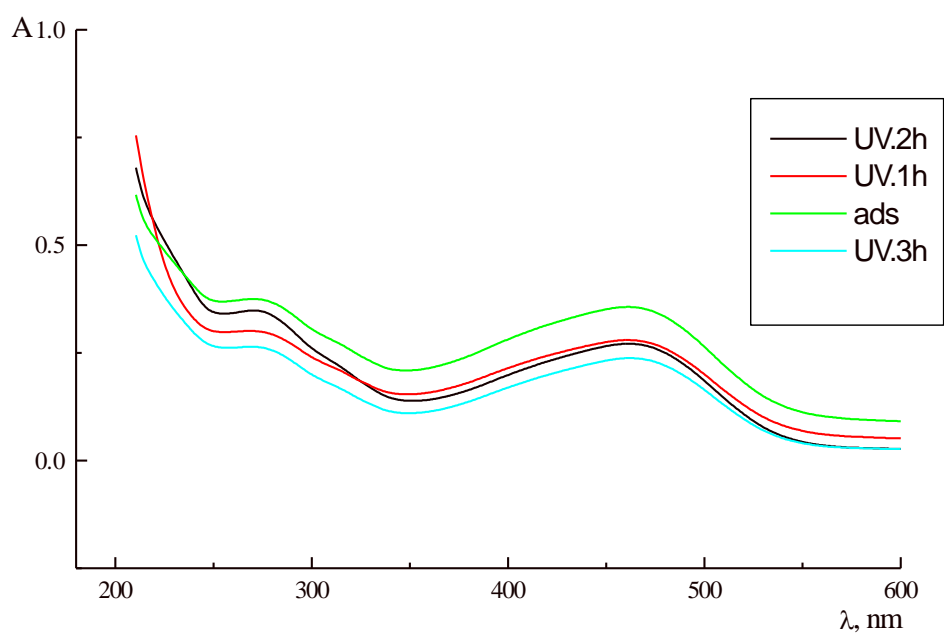


Рис. В6 – УФ разложение метиленового-оранжевого в присутствии Cl3

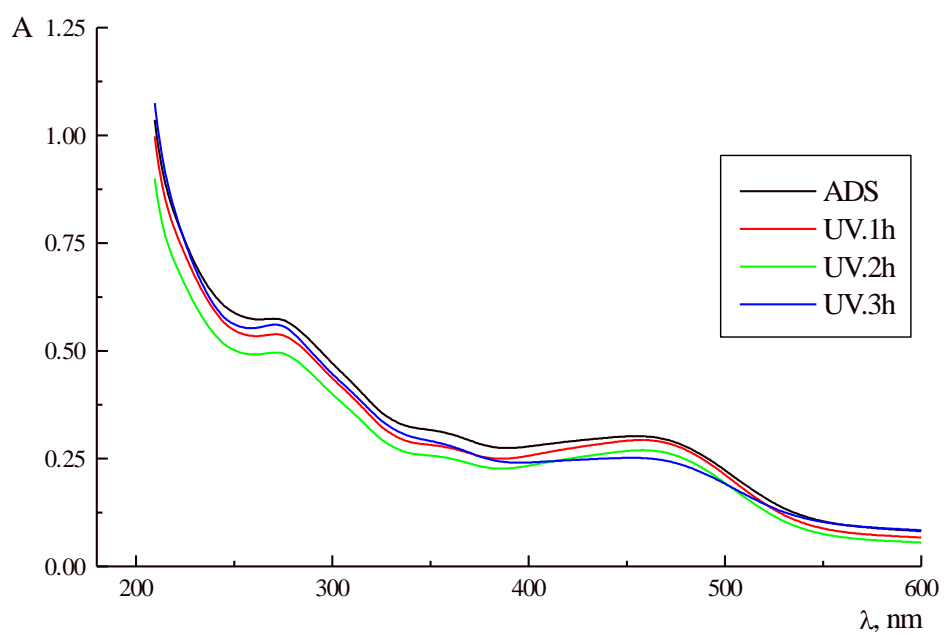


Рис. В7 – УФ разложение метиленового-оранжевого в присутствии С15