

УДК 546.831:541.64:532.135

ВЛИЯНИЕ pH СИНТЕЗА НА ФИЗИКО–ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОКСИГИДРАТОВ ЦИРКОНИЯ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ В ОСОБЫХ УСЛОВИЯХ

В.В. Авдин, Ю.И. Сухарев, Т.В. Мосунова, В.В. Коростелёва
e-mail: wik22@inbox.ru

Южно–Уральский государственный университет, Челябинск, Россия

Статья поступила 14 марта 2003 г.

Введение

Оксигидраты циркония являются классическими неорганическими сорбентами [1, 2]. Авторами ранее показано [3], что на сорбционные и оптические характеристики цирконогелей оказывает влияние электромагнитное облучение при синтезе. Образцы синтезированные в особых условиях [4], имеют волнообразные изотермы сорбции в системах «оксигидрат циркония — растворы нитратов редкоземельных элементов (РЗЭ)» [5]. В настоящей работе представлены результаты исследования влияния pH синтеза на сорбционные и термолитические характеристики оксигидратов циркония, синтезированных по оригинальной методике [5].

1. Экспериментальная часть

Образцы оксигидрата циркония получали по методике медленного осаждения раствором аммиака ($\rho = 0,987 \text{ г/см}^3$) из растворов оксихлорида циркония (квалификации ЧДА) с последующим медленным изотермическим высушиванием. Способ подробно описан в работе [4]. Температура синтеза лежала в интервале 17—19 °С; освещение естественное; количество исходной соли (в пересчете на ионы циркония) 0,07 моль; объем реактора был постоянным и равным 5 л. pH синтеза: 8,55; 8,75; 9,05; 9,25. Значения pH выбраны на основании рекомендаций работы [5]. Маточный раствор декантировали, гели отфильтровывали и высушивали на фильтре при постоянных температуре и влажности до воздушно–сухого состояния. При каждом pH получено и исследовано 3—5 образцов.

Сорбционные свойства изучали в системах «оксигидрат циркония — растворы нитрата иттрия». Концентрационные изотермы сорбции (зависимости вида $\Gamma = f(C)$, где Γ — сорбционная способность геля, ммоль/г, C — эмпирическая квазиравновесная концентрация сорбата, моль/л) снимали методом изомольных серий по методике, изложенной в работе [6]. Отношение «твердое к жидкому» (Т/Ж) принимали равным 0,01 г/мл. Интервал изменения концентраций сорбата составлял 0,01—0,10 моль/л с шагом 0,01 моль/л. Ионная сила поддерживалась постоянной введением в систему фонового электролита нитрата калия. Концентрацию ионов РЗЭ определяли титрованием комплексом—III с индикатором ксиленоловым оранжевым. Ошибки вычисляли для трех измерений с доверительной вероятностью 95 %.

Термогравиметрические исследования проводили на дериватографе Paulik–Paulik–Erdey 3434–С при скорости нагрева печи 10°С/мин в атмосфере собственных паров. Термолиз исследованных образцов протекает в три стадии в следующих температурных интервалах: 50—310, 320—410, 430—490°С. Первым двум интервалам соответствуют эндотермические (дегидрата

ция), а третьему — экзотермический процесс. Экзотермический пик (эффект раскалывания), как известно [1, 2], соответствует переходу образца из аморфного состояния (а) в кристаллическое состояние (к). Расчет дериватограмм производили по методике, изложенной в работе [7]. Были вычислены: относительная энтальпия процесса (ΔH); количество отщепленной воды (k , моль H_2O / моль ZrO_2); отношение $\Delta H/k$, характеризующее удельные затраты энергии на дегидратацию моля воды.

2. Результаты и их обсуждение

Усредненные изотермы сорбции ионов иттрия для различных pH синтеза представлены на рис. 1. Как видно из рисунка, повышение pH синтеза приводит к периодическому изменению сорбционных свойств, что соответствует аналогичным зависимостям, полученным ранее для оксигидратов РЗЭ [8].

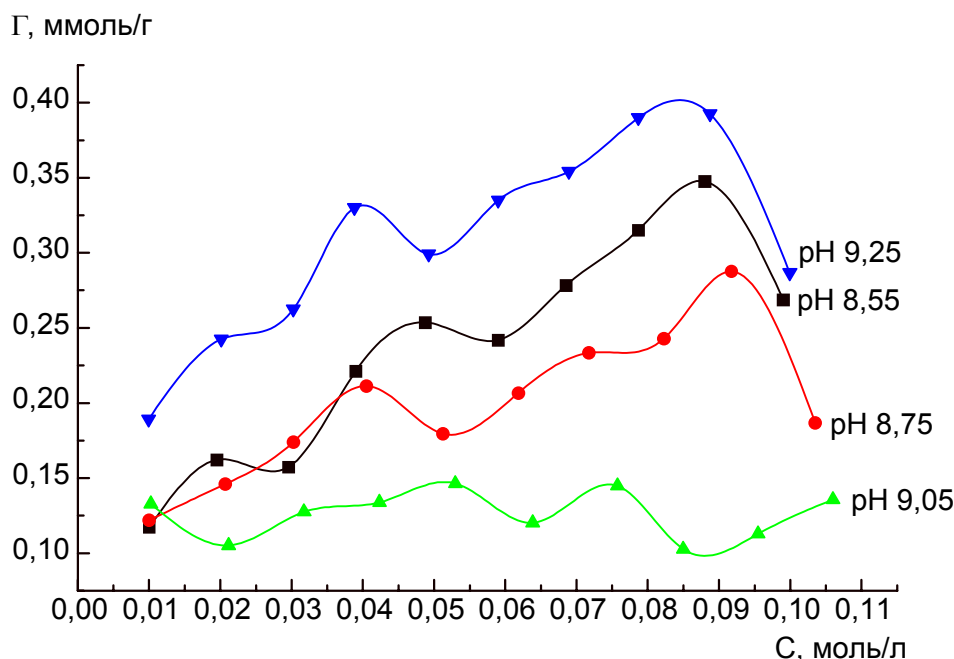


Рис. 1. Усредненные изотермы сорбции ионов иттрия образцами оксигидрата циркония, полученными при разных pH

Все сорбционные изотермы математически аппроксимируются с коэффициентом корреляции выше 0,98 эмпирическим уравнением, полученным для подобных систем в работе [9]:

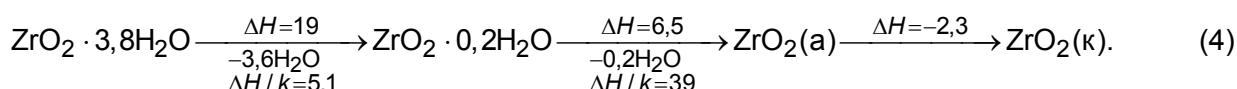
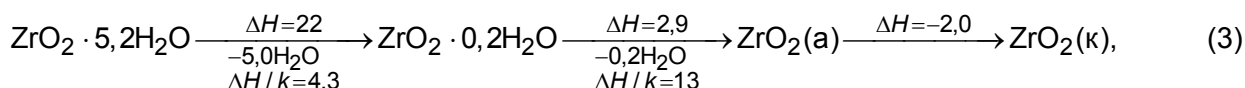
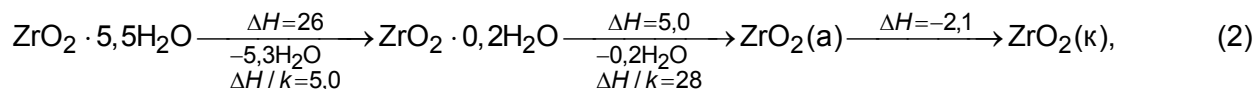
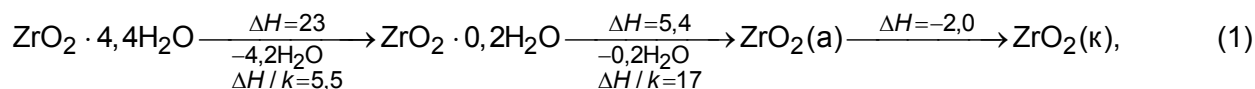
$$\Gamma = a + b \frac{\sin(C \cdot h + d)}{C^g} + b_1 \frac{\sin(C \cdot h_1 + d_1)}{C^g} + e \cdot \lg(C),$$

где $a, b, b_1, h, h_1, d, d_1, e, g$ — некоторые параметры приближения. Численные значения данных параметров приближения приведены в таблице.

Параметры приближения усредненных изотерм сорбции ионов иттрия оксигидратами циркония, синтезированными при разных pH

pH	параметры приближения									коэфф. коррел.
	a	b	c	d	g	b ₁	c ₁	d ₁	e	
8,55	0,561	-1,802	-137,6	11,09	-0,097	1,788	-136,6	11,04	0,105	0,9941
8,75	0,371	-0,723	-226,8	19,72	-1,293	0,835	-130,2	12,47	0,056	0,9962
9,05	0,088	-0,021	41,98	14,12	-0,280	-0,047	186,6	-8,728	-0,010	0,9844
9,25	0,588	4,758	-271,3	31,08	-1,690	3,435	182,1	-12,33	0,088	0,9989

На рис. 2 приведены кривые ДТА, а уравнения (1)—(4) иллюстрируют усредненные схемы термического разложения образцов оксигидрата циркония, синтезированных при pH соответственно 8,55; 8,75; 9,05; 9,25.



При термолизе оксигидратов циркония, по данным работы [10] в интервале температур 50—310 °С происходит отщепление адсорбированной влаги, координационной воды (аква-групп) и концевых OH-групп, при температурах 320—410 °С — дегидратация ол-связей.

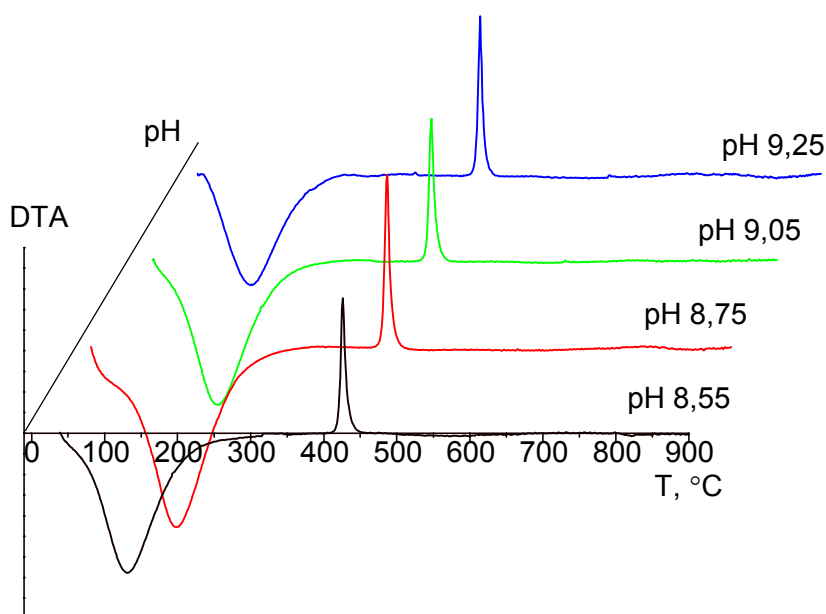


Рис. 2. Усредненные кривые ДТА образцов оксигидрата циркония, полученных при разных pH

Согласно представлениям об оксо-оловом полимерном строении оксигидратной матрицы и автоволновом механизме формообразования, изложенным в работах [11, 12], оксигидратный гель состоит из вихреобразных структур (пейсмекеров), имеющих высокую степень полимеризации, и низкомолекулярных гелевых фрагментов. Пейсмекеры образованы параллельно расположенными полимерными цепями (или слоями) и имеют мезофазоподобную упорядоченность. В низкомолекулярных фрагментах полимерные цепи расположены неупорядоченно. Согласно расчетам [13], в неупорядоченных фрагментах геля OH-, аква- и ол-группы находятся как снаружи, так и внутри полимерных образований. С ростом степени полимеризации начинает проявляться спиралевидная организация полимерных цепей (слоев) и OH- и аква-группы «выворачиваются» на поверхность, а ол-группы — внутрь гелевых агрегатов. Такое строение обуславливает дифференцированную дегидратацию типов связанной воды разных полимерных образований. В частности, в пейсмекерах ол-группы дегидратируются трудней, а OH-группы и аква-группы — легче, чем в неупорядоченных гелевых фрагментах. Доступность OH- и аква-групп повышает сорбционные свойства вихреобразных структур. Таким образом, удельные энергозатраты на

дегидратацию ол–связей повышаются с ростом степени полимеризации. Энтальпия перехода в кристаллическое состояние, очевидно, возрастает с увеличением доли мезофазоподобных спиралевидных образований: в таких участках полимеры уже частично упорядочены, что уменьшает затраты энергии на перестройку структуры и облегчает кристаллизацию.

Анализ экспериментальных данных позволяет прийти к следующим выводам.

1. Наибольшими сорбционными свойствами обладают гели, полученные при pH 8,55 и 9,25 (рис. 1). Данные образцы имеют максимальные удельные энергозатраты на дегидратацию в первом температурном интервале (50—310 °C)

2. При повышении pH синтеза с 8,55 до 9,25 наблюдается периодическое изменение количества адсорбированной влаги (аква–групп): на кривых ДТА появляется характерное низкотемпературное «плечо» (рис. 2).

3. Количество ол–связей при изменении pH остается примерно одинаковым, однако при повышении pH удельные энергозатраты во втором эндотермическом интервале изменяются периодически с положительным трендом, имея максимумы при pH 8,75 и 9,25 (уравнения (1)—(4)). Логично предположить, что симбатно изменяется степень полимеризации, которая также периодически зависит от pH синтеза.

4. Сопоставляя факты, перечисленные в пп. 1—3, можно сделать вывод, что в образцах, синтезированных при низких pH, сорбция протекает не только на концевых ОН–, но и на аква–группах. С ростом pH синтеза происходит уменьшение количества концевых аква–групп и увеличение доступности ОН–групп. Последние являются более активными сорбционными центрами [2], так как кислород в ОН–группах имеет две свободные электронные пары, а в координированных молекулах воды — одну. Поэтому увеличение сорбционной способности означает возрастание доли сорбционных процессов, протекающих на ОН–группах.

5. Согласно данным работы [14], в оксигидратах циркония имеется несколько типов пейсмерков, различающихся размерами. С учетом пунктов 1—4, можно сделать вывод, что изменение pH (при прочих равных условиях) периодически перераспределяет доли различных пейсмерков в структуре образцов, оставляя количество неупорядоченных гелевых агрегатов постоянным.

Заключение

Физико–химические свойства оксигидрата циркония, синтезированного из низкоконтентированных растворов медленным осаждением при помощи аммиака с последующим медленным высушиванием в изотермических условиях периодически зависят от pH синтеза. При повышении pH синтеза с 8,55 до 9,25 наблюдается корреляция между сорбционными свойствами гелей, изменением соотношения типов воды в образце, степенью полимеризации и долей спиралевидных гелевых образований.

В образцах, полученных при низких pH, сорбция ионов протекает как на концевых ОН–, так и на аква–группах. С ростом pH синтеза происходит уменьшение количества концевых аква–групп и увеличение доступности ОН–групп. При этом происходит повышение доли сорбционных процессов, протекающих на ОН–группах.

Оксигидраты циркония состоят из нескольких типов спиралеобразных фрагментов (пейсмерков), различающихся размерами и бесструктурных гелевых агрегатов. Изменение pH (при прочих равных условиях) периодически перераспределяет доли различных пейсмерков в структуре образцов, оставляя постоянным количество неупорядоченных гелевых агрегатов. Работа выполнена по гранту Министерства образования РФ (проект № T02–09.4–643).

Список литературы

1. Рейнтен Х.Т. Строение и свойства адсорбентов и катализаторов. М., 1973. 322 с.
2. Сухарев Ю.И. Синтез и применение специфических оксигидратных сорбентов. М.: Энергоатомиздат, 1987. 120 с.
3. Авдин В.В., Сухарев Ю.И., Мосунова Т.В., Кострюкова А.М. Исследование оптических свойств оксигидрата циркония // Известия Челябинского научного центра УрО РАН, 2002. № 4. С. 104—108.

4. Сухарев Ю.И., Авдин В.В. Синтез и термолиз аморфного оксигидрата лантана // Журн. неог. хим., 2001. Т. 46. № 6. С. 893—898.
5. Авдин В.В., Сухарев Ю.И., Мосунова Т.В., Ширшова Н.С. Некоторые сорбционные особенности оксигидрата циркония // Известия Челябинского научного центра УрО РАН, 2002. № 3. С. 73—78.
6. Сухарев Ю.И., Лепп Я.Н. О сорбционных характеристиках оксигидратов некоторых редкоземельных элементов // Неорганические материалы. 1995. Т. 31. № 12. С. 1562—1566
7. Лепп Я.Н. Периодический характер и воспроизводимость морфологических и сорбционных характеристик оксигидратов иттрия и гадолиния / Дисс. ... канд. хим. наук. Челябинск: ЮУрГУ, 1998. 230 с.
8. Сухарев Ю.И., Авдин В.В. Синтез и периодичность свойств аморфного оксигидрата лантана // Журн. неог. хим., 1999. Т.44. № 7. С. 1071—1077.
9. Сухарев Ю.И., Авдин В.В. Сорбционные изотермы в системах «оксигидрат лантана — растворы собственной соли» // Известия Челябинского научного центра УрО РАН, 1998. Вып. 2. С. 64—69.
10. Сухарев Ю.И., Антоненко И.В. Термические превращения структурированных гелей оксигидрата циркония // Известия Челябинского научного центра УрО РАН, 2002. № 4. С. 131—136.
11. Sukharev Y.I., Potemkin V.A., Markov B.A. Autowave processes of forming gels as a cause of the coloring of oxyhydrate gels (the chromatic effect) of some rare earth metals (yttrium, gadolinium) // Colloid and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 194, 2001. P. 75—84.
12. Сухарев Ю.И., Потемкин В.А., Курмаев Э.З., Марков Б.А., Апаликова И.Ю., Антоненко И.В. — Автоволновые особенности полимеризации оксигидратных гелей тяжелых металлов // Журн. неорг. химии, 1998. Т. 61. № 6. С.855—863.
13. Sukharev Yu.I., Krupnova T.G., Lyman A.A. Mesophase-like nature of forming gel yttrium and zirconium oxyhydrates // Известия Челябинского научного центра УрО РАН, 2002. № 1. С. 59—63.
14. Sukharev Yu.I., Markov B.A., Antonenko I.V. Circular Autowave Pacemakers in Thin-layered Zirconium Oxyhydrate // Chemical Physics Letters, 2002. V. 356: 1—2, P. 55—62.