

подъем температуры синтеза от 900 до 1250 °С, также как и увеличение времени отжига, приводит к укрупнению частиц за счет рекристаллизации. Низкая скорость набора температуры спекания приводит к большому разбросу частиц по размерам, увеличение скорости нагрева способствует активации механической диффузии и обеспечивает однородность микроструктуры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1.Mahmoud F. Zawrah, Adel B. Shehata, Esam A. Kishar, Randa N. Yamani Synthesis, hydration

and sintering of calcium aluminate nanopowder for advanced applications // Comptes Rendus Chimie. 2011. Vol. 14. № 6. P. 611 – 618.

2.Park Y.J., Effects of crystals structures on luminescent properties of Eu doped Ca-Al-O systems / Y.J. Park, Y.J. Kim. // J. Ceram. Int. 2007. P.2843.

3.Hofmeister A.M., Wopenka B., Locock A.J. Spectroscopy and structure of hibonite, grossite, and CaAl₂O₄: Implications for astronomical environments // Geochimicaet Cosmochimica Acta. 2004. V. 68. № 21. P. 4485 – 4503.

4.Селюнина Л. А., Мишенина Л. Н. Исследование процесса формирования алюмината кальция золь-гель методом // Труды VIII Международной научной школы-конференции «Фундаментальное и прикладное материаловедение» Барнаул: Изд-во АлтГТУ, 2011. С. 97 – 103.

УДК 620.22:621:539.3

АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ОКСИДА ЦЕРИЯ(IV)

О.С. Халипова, С.А. Кузнецова, В.В. Козик

Методами рН–метрии, ИК спектроскопии, растровой электронной микроскопии исследована морфология и кислотно-основные свойства поверхности образцов оксида церия(IV) полученных термическим разложением нитрата церия(III) и нитрата гидроксосалицилата церия(III). Установлено, что состав предшественника оказывает влияние на состояние поверхности СеО₂, которое и определяет его адсорбционные свойства.

Ключевые слова: свойства оксида церия(IV), морфология поверхности, адсорбция

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время существует проблема сильного загрязнения сточной воды. Одним из решений данного вопроса является улучшение качества очистки сточных вод (новые технологии, реагенты, сорбенты) промышленных предприятий от высокотоксичных веществ, в том числе от соединений шестивалентного хрома [1], которые попадают в стоки при производстве нержавеющей стали, текстильных красок, консервантов дерева, а также при процессах хромирования металлов. Предлагаемые в настоящее время сорбенты (активированный уголь, оксид железа(III)) обладают хорошей поглотительной способностью, но большим временем адсорбции [2]. Поэтому актуальными являются исследования, направленные на создание новых сорбентов, которые характеризуются высокой степенью поглощения токсиканта при малом времени.

В предыдущей работе нами была показана возможность адсорбции K₂Cr₂O₇ на ок-

сиде церия(IV) [3]. Целью настоящей работы является исследование влияния состава предшественника синтеза СеО₂ на его адсорбционные свойства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оксид церия(IV) в дисперсном состоянии получали методом термического разложения солей церия(III). Для синтеза оксида (обр.1) использовали Се(NO₃)₃·6H₂O марки ч.д.а. (завод производитель «Редкие металлы» г. Новосибирск) и нитрат гидроксосалицилата церия(III) (обр.2), который получали из спиртового раствора на основе нитрата церия(III) и салициловой кислоты (C₆H₄ОНCOOH) по методике, предложенной нами ранее [4]. Образец 1 синтезировали при температуре 600°С, образец 2 – при температуре и 425°С. Ранее [5] нами было показано, что использование нитрата гидроксосалицилата церия(III), в качестве предшественника, позволяет снизить энергию активации процессов разложения и температуру синтеза СеО₂ с 600°С (температура разложения Се(NO₃)₃·6H₂O [6]) до 425°С.

Структурные параметры и фазовый состав полученных образцов CeO_2 определяли рентгенофазовым анализом (РФА) на дифрактометре XRD-6000 (CuK α – излучении) с использованием баз данных PCPDFWIN и программы полнопрофильного анализа POWDER CELL 2.4. Морфологию CeO_2 в дисперсном состоянии исследовали на растровом электронном микроскопе «HITACHI TM-3000». Оценку параметров пористой структуры и удельной поверхности материалов проводили с помощью автоматического газоадсорбционного анализатора TriStar II. Кислотно-основные свойства синтезируемых оксидов исследовали методом рН-метрии и ИК спектроскопии. Измерения рН суспензий проводили на рН-метре «Мультитест» по методике, представленной в работе [7]. ИК-спектры снимали на спектрофотометре Nicolet 6700 с приставкой НПВО в диапазоне частот 500 – 4000 см^{-1} .

Синтезируемые образцы CeO_2 использовали как сорбенты. Эксперимент проводили на модельных растворах сточных вод с концентрацией Cr(VI) 100 мг/л, приготовленных на основе бихромата калия. Для определения содержания $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в модельных растворах использовали фотометрический метод (точность метода составляет $\pm 0,6\%$). Измерения проводили на фотоэлектрическом колориметре-нефелометре КФК – 2 при длине волны 364 нм [2] (максимальное поглощение света раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в видимой области спектра).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенофазовый анализ полученных при данных условиях оксидов показал, что образцы 1 и 2 представляют собой 100% фазу CeO_2 (табл.1) кубической модификации с близкими параметрами решетки (а) и областями когерентного рассеивания (ОКР) 11 – 15 нм (табл.2).

Таблица 1 - Данные РФА продуктов синтеза

Интенсивность, %	Величина межплоскостных расстояний, Å		
	CeO_2 , [8]	Образец 1	Образец 2
100	3,12	3,12	3,12
90	1,91	1,91	1,91
80	1,63	1,63	1,63
60	2,71	2,71	2,71
10	1,56	1,56	1,56

Исследование удельной поверхности вышеуказанных оксидов показало, что использование в качестве сорбента соединения с органическим лигандом позволяет получать порошок CeO_2 , который характеризуется более развитой удельной поверхностью ($S_{\text{уд.}}$) и большим размером пор ($R_{\text{пор}}$) (табл.2).

Таблица 2 - Свойства синтезируемых порошков CeO_2

Свойства	Образец 1	Образец 2
а, нм	5,410	5,13
ОКР, нм	15	11
$S_{\text{уд.}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	60,00	62,55
$R_{\text{пор}}$, Å	106	119
$\text{pH}_{\text{ИИТ}}$	6,92	6,74
q_t , мг/г	2,52	4,02

При исследовании кислотно-основных свойств CeO_2 установили, что все порошки являются твердой кислотой по Льюису [2]. Методом рН-метрии определили $\text{pH}_{\text{ИИТ}}$ образцов (табл.2). Из табл.2 видно, что большей кислотностью (большей кислородной нестехиометрией) характеризуется образец 2. Наличие координационно-ненасыщенных атомов церия на поверхности оксида церия(IV) подтверждается данными ИК спектроскопии. В ИК-спектрах поверхностей обоих образцов наблюдаются колебания связей: 1056,7; 1058,2 см^{-1} – $(\text{Ce}-\text{O})_{\text{пов.}}$; 1538,7; 1538,0 см^{-1} – $[\text{O}_2]_{\text{адс.}}$; 3364,6; 3352,8 см^{-1} – $(\text{OH})_{\text{адс.}}$ – адсорбированных из воздуха. Все эти результаты свидетельствуют о возможности адсорбции на поверхности CeO_2 отрицательно заряженных ионов, в том числе из растворов их солей. Основываясь на литературных данных [9] можно предположить, что оксид церия(IV) способен адсорбировать бихромат-ион за счет химического взаимодействия между Ce^{IV} и кислородом $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ – группы заряженной отрицательно.

Сорбцию CeO_2 изучали на модельных растворах сточных вод, концентрация бихромата калия в которых превышала в 100 раз его предельно допустимую концентрацию (ПДК) для водоемов бытового пользования (ПДК = 0,1 мг/л). Процесс адсорбции проводили в статических условиях. Степень адсорбции $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ на CeO_2 в мг/г вычисляли по формуле:

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{m_s} \cdot V$$

где C_0 и C_t – концентрация $K_2Cr_2O_7$ соответственно в начале и конце процесса адсорбции, мг/мл; V – объем раствора, мл; m_s – масса оксида церия(IV), г. На рис. 1 представлена зависимость степени адсорбции бихромата калия от времени при 20°C в модельных растворах на синтезируемых образцах.

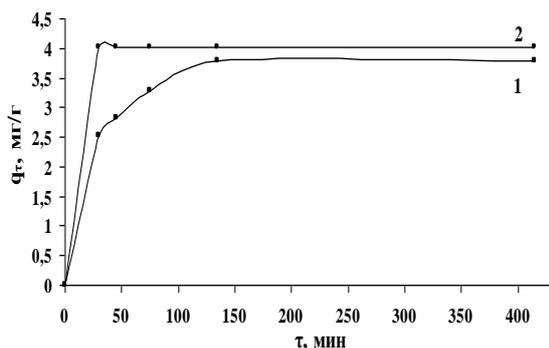
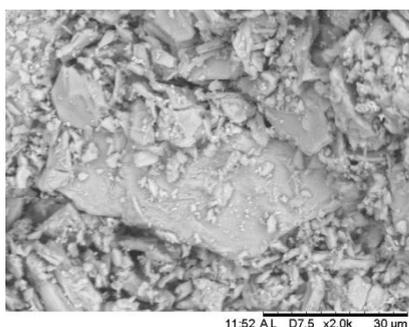


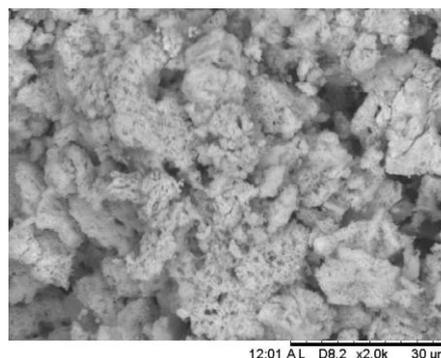
Рисунок 1 - Зависимость степени адсорбции бихромат-иона из раствора $K_2Cr_2O_7$ от времени на синтезируемых оксидах церия(IV): 1 – образец 1; 2 – образец 2

Как видно из рис.1 максимальной степенью адсорбции при меньшем времени характеризуются образцы, полученные из нитрата гидроксосалицилата церия(III). Степень адсорбции на данном образце достигает своего максимума 4,02 мг/г в течение 30 мин. Для образца 1 в течение такого же времени степень адсорбции в 1,6 раза меньше и составляет только 2,52 мг/г.

Различие в свойствах полученных образцов оксида церия(IV) может быть связано не только со степенью координационной насыщенности, но и с различной морфологией их поверхности. Это подтверждается результатами растровой электронной микроскопии. Микрофотографии образцов представлены на рис.2.



а



б

Рисунок 2 - Микрофотография порошка SeO_2 , полученного при термическом разложении нитрата церия(III) (а), нитрата гидроксосалицилата церия(III) (б)

Оба образца представляют собой пластинчатые кристаллы. Спекшиеся агрегаты образца 1 имеют размеры порядка 10–100 μm (рис.2, а). Размеры агрегатов образца 2 на порядок меньше и составляют 5–30 μm (рис.2, б). Из вышесказанного следует, что использование при синтезе SeO_2 предшественника, содержащего органический лиганд, позволяет получать оксидные порошки более рыхлой структурой. Высокая пористость данных материалов обеспечивает доступ к большому количеству центров Льюиса, за счет этого образцы характеризуются большей кислотностью поверхности (табл.2) и лучшими адсорбционными свойствами.

ВЫВОД

Таким образом установлено, что использование при синтезе в качестве предшественника нитрата гидроксосалицилата церия(III) позволяет получать порошки оксида церия(IV), характеризующиеся более высокими адсорбционными свойствами при малом времени сорбции, чем порошки SeO_2 , полученные термическим разложением $Se(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$. Это может быть объяснено влиянием органического лиганда на процессы термической деструкции соли, что вызывает изменение морфологии поверхности синтезируемых образцов, а следовательно, и адсорбционных свойств оксида церия(IV).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вредные вещества в промышленности. Справочник для химиков, инженеров и врачей. Под. Ред. Н.В. Лазарева, И.Д. Гадаскиной – Л.: Химия, 1997. – Т. 3. – 608 с.

2. Гошу Й.В., Царев Ю.В., Костров В.В. Изучение процесса адсорбции хрома(VI) на оксиде железа(III)// сб. статей 4-ой Международной конференции «Сотрудничество для решения проблемы отходов» – Харьков:–2007. – С. 265-268.

3. Халипова О.С., Кузнецова С.А. Получение сорбентов на основе SeO_2 // Тезисы докладов XIV международной конференции «Наукоемкие химические технологии–2012». гос. ун-т тонких хим. технологий им. М.В. Ломоносова – М.: изд-во МИТХТ, 2012. – С. 369.

4. Козик В.В., Кузнецова С.А., Халипова О.С. Получение тонких пленок диоксида церия из растворов салицилата церия(III)// журнал Химическая технология. – 2010. – Т.11, вып. 4. – С. 203 – 208.

5. Халипова О.С., Кузнецова С.А., Козик В.В.

Влияние салициловой кислоты на процесс термолитиза пленкообразующего раствора на основе нитрата церия(III)// журнал Ползуновский вестник. – 2011. – вып. 4 – 1. – С. 74 – 77.

6. Серебренников В.В. Курсы химии редкоземельных элементов (скандий, иттрий, лантаниды)/ В.В. Серебренников – Томск: Изд-во Томск. гос. ун-та, 1963. – 440 с.

7. Минакова Т.С. Адсорбционные процессы на поверхности твердых тел. – Томск.: изд-во Томск гос. ун-та, 2007. – 260 с.

8. American Society for Testing Materials Inorganic Plain Cards. Philadelphia, 1946 – 1969.

9. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы – М.: Химия, 1989. – 464 с.

УДК 620.22:621:539.3

ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА MoO_3

Л.Н. Бугерко, Н.В. Борисова, В.Э. Суровая*, Г.О. Еремеева

Степень превращения пленок MoO_3 ($d = 8-130$ нм) при увеличении времени облучения, а также при уменьшении толщины пленок в атмосферных условиях – возрастает. При облучении пленок MoO_3 обнаружено уменьшение оптической плотности в диапазоне $\lambda = 310 - 435$ нм и формирование максимума поглощения при $\lambda = 870$ нм. Предложен механизм превращения пленок MoO_3 , включающий: формирование в процессе приготовления и термообработки пленок MoO_3 центра $[(\text{Va})^{++} e]$, переход электрона из валентной зоны на уровень центра $[(\text{Va})^{++} e]$ с образованием центра $[(e (\text{Va})^{++} e)]$.

Ключевые слова: оксид молибдена (VI), облучение, механизм.

ВВЕДЕНИЕ

Выяснение природы и закономерностей процессов, протекающих в наноразмерных слоях различных материалов под действием различных энергетических факторов, представляет значительный интерес как для физики и химии твердого состояния и общей теории гетерогенного катализа, так и в связи с необходимостью разработки реальных систем с управляемым уровнем чувствительности к различным внешним воздействиям.

Среди разнообразных неорганических материалов особое место занимает оксид молибдена (VI). Оксид молибдена (VI) и системы на его основе привлекают внимание исследователей различного профиля [1-18]. MoO_3 применяется для получения молибдена (его сплавов и соединений), как составная часть керамических глин, глазури, эмалей, красителей. Его используют в качестве катализатора в органическом синтезе, при переработке нефти (крекинг, гидроочистка, риформинг), он добавляется в качестве присад-

ки к моторным маслам. Оксид молибдена (VI), нанесенный на различные носители (диоксид титана, кремнезем), вызывает фотостимулированную конверсию метана и метансодержащих газовых смесей (в различных газовых композициях) с достаточно высоким выходом метанола, формальдегида, CO , CO_2 [13-14].

Устройства на основе MoO_3 могут быть рекомендованы к использованию в качестве электрохромных и фотохромных дисплеев [5, 13, 17], электрохромных зеркал или светоперераспределяющих фильтров [4-6], сенсоров для контроля содержания газов в атмосфере [10-12].

В работе представлены результаты исследований направленные на выяснение природы и закономерностей процессов, протекающих в условиях атмосферы в наноразмерных слоях MoO_3 различной толщины при облучении их светом из области собственного поглощения MoO_3 в зависимости от времени облучения.