На правах рукописи

Мосунова Татьяна Владимировна

ФОРМООБРАЗОВАНИЕ ОКСИГИДРАТОВ ЦИРКОНИЯ И ИТТРИЯ В НЕРАВНОВЕСНЫХ УСЛОВИЯХ

Специальность 02.00.04 – «Физическая химия»

Автореферат
диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Челябинск
2005

Работа выполнена на кафедре радиохимии
ГОУ ВПО «Уральский государственный технический университет — УПИ»

Научный руководитель – доктор химических наук, профессор **Ю.В. Егоров.**

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор **А.Г. Рябухин;** кандидат технических наук, доцент **А.Г. Тюрин.**

Ведущее предприятие – Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им И В Тананаева, Кольский научный центр РАН, г. Апатиты.

Защита состоится 16 июня 2005 г., в 14 часов, на заседании диссертационного совета Д 212.298.04 при Южно-Уральском государственном университете

Адрес: 454080, г. Челябинск, пр. им В.И Ленина, 76, ЮУрГУ.
Учёный совет университета, тел. (3512) 67-91-23
Факс (3512) 63-56-72.

Автореферат разослан «14» мая 2005 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета,
доктор физико-математических
наук, профессор **Б.Р. Гельчинский.**

2006-4
7651

2151516

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Окигидраты циркония являются общепризнанными сорбентами для очистки воды от ионов тяжёлых металлов. Оксигидраты иттрия не являются традиционными сорбентами, но представляют собой удобный объект для изучения закономерностей формообразования оксигидратных гелей тяжёлых металлов Классические методики синтеза приводят к низкой воспроизводимости свойств гелей, объясняемой принципиальной невоспроизводимостью исходных коллоидных систем Существующие прикладные и фундаментальные исследования в данной области направлены на повышение воспроизводимости свойств оксигидратных сорбентов. Разработанные методы их синтеза предполагают такую обработку осадка, при которой первоначальная структура разрушается и формируется гель, близкий к термодинамическому равновесию. В частности, синтезированный гель отмывают водой, используя встряхиватель и центрифугу, суспензию геля подвергают кипячению, замораживанию, электролизу, обрабатывают органическими растворителями [1]. Полученные осадки имеют более высокую воспроизводимость, но остаётся неизученной начальная стадия структурообразования. Очевидно, для повышения воспроизводимости необходимо учесть ряд слабых воздействий, оказывающих влияние на формирующуюся коллоидную систему. В работе [2] описана методика синтеза в особых условиях, позволяющая задержать гели в неравновесном («свежеполученном») состоянии, что даёт возможность исследовать кинетику процессов формообразования и получить представления о механизме их протекания.

Актуальность работы заключается в изучении слабых воздействий на начальные этапы формообразования геля, что позволит сформировать более полное представление о механизме формообразования оксигидратов тяжелых металлов.

Целью работы является изучение формообразования и эволюции оксигидратных гелей циркония и иттрия. В соответствии с поставленной целью решались следующие основные задачи.

- обобщить закономерности изменения термолитических и сорбционных свойств аморфного оксигидрата циркония, полученного в разных условиях при помощи различных методик синтеза, сопоставить свои результаты с литературными данными и объяснить обнаруженные явления;
- исследовать влияние электромагнитного излучения на сорбционные и термолитические характеристики оксигидратов циркония и иттрия;

РОС. НАЦИОНАЛЬНАЯ БИБЛИОТЕКА
С.Петербург
09 ... 458

- изучить турбидиметрические кривые гелей оксигидратов циркония и иттрия, полученных в разных условиях при помощи различных методик синтеза и объяснить их на основе структурно-морфологических особенностей гелевых систем;
- исследовать поведение систем «оксигидрат циркония (иттрия) растворы РЗЭ» в статических и динамических условиях в зависимости от параметров синтеза ксерогелей.

Научная новизна. В диссертационной работе впервые:

- систематически исследована зависимость свойств оксигидрата циркония от методов получения и проведена оценка воспроизводимости физико-химических характеристик образцов с высокими сорбционными свойствами;
- изучено влияние электромагнитного излучения на формообразование оксигидратов циркония и иттрия и свойства воздушно-сухих гелей,
- обработкой результатов дифференциального термического анализа (ДТА) выявлены полимерно-структурные области и их доли в фазе гелей оксигидратов циркония и иттрия, а также зависимости этих долей от условий получения образцов;
- с использованием принципа аддитивности характеристик полимерных областей, аналитически описаны сорбционные состояния гелевых систем в координатах «сорбция – время» и «сорбция - равновесная концентрация»

Практическая ценность работы заключается в разработке методики направленного синтеза оксигидратов циркония, имеющих широкое применение в промышленности при очистке природных и сточных вод и получении высокочистых образцов Разработаны новые подходы анализа термолитических данных для данного класса соединений.

Апробация работы. Материалы доложены и обсуждены на XIV и XV Всероссийских молодежных научных конференциях «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, УрГУ, апрель 2004, апрель 2005 гг.), на II Уральской конференции по радиохимии (Екатеринбург, УГТУ-УПИ, октябрь 2004 г.).

Публикации. Основные результаты диссертации опубликованы в 13 статьях.

Структура и объём работы. Диссертация состоит из введения, шести глав, общих выводов, списка использованных источников из 138 наименований, содержит 150 страниц общего текста, включая 42 рисунка и 15 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении кратко излагаются предпосылки для разработки темы диссертации, обосновывается актуальность выполненной работы, представляется научная новизна и практическая значимость.

В первой главе представлен обзор литературных сведений, касающихся полимерной природы водосодержащих соединений циркония и иттрия. В ней, в частности, освещаются вопросы происхождения термина «оксигидрат» как более общего для систем, брутто-формула которых отвечает составу «оксид-вода». Описаны физико-химические свойства иона цирконила, а именно: склонность к гидратации, гидролизу и образованию полигидроксоаквакомплексов. Рассмотрены основные направления «гелевого» и золь-гель процессов получения рассматриваемых неорганических материалов. Проанализированы сведения о гермолизе материалов на основе оксигидратов циркония и иттрия, полученные разными авторами Термическое разложение оксигидратов зависит от условий получения, времени старения и среды, в которой оно протекает. Делается вывод, что у исследователей нет единого мнения относительно схемы дегидратации аморфных образцов, состава промежуточных продуктов, температур максимумов дегидратации и т п Рассмотрены механизм и селективность сорбции ионов, которые зависят от природы сорбента, характера сорбируемых ионов, их концентрации, pH раствора и природы фонового электролита. Показана огромная роль воды в формировании структуры оксигидратов и их физико-химических характеристик; поэтому в литературном обзоре представлены различные точки зрения исследователей о природе связанной воды в данных веществах Рассмотрена неравновесная формально-кинетическая модель эволюции геля, основанная на анализе скоростей расходования мономерных фрагментов (гидратированных ионов) и ионов оксония в межмицеллярной жидкости в условиях, далёких от равновесия, объяснившая затухающий автоволновый характер изменения его свойств В конце первой главы на основании анализа литературных данных сформулированы задачи исследования

Во второй главе представлены методики проведения эксперимента и обработки результатов. Использовали распространённые методы получения и несколько вариантов упрощения метода получения в специальных условиях Специальные условия синтеза (метод 1) заключается в использовании минимальной концентрации исходных реагентов, обеспечивающей образование осадка, смешение реагентов в течение 2-2,5 часов, изотермическое высушивание гелей в течение 2-3 месяцев и др , отсутствие таких стадий, как

интенсивное перемешивание, встряхивание, центрифугирование, отмывка осадка. Методы 2 и 3 отличаются условиями освещения: облучение УФ источником и синтез в темноте соответственно. Методы 4 и 5 от первого способа отличаются соответственно заменой аммиака едким натром, взятым в той же концентрации (1,5 моль/л) и быстрым введением аммиака в раствор оксихлорида циркония. Метод 6 (классический): быстрое добавление при интенсивном перемешивании рассчитанного количества аммиака к раствору оксихлорида циркония, концентрация которого 0,014 моль/л. Метод 7 отличается от предыдущего способом сушки: декантированный и отфильтрованный гель сушили в течение 50 ч при температуре 105°С. Прочие условия такие же, как в методе 6

Использовали реактивы квалификации Х Ч. Облучение светом было изучено более подробно. Образцы синтезировали в темноте, при облучении видимым светом в течение 5 ч и ультрафиолетом в течение 0, 5, 15 ч, 1, 3, 5, 10 и 15 сут. Облучение проводили непрерывно во время осаждения и созревания геля, после чего все образцы гели хранили в темноте при постоянных температуре и влажности.

В солнечном излучении, прошедшим через оконное стекло, УФ лучей очень мало, поэтому в видимом диапазоне облучение проводили рассеянным солнечным светом в условиях естественного освещения в лаборатории при освещённости 150 лк. В качестве источника ультрафиолета использовали ртутную лампу низкого давления ЛУФ-4 со светофильтром УФС6. Диапазон длин волн светофильтра 300 ..400 нм с максимумом 365 нм, пропускание светофильтра в максимуме составляет 50 %. Таким образом, использовалось излучение лишь одной интенсивной линии спектра ртутной лампы - 365 нм. Расстояние от источника до геля подбирали таким образом, чтобы световой поток был таким же, как при облучении видимым светом. Освещённость контролировали при помощи селенового фотоэлемента с учётом его спектральной чувствительности [3].

Сорбционные свойства (зависимости вида $\Gamma=f(C_p)$, где Γ – эмпирическое значение сорбции ионов на геле, ммоль/г, C_p - квазиравновесная концентрация сорбата, моль/л) изучали в системах «гель – растворы нитрата иттрия» стандартным методом с отношением «твердое к жидкому» 0,01 г/мл. Интервал изменения исходных концентраций сорбата составлял 0,01 – 0,10 моль/л с шагом 0,01 моль/л. Ионная сила поддерживалась постоянной введением фонового электролита - нитрата калия. Концентрацию ионов иттрия определяли титрованием комплексоном-III с индикатором ксиленоло-

вым оранжевым. Ошибки вычисляли с использованием распределения Стьюдента для трёх 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 Обработку данных ДТА проводили по методике, опубликованной в литературе [4]. Согласно этой методике, все процессы, происходящие в образце при нагреве, описываются функцией Гаусса. В случае наложения температурных интервалов нескольких разных процессов кривые Гаусса складываются, образуя результирующую кривую ДТА Число гауссианов подбирали таким, чтобы разница между площадями под результирующей кривой и экспериментальной составляла не более 3%. Таким образом, экспериментальную кривую ДТА можно разделить на термические эффекты отщепления воды от разных полимерных участков. Для полученных кривых Гаусса определили площади, температуры вершины пика, начала и конца термических процессов. Были вычислены: относительная энтальпия процесса (ΔH_i); количество отщеплённой воды (k, моль H_2O / моль ZrO_2); отношение $\Delta H/k$, характеризующее удельные затраты энергии на дегидратацию моля воды Энтальпия ΔH_i выражена в относительных единицах, для перевода этих величин в абсолютные энергетические характеристики необходимо значение калибровочного коэффициента для каждого значения температурного интервала дегидратации i, либо знание закона зависимости теплоёмкости образца в данном интервале температур. Так как ни первое, ни второе, точно определить пока не удалось, мы рассматривали относительные значения данных величин, которые, будучи получены в одинаковых условиях и на одном приборе, воспроизводимы, следовательно, сравнимы друг с другом

Оптические свойства изучали турбидиметрическим методом, исследуя водную суспензию геля на приборах КФК-3 и СФ-46. На КФК-3 турбидиметрические кривые снимали в интервале 320...800 нм с шагом 5 нм, на СФ-46 – в интервале 200...400 нм с шагом 2 нм Турбидиметрические кривые (зависимость экспериментальной оптической плотности A от длины волны λ) снимали с гидрогелей оксигидрата иттрия с момента образования осадка с интервалом в 1...3 суток до тех пор, пока образцы сохраняли текучесть. После достижения воздушно-сухого состояния изучали гранулы ксерогелей размером 1,00...1,25 мм. Свежеполученные гели оксигидрата циркония исследовали на спектрофотометре СФ-46 в кварцевой кювете толщиной 10 мм; раствор сравнения – дистиллированная вода. Условия синтеза изменили таким образом, чтобы получить разбавленную, с небольшой оптической плотностью, суспензию геля, которая устойчива в течение нескольких

часов, чего достаточно для проведения измерений. Значения оптической плотности, полученные при данном способе снятия турбидиметрических кривых, определяются поглощением, отражением и рассеянием света, которые зависят от таких неучитываемых факторов, как грансостав геля в изучаемой суспензии, оптическая прозрачность и расположение гранул в участке кюветы, через который проходит пучок света. Поэтому в качестве результата измерений использовали лишь воспроизводимое в эксперименте значение длины волны, соответствующей максимуму или минимуму на кривой

Зависимости $\Gamma = f(t)$ и $\Gamma=f(C_p)$ аппроксимировали при помощи уравнения, полученного в работе [5] для систем «гель – сорбат»

$$\Gamma - \Gamma_0 + \sum_{i=1}^{n} A_i \arcsin\left(\sin\left(\omega_i t + \varphi_i\right)\right), \qquad (1)$$

где Γ_0 – среднее значение сорбции, относительно которого осуществляются колебания значений Г, x – концентрация Ср или время t, A_i - параметры приближения, ω_i – частота колебаний, φ_i – фазовое отклонение, i – номер полимерной области. Оценка адекватности аппроксимации проведена при помощи критерия Фишера.

В третьей главе основное внимание уделено неизученным ранее периодическим свойствам оксигидрата циркония Исследования проведены на образцах, полученных при варьировании условий получения с использованием различных методик синтеза. Любое изменение оригинального метода изменяет цвет и насыщенность окраски гелей [6]. Образцы, синтезированные классическим способом, также нельзя назвать бесцветными. К белым можно отнести только гели, полученные классическим способом с последующей быстрой термической сушкой

Синтез в специальных условиях, обеспечивающих медленную скорость гелеобразования, приводит к направленному структурообразованию в гелевой среде При этом полученные продукты обладают неожиданными свойствами: окраской, меняющейся во времени как по интенсивности, так и по цвету, наличием в гелевой фазе спиралевидных и плоскостных (мезофазоподобных) образований.

На рис. 1 приведены изотермы сорбции ионов иттрия образцами в статических условиях. Как видно из рисунка, лучшими сорбционными свойствами обладают оксигидраты, синтезированные в специальных условиях, худшими – образцы, полученные стандартными способами

Исследования показывают, что оксигидратные системы обладают свойством самоподобия: макроспираль образована аналогичными по форме микроспиралями, которые, в свою очередь, построены из спиралевидных

частиц ещё меньших размеров Формообразование гелей как свежеприготовленных, так и сформированных (высушенных) определяется именно наложением гелевых образований, которые разделены молекулами воды и связаны ол-группами и водородной связью Такие конструкции формируют в пространстве винтовые образования, которые обладают мезофазоподобной упорядоченностью смектического типа.

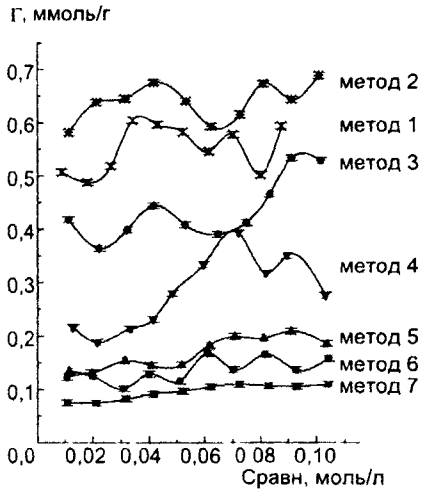


Рис. 1. Изотермы сорбции ионов иттрия оксигидратами циркония, синтезированными разными способами. Цифрами обозначены номера методов синтеза.

Окраска оксигидратных гелей может складываться из квантовой и неквантовой составляющей. Первая обусловлена электронными переходами на сопряженных связях, вторая связана с дифракцией света на мезофазоподобных фрагментах.1

Трудности направленного синтеза и использования оксигидратных материалов обусловлены большим количеством факторов, влияющих на их строение и физико-химические характеристики Основная проблема, с которой сталкиваются при их применении - низкая воспроизводимость сорбционных характеристик, которая объясняется принципиальной невоспроизводимостью исходных коллоидных систем. Учёт слабых воздействий, в частности, слабого электромагнитного излучения приводит к явлениям направленного структурообразования, что позволяет значительно повысить воспроизводимость физико-химических характеристик

Четвёртая глава посвящена исследованию влияния электромагнитного излучения на сорбционные и термолитические свойства оксигидратов циркония и иттрия.

Сорбционные свойства определяются строением оксигидратной матрицы, в частности, наличием и доступностью концевых (не участвующих в оляционной сшивке) ОН-групп. Как следует из расчётов [7], в структурированных частицах (для гелей это спиралевидные и плоскостные образования) количество и доступность концевых ОН-групп выше, чем в гелевых агрегатах без выраженной структуры. При некоторых воздействиях в гелях разви-

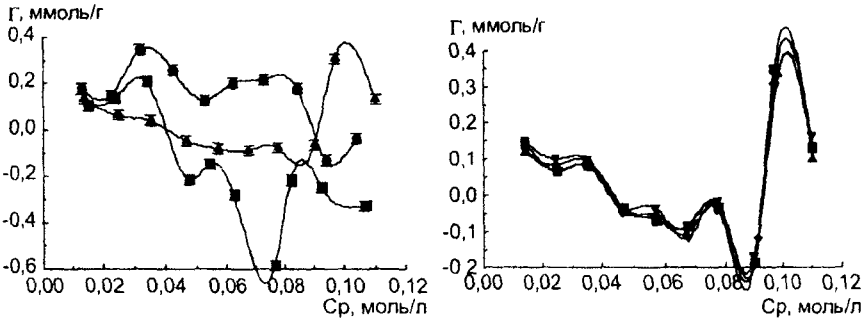
ваются процессы упорядочивания в расположении полимерных цепей; при этом сорбционные свойства изменяются. Воздействовать на макромолекулярные образования можно с помощью излучения, которое взаимодействует с различными олигомерными частицами, в зависимости от длины волны. Поглощённый квант света может вызвать деструкцию частиц. Кроме того, частицы могут рассеять полученную энергию, например, в виде тепла, или истратить её на преодоление энергетического барьера взаимодействия с другими частицами Логично предположить, что частицы, имеющие более термодинамически выгодную структуру, менее склонны к разрушению, чем невыгодные частицы. Таким образом, освещение будет способствовать обогащению полимерной матрицы термодинамически выгодными частицами.

По сравнению с видимым светом, УФ излучение может воздействовать на более крупные олигомерные частицы, поэтому действие ультрафиолета должно быть максимальным. При синтезе в темноте количество невыгодных полимерных частиц должно быть максимальным, а сорбционные свойства – минимальные.

Данные выводы подтверждаются экспериментально. На рис 2 представлены изотермы сорбции ионов Y^{3+} оксигидратами иттрия, синтезированными при разном облучении. Как видно из рисунка, по-разному облучённые и необлученные образцы имеют различные изотермы Однако, для одинаково облучённых образцов сорбционные кривые воспроизводятся очень хорошо. Лучшую воспроизводимость сорбционных и термолитических характеристик в параллельных синтезах имеют образцы, полученные при облучении ультрафиолетом Разброс значений сорбции для них не превышает 3 %, термолитических характеристик 5 %.

Считается, что действие электромагнитного излучения на полимеры в основном заключается в их деструкции. Даже если предположить, что всё излучение будет поглощено, его доза слишком мала для значительного изменения свойств образцов. Влияние электромагнитного облучения, вероятно, в основном заключается в инициировании тех или иных реакций взаимодействия олигомерных частиц, приводящих к формированию полимерных областей определённого строения и размеров. Согласно работам [8, 9], данными областями могут быть пейсмекеры разных типоразмеров Пейсмекеры малых диаметров способствуют полимерному связыванию и упорядочению геля Пейсмекеры большого диаметра, наоборот, провоцируют разрыхление геля, связанное с хаотизацией структуры [8, 9] Это разрыхление свидетельствует о формировании аморфного малоструктурированного вещества Очевидно,

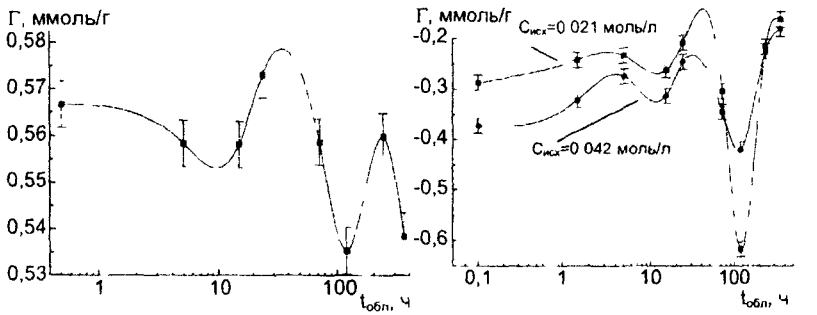
структурированные фрагменты будут содержать больше доступных сорбционных центров, чем неструктурированные гелевые агрегаты.



а) б)

Рис 2 Изотермы сорбции ионов Y^{3+} на оксигидратах иттрия
Примечание а) образцы синтезированы ● – в темноте, ■ при облучении видимым светом, ▲ –при УФ облучении; б) воспроизводимость изотерм при учёте освещения

Свойства оксигидратов немонотонно зависят от длительности облучения. На рис 3 представлены зависимости сорбируемости ионов иттрия оксигидратами циркония и иттрия одного возраста от времени облучения



а) б)

Рис. 3 Зависимость сорбционных свойств оксигидратов циркония (а) и иттрия (б) от времени УФ облучения

Известно [8, 9], что наблюдается строгая количественная дискретность образования пейсмекеров в оксигидратных гелях циркония и иттрия. Кроме того, существует не менее трёх типов связанной воды в геле [10]. Молекулы воды, ОН- и ол-группы связаны с гелевыми агломератами не только валентными или координационными, но и ван-дер-ваальсовыми силами, за-

висящими от типоразмеров и строения пейсмекеров. Поэтому типы связанной воды, входящие в состав разных пейсмекеров, будут отщепляться при разной температуре При этом температурные интервалы эндотермических процессов будут перекрываться, что значительно усложняет профиль кривых ДТА Для разделения перекрывающихся минимумов произвели обработку данных ДТА, используя подход, описанный в Главе 2 Пример подобной обработки показан на рис. 4

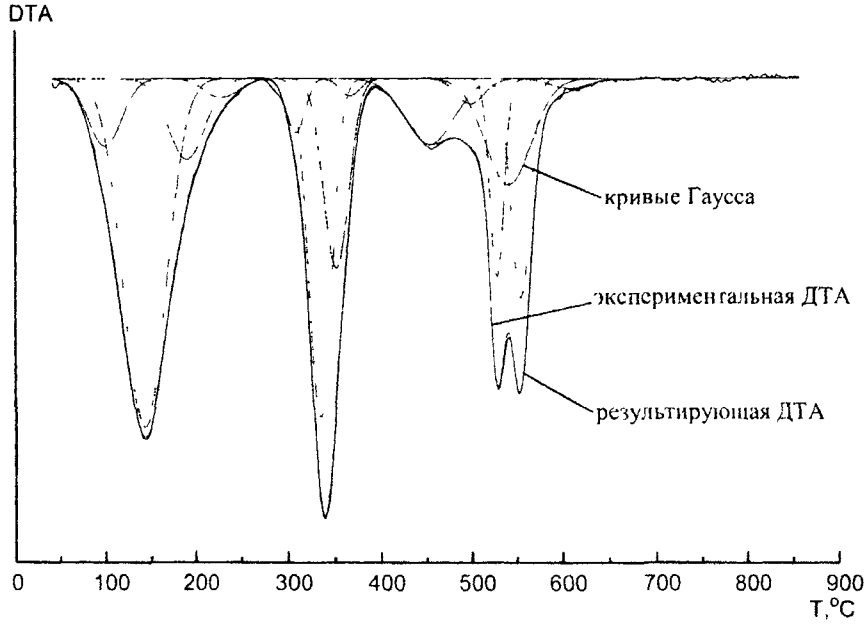


Рис. 4 Аппроксимация кривой ДТА кривыми Гаусса
Примечание образец оксигидрата иттрия; сплошными линиями показаны экспериментальная и результирующая (вычисленная) кривые ДТА, разными пунктирными линиями показаны рассчитанные кривые разделённых экстремумов

Зависимости термолитических характеристик оксигидратов циркония и иттрия от времени УФ облучения также являются сложными колебательными функциями Анализ данных зависимостей позволил выявить 8 стадий дегидратации и 4 стадии кристаллизации для оксигидрата циркония и 14 стадий дегидратации для оксигидрата иттрия. Данные стадии обусловлены наличием в фазе геля не менее четырёх типов полимерных областей, соответствующих пейсмекерам различных типоразмеров Определены термоли-

тические кривые данных пейсмекеров и сделаны предположения об их расположении в фазе геля

Воздействие УФ облучения заключается в накоплении дозы, достаточной для деструкции определённых полимерных областей с некоторой упорядоченностью. Образующиеся при деструкции осколки формируют структуры с большей упорядоченностью, которые имеют бóльшие сорбционные свойства Варьируя дозу УФ облучения можно управлять сорбционными свойствами оксигидратных гелей

В пятой главе показана взаимосвязь турбидиметрических характеристик со структурно-морфологическими как у ксеро-, так и у гидрогелей Изучено изменение турбидиметрических кривых и кинетики колебаний оптической плотности при созревании оксигидратов циркония и иттрия, синтезированных в темноте, облучённых ультрафиолетом и видимым светом Турбидиметрические кривые по-разному облучённых гелей, значительно различаются как сразу после синтеза, так и в процессе созревания и после достижения воздушно-сухого состояния.

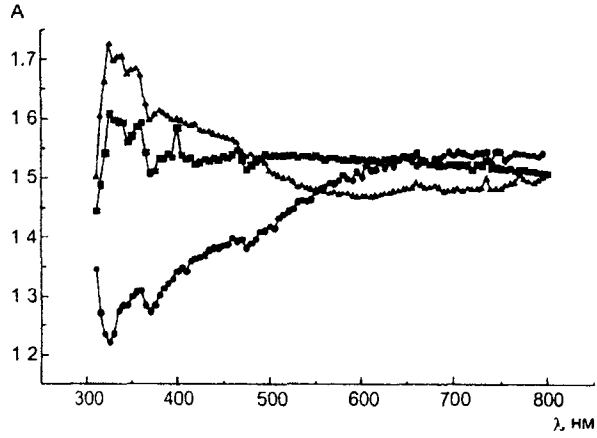


Рис 5. Характерные турбидиметрические кривые в оптическом диапазоне воздушно-сухих оксигидратов циркония: ● – синтез при облучении видимым светом, ■ - синтез в темноте, ▲ – синтез при УФ облучении

На турбидиметрических кривых оксигидратов циркония и иттрия наблюдается множество узких (5.. 10 нм) и широких (200 400 нм) максимумов и минимумов оптической плотности. В оптическом диапазоне (310...800 нм) для гелей, полученных в разных условиях облучения, существуют наборы длин волн, при которых отмечаются максимумы и минимумы поглощения

В ультрафиолетовом диапазоне (200–300 нм) существует несколько интервалов длин волн, присущих оксигидратам, полученным только при определенных условиях облучения На турбидиметрических кривых гидрогелей характерные максимумы имеют длины волн на 20 30 нм меньше, чем

для ксерогелей. Максимумы на турбидиметрических кривых образцов, синтезированных при ультрафиолетовом облучении, сдвинуты на 2 . 4 нм по сравнению с оксигидратами, полученными в темноте или при облучении видимым светом Это может свидетельствовать о более высокой степени полимеризации оксигидратных частиц, формирующихся под воздействием ультрафиолета.

В шестой главе представлены результаты исследования кинетики сорбционных процессов в оксигидратных системах Сорбция неравновесными оксигидратами ионов, способных полимеризационно дополнять (сорбция с последующей сополимеризацией) оксигидратную матрицу, проходит в течение длительного времени и имеет достаточно сложный периодический характер Такая колебательная (временна́я) кривая описывает состояние сорбционной системы далекой от условий равновесия (рис. 6).

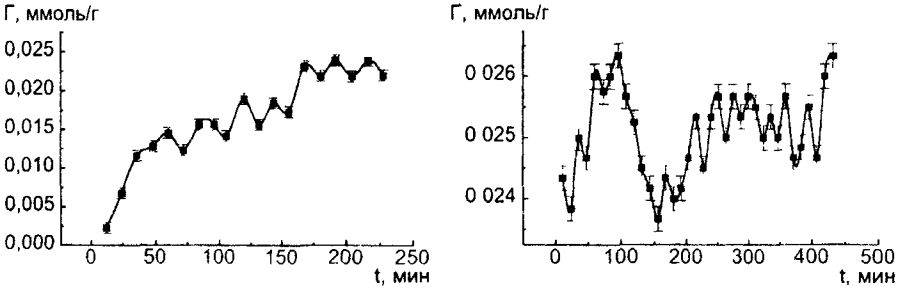


Рис 6 Сечения поверхностей зависимостей Г = f(Ср, t) в плоскости «сорбция – время»

Примечание· а) сорбция с момента контакта геля с сорбатом, б) после выдержки геля в сорбате в течение суток

В течение первых 130 140 мин контакта образцов с сорбатом происходит возрастание сорбции до наступления квазинасыщения. Колебательный характер сорбции сохраняется и после выдержки геля в сорбате в течение суток.

Явление временно́й периодичности можно объяснить на основе оксоловых представлений о строении полимерной оксигидратной матрицы и автоволновом механизме сорбции ионов из раствора Ионы иттрия образуют вторичную оксигидратную систему на матрице циркогеля Данная система претерпевает собственные деструкционно-полимеризационные преобразования, следствием которых является колебательный вид изотерм сорбции и

свойств геля не только в зависимости от концентрации, но и от времени При контакте оксигидрата циркония с сорбатом возможна структурная перестройка оксигидратной матрицы цирконогеля с участием слоя полимерных фрагментов, образованных ионами иттрия

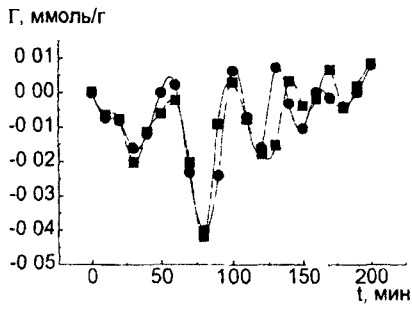


Рис 7 Расчетная изотерма сорбции ионов иттрия оксигидратом иттрия
● – экспериментальные,
■ – рассчитанные значения.

Изотермы состояния в системах «оксигидрат иттрия – нитрат иттрия» аналогично таким же зависимостям, полученным для оксигидрата циркония, имеют волнообразный незатухающий вид, что согласуется с представлениями о неравновесном характере оксигидратных гелевых систем

Применение принципа аддитивности характеристик полимерных областей (пейсмекеров) позволяет аналитически описать сорбционные состояния гелевых систем в координатах «сорбция – время» и «сорбция – равновесная концентрация» Этот принцип для оксигидратных систем имеет конкретный физический смысл в оксигидратном геле имеется несколько пейсмекеров, имеющих разную организацию и дающих суммарный эффект сорбции. Пример аппроксимации представлен на рис 7 Таким образом, параметры аппроксимации являются характеристиками пейсмекеров Уравнение для аппроксимации представлено в Главе 2

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1 Обнаружено явление направленного структурообразования оксигидратов циркония и иттрия, синтезированных в особых условиях К этим условиям получения относятся факторы, уменьшающие скорость гелеобразования. низкая концентрация маточного раствора, медленное осаждение геля, использование аммиака и длительное изотермическое высушивание в течение 2–3 месяцев.

2. При получении оксигидратных гелей следует учитывать условия освещения как один из важнейших параметров синтеза Незначительные дозы облучения видимым светом, а также ультрафиолетом, существенно меняют свойства образцов. Варьируя дозу УФ облучения можно управлять сорбционными свойствами оксигидратных гелей При этом образцы оксигидрата циркония обладают окраской, меняющейся во времени как по интенсивности, так и по цвету.

3. Оксигидраты циркония и иттрия состоят не менее чем из четырёх типов организованных структур, соответствующих пейсмекерам различных типоразмеров, соотношение между которыми периодически меняется при увеличении дозы ультрафиолетового облучения. Определены термолитические свойства пейсмекеров оксигидратов циркония и иттрия.

4. Оксигидратная матрица циркония и иттрия является неравновесной системой, в которой непрерывно протекают процессы структурно–морфологических преобразований, как в воздушно-сухих условиях, так и в водной среде. Применение принципа аддитивности характеристик полимерных областей (пейсмекеров) позволяет адекватно описать сорбционно-колебательные состояния гелевых систем в координатах «сорбция – время» и «сорбция – равновесная концентрация».

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1 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.

2 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.

3 Авдин В.В , Сухарев Ю И., Мосунова Т.В., Никитин Е А Синтез и свойства окрашенных гелей оксигидрата циркония // Известия Челябинского научного центра УрО РАН, 2003. – № 2. – С. 68-73.

4 Авдин В В , Сухарев Ю И., Мосунова Т В., Коростелёва В.В Влияние pH синтеза на физико-химические характеристики оксигидратов циркония, синтезированных в особых условиях // Известия Челябинского научного центра УрО РАН, 2003. – № 2. С. 74-78.

5 Авдин В В , Сухарев Ю И , Мосунова Т В., Егоров Ю В Кинетика сорбционных процессов в системах оксигидрат циркония – нитрат иттрия» // Известия Челябинского научного центра УрО РАН, 2003 – № 3 – С. 71-75

6 Сухарев Ю И., Марков Б А., Мосунова Т В , Авдин В В Изотермы состояния периодической сорбции как отражение генетической связи оператора Лизеганга неравновесного геля и его осциллирующего гамильтониана // Известия Челябинского научного центра УрО РАН, 2004. - № 1 174-179.

7 Авдин В.В , Сухарев Ю И , Мосунова Т В , Кобзева А Ю Зависимость сорбционных свойств оксигидрата иттрия от электромагнитного облучения // Известия Челябинского научного центра УрО РАН, 2004 – № 2 – С. 133-137

8 Авдин В В , Сухарев Ю И , Мосунова Т.В., Егоров Ю В. Влияние длительности УФ-излучения на сорбционные и термолитические характеристики ок-

сигидратов циркония // Известия Челябинского научного центра УрО РАН, 2004. – № 3 – С. 91-96.

9 Сухарев Ю И., Марков Б А , Мосунова Т В Изотермы состояния нелинейных периодическтх процессов сорбции, развивающихся в оксигидратных гелях // Вестник Уральского государственного технического университета – УПИ, 2004 – № 5 (35) – С. 146-154

10. Авдин В В , Сухарев Ю.И , Егоров Ю В., Мосунова Т.В., Батист А.В Зависимость свойств сорбентов на основе гелей оксигидратов циркония и иттрия от длительности УФ облучения // Вестник Уральского государственного технического университета – УПИ, 2004. – № 17 (47) – С 162-167

11 Авдин В.В , Сухарев Ю И , Батист А.В., Мосунова Т В Влияние электромагнитного излучения на оксигидраты циркония и иттрия // Вестник Уральского государственного технического университета – УПИ, 2004 № 17 (47). – С 168-173.

12 Авдин В В , Сухарев Ю.И , Мосунова Т В , Батист А В Влияние длительности УФ излучения на сорбционные и термолитические характеристики оксигидратов иттрия // Известия Челябинского научного центра УрО РАН, 2004 – № 4 – С 111-116.

13 В В Авдин, Ю И Сухарев, А.В. Батист, Т В Мосунова. Влияние электромагнитного излучения на формообразование оксигидратов циркония и иттрия // Известия Челябинского научного центра УрО РАН, 2005. – № 2 – (в печати)

ЛИТЕРАТУРА

1 Сухарев Ю И Синтез и применение специфических оксигидратных сорбентов. – М.. Энергоатомиздат, 1987 - 120 с

2. Сухарев Ю.И , Авдин В В // Журн неорг. хим , 2001 – Т.46 – № 6. – С 893-898.

3. Аксененко М Д , Бараночников М.Л Приёмники оптического излучения Справочник – М.. Радио и связь, 1987 – 296 с

4. Сухарев Ю И., Антоненко И.В. Термические превращения структурированных гелей оксигидрата циркония // Известия Челябинского научного центра УрО РАН, 2002. – № 4. – С. 131-136.

5 Сухарев Ю И., Марков Б А., Мосунова Т.В , Авдин В В Изотермы состояния периодической сорбции как отражение генетической связи оператора Лиувилля неравновесного геля и его осциллирующего гамильтониана // Известия Челябинского научного центра УрО РАН, 2004 – № 1 – 174-179.

6. Авдин В В., Сухарев Ю.И., Мосунова Т В., Никитин Е.А. Синтез и свойства окрашенных гелей оксигидрата циркония // Известия Челябинского научного центра УрО РАН, 2003. – № 2. – С. 68-73.
7 Potyomkin V.A , Sukharev Yu.I. Formation of liotropic features of zirconium oxyhydrate gels // Chemical Physics Letters, 2003 – V. 371. – P. 626-633.
8 Сухарев Ю И , Юдина Е П , Лукьянчикова О Б Бифуркация удвоения периода пейсмекеров в гелевых оксигидратных системах // Известия Челябинского научного центра УрО РАН, 2004 – № 2 – С. 128-132. (http://csc.ac ru/news/)
9. Sukharev Yu.I., Markov B A., Antonenko I.V Circular autowave pacemakers in thin-layered zirconium oxyhydrate // Chemical Physics Letters, 2002. – V 356 – P. 55-62.
10 Вода в дисперсных системах / Под ред. Б.В Дерягина - М. Химия -1989 – 288с.

Мосунова Татьяна Владимировна

ФОРМООБРАЗОВАНИЕ ОКСИГИДРАТОВ ЦИРКОНИЯ И ИТТРИЯ В НЕРАВНОВЕСНЫХ УСЛОВИЯХ

Специальность 02 00.04 – "Физическая химия"

Автореферат
диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Издательский центр НТЦ-НИИОГР
ИД №00365 от 29 10 99. Подписано в печать 12 05.2005
Формат 60x84 1/16
Печать оперативная Усл печ л 1,0
Тираж 100 экз

454080, Челябинск, пр Ленина, 83 Тел (351-2) 653652.
E-mail iris@niiogr chelcom ru

№ 11143

РНБ Русский фонд

2006-4
7651