

На правах рукописи

ГРИЩЕНКО ДИНА НИКОЛАЕВНА

ЭКСТРАКЦИЯ ВИСМУТА(III) И ЕВРОПИЯ(III) ИЗ
ХЛОРИДНЫХ И РОДАНИДНЫХ СИСТЕМ И ПОЛУЧЕНИЕ
НАНОРАЗМЕРНЫХ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ

Специальность 02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Владивосток – 2009

Работа выполнена в Институте химии Дальневосточного
отделения Российской академии наук, г. Владивосток

Научный руководитель:

доктор химических наук
Медков Михаил Азарьевич

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, чл.-корр.
РАН, **Авраменко Валентин
Александрович**

кандидат химических наук, доцент
Артемьянов Андрей Павлович

Ведущая организация:

Институт общей и неорганической
химии им. Н.С. Курнакова РАН

Защита состоится «9» декабря 2009 г. в 13 часов на заседании
диссертационного совета Д 005.020.01 при Институте химии ДВО
РАН по адресу: 690022, г. Владивосток, проспект 100-летия
Владивостока, 159, Институт химии ДВО РАН.

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной
библиотеке Дальневосточного отделения РАН.

Автореферат разослан «6» ноября 2009 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук

Бровкина О.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Перспективными объектами исследования являются материалы различного функционального назначения с заданными свойствами: оксидные и металлсодержащие катализаторы; керамические и полупроводниковые материалы; защитные покрытия; тонкодисперсные порошки; композитные пленки и покрытия.

Большое внимание уделяется получению мелкодисперсных, особенно наноразмерных материалов и наноструктурированных пленок. Они способствуют уменьшению размеров элементов устройств, увеличению быстродействия схем, а также обеспечивают высокие электрофизические параметры получаемых материалов. Получение и использование оксидов РЗЭ в нанодисперсной форме открывает возможности создания новых материалов со свойствами, превосходящими по качеству известные.

Магнитные и сегнетоэлектрические материалы создаются на основе оксидных соединений РЗЭ, железа, циркония, висмута и ряда других металлов. Перспективным с точки зрения улучшения свойств, а также получения функциональных материалов с заданными свойствами является введение в их состав дополнительных химических элементов, в частности редкоземельных. Хорошие показатели в отношении электрических, магнитных, оптических и механических свойств могут быть достигнуты при использовании высокочистых исходных веществ и методов синтеза, обеспечивающих высокую химическую, гранулометрическую и фазовую однородность продуктов. В этом случае особый интерес представляет экстракционно-пиролитический метод получения веществ и материалов [1, 2].

К достоинствам экстракционно-пиролитического метода относятся: гомогенность промежуточных веществ и конечных продуктов; простота и дешевизна метода; возможность получения различных материалов – компактных и пористых образцов, высокодисперстных порошков, пленок на подложках различных форм, катализаторов на носителях и т.п.; легкость последовательного нанесения слоев пленок и покрытий разного состава; возможность использования в качестве исходных самых разных материалов, поскольку на стадии экстракции возможна очистка компонентов от примесей, что позволяет использовать вторичное и

техногенное сырье, технологические растворы действующих производств и технические продукты.

В связи с перспективностью экстракционно-пиролитического метода актуальным становится исследование экстракционного распределения металлов между различными водными и органическими фазами с использованием как новых, так и традиционных экстрагентов.

Для закрепления на различных подложках пленок тугоплавких оксидов таких, например, как оксиды европия, тербия, циркония и др. используют в качестве флюса легкоплавкие оксиды, например, оксид висмута. При получении оксидных материалов методом пиролиза экстрактов, имеются два варианта осуществления процесса: смешение индивидуальных экстрактов, содержащих разные металлы, с последующим пиролизом или получение коллективного экстракта путем одновременной экстракции из водного раствора двух или более металлов также с последующим пиролизом. В первом случае необходимо, чтобы разные экстракты были совместимы, в частности, при смешивании разных экстрактов не должно происходить осадкообразования. Во втором случае должны быть совместимы водные фазы, в частности, выбранные металлы должны экстрагироваться в одном интервале значений pH. И, наконец, и в том и в другом случае желательно чтобы металлы экстрагировались с высокими коэффициентами распределения, что позволило бы получать экстракты с относительно высокой концентрацией металлов.

Применительно к получению материалов на основе оксидов РЗЭ и висмута представляют интерес экстракционные системы на основе нейтральных (трибутилфосфат), анионообменных и смешанных экстрагентов. Из водных растворов предпочтительнее хлоридные (высокие коэффициенты распределения для висмута) и роданидные (возможность экстрагирования РЗЭ из достаточно кислых сред).

Цель работы – поиск и изучение совместимых экстракционных систем для европия и висмута, а также исследование состава и некоторых свойств продуктов пиролиза экстрактов.

Для достижения поставленной цели решались следующие научные задачи:

– изучение экстракции висмута и европия из хлоридных и роданидных

растворов;

- поиск совместимых экстракционных систем для висмута и европия;
- исследование состава продуктов пиролиза экстрактов;
- изучение некоторых свойств продуктов пиролиза экстрактов;
- получение наноразмерных оксидов металлов.

Для решения поставленных задач был использован экстракционно-пиролитический метод исследования. Состав экстрагирующихся соединений определяли методом сдвига равновесия, методом изомольных серий, а также физикохимическими методами (ИК и УФ спектроскопии). Для определения состава продуктов пиролиза экстрактов использовали рентгенофазовый анализ.

Научная новизна

Изучен химизм экстракции висмута и европия из хлоридных и роданидных растворов солями триалкилбензиламмония в присутствии дибензоилметана, ацетилацетона, метилгексилкетона и октанола. Определен состав экстрагирующихся комплексных соединений.

На основе исследований экстракции европия и висмута выявлены экстракционные системы, наиболее перспективные для последующего экстракционно-пиролитического синтеза сложных наноразмерных оксидов металлов.

Установлен состав полученных продуктов пиролиза экстрактов висмута, европия, тербия, а также смешанных экстрактов европия и висмута, тербия и висмута, висмута и циркония.

По данным проведенных магнитных исследований установлено, что соединение $\text{V}_{0,775}\text{Eu}_{0,225}\text{O}_{1,5}$ является парамагнетиком.

Впервые показано, что экстракционно-пиролитический метод с использованием экстрактов циркония позволяет успешно формировать тонкие защитные покрытия диоксида циркония кубической модификации, стабилизированной оксидом висмута, на карбидо-кремниевых волокнах (Хай-Никалон).

Впервые установлено, что оксид европия может быть использован в составе нанокompозита $\text{Pt}/\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, обладающего каталитическими свойствами в цикле конверсии CO/CO_2 .

Практическая значимость работы

Полученное соединение $\text{Vi}_{0,775}\text{Eu}_{0,225}\text{O}_{1,5}$ обладает ценными магнитными свойствами, а значит, может быть использовано в составе новых элементов запоминающих устройств в современных компьютерах, в магнитно-резонансной томографии и проч.

Высокая технологичность экстракционно-пиролитического метода, используемого для формирования тонких пленок диоксида циркония кубической модификации на волокнах типа Хай-Никалон, может сделать его более предпочтительным, чем распространенный сейчас метод химического газофазного осаждения, что особенно важно для сложного и дорогого процесса нанесения покрытий на тонкие волокна.

Использование нанокompозита $\text{Pt}/\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ в цикле конверсии CO/CO_2 , вместо ранее предложенного Pt/SiO_2 , является более предпочтительным, поскольку существенно удешевляет процесс конверсии за счет снижения содержания благородного металла.

Основные положения, выносимые на защиту:

- закономерности экстракции висмута солями триалкилбензиламмония из хлоридных и роданидных растворов в присутствии дибензоилметана, ацетилацетона, метилгексилкетона и октанола;
- закономерности экстракции европия из хлоридных и роданидных растворов солями триалкилбензиламмония в присутствии β -дикетонов;
- условия образования, состав и некоторые свойства продуктов пиролиза экстрактов.

Личный вклад автора заключается в подборке и анализе литературных источников, проведении экспериментов по экстракции и пиролизу экстрактов, обработке полученных данных, обсуждении результатов и подготовке публикаций.

Достоверность результатов обеспечивается использованием современных методик проведения эксперимента и использованием взаимодополняющих методов исследования. Выводы, сделанные в диссертационной работе, не противоречат основным фундаментальным представлениям современной физической химии.

Публикации. Основное содержание работы отражено в 11 публикациях, в том числе 6 статьях, опубликованных в ведущих научных журналах, рекомендованных ВАК.

Апробация работы. Основные научные и практические результаты работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях: Международных симпозиумах «Экстракционные процессы XXI века» (Москва, 1999), «Химия и химическое образование» (Владивосток, 2000, 2003), 12-Российской конференции по экстракции (Москва, 2001), XIII Российской конференции по экстракции (Москва, 2004).

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов и списка цитируемой литературы. Материал работы изложен на 141 странице, включающей 5 таблиц, 26 рисунков, 233 наименования литературных ссылок.

Работа выполнена при финансовой поддержке Федерального Агентства по науке и инновациям. Государственный контракт № 02.513.11.3386 по теме «Нанодисперсные порошки оксидов редкоземельных элементов и материалы на их основе».

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обосновывается актуальность темы, сформулирована цель работы, показана научная новизна и практическая значимость полученных результатов, отражены основные положения, выносимые на защиту.

Глава 1 состоит из пяти разделов и носит обзорный характер. В этой главе рассматривается состояние ионов висмута и европия в водных хлоридных и роданидных растворах, а также экстракционные методы извлечения висмута и европия из хлоридных и роданидных растворов различными экстрагентами и их смесями. Отдельное внимание уделено использованию экстракции для синтеза материалов различного функционального назначения.

Глава 2 содержит данные об использованных в работе исходных веществах, экстрагентах, органических растворителях. Описаны методика эксперимента, методы исследования и анализа.

Глава 3 состоит из четырех разделов и содержит сведения об экстракции европия и висмута из хлоридных и роданидных растворов нейтральными, анионообменными и смешанными экстрагентами.

Экстракция висмута хлоридом триалкилбензиламмония из хлоридных растворов в присутствии дибензоилметана, ацетилацетона, метилгексилкетона и октанола

В отличие от монофункциональных кетонов, которые обычно используют в качестве модификаторов, β -дикетоны благодаря двум функциональным группам проявляют большую склонность к комплексообразованию с металлами. Известна способность европия экстрагироваться β -дикетонами. В связи с необходимостью поиска совместимых экстракционных систем для висмута и европия представляло интерес исследовать влияние β -дикетонов: дибензоилметана и ацетилацетона на экстракцию висмута хлоридом триалкилбензиламмония (ТАБАХ) из сульфатохлоридных растворов.

На рис.1 приведены зависимости коэффициентов распределения висмута при экстракции из хлоридных растворов 0,16 молярным раствором ТАБАХ в бензоле от концентрации МГК, ОС, АА и ДБМ.

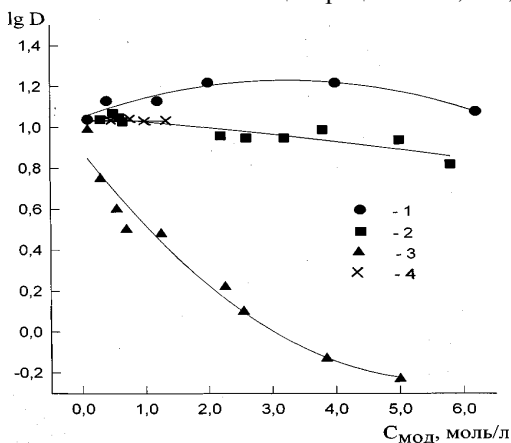


Рис.1. Экстракция висмута бензольными растворами ТАБАХ в зависимости от концентрации модификаторов: АА (1); МГК(2); ОС (3); ДБМ (4). Исходные концентрации, моль/л: ТАБАХ = 0,16; $\text{Вi}^{3+} = 0,096$; $\text{Сl}^- = 2,7$.

Исходная концентрация висмута составляла 0,096 моль/л, именно при этой концентрации наблюдается насыщение равновесной органической фазы. Исследование характера поведения висмута в экстракционных системах, близких к насыщению, представляет интерес с точки зрения получения экстрактов для последующего пиролиза.

С ростом концентрации модификаторов для ОС наблюдается резкое подавление экстракции висмута, для МГК – незначительное снижение коэффициентов распределения, а на кривой зависимости $\lg D_{\text{Вi}}$ от концентрации АА обнаруживается слабо выраженный максимум. Дибензоилметан ограниченно растворим в бензоле, и в диапазоне исследованных концентраций он практически не влияет на экстракцию висмута ТАБАХ независимо от концентрации хлорид-ионов.

ТАБАХ экстрагирует микроколичества висмута из хлоридных систем преимущественно в виде комплексного аниона $[\text{BiCl}_5]^{2-}$. С ростом концентрации висмута в экстрактах на основе ТАБАХ обнаруживаются анионы $[\text{BiCl}_4]^-$. Это подтверждается тем, что при насыщении органической фазы висмутом отношение ТАБАХ : Вi составляет не 2, как это следовало бы ожидать, принимая во внимание преимущественную экстракцию $[\text{BiCl}_5]^{2-}$, а имеет дробное значение $\approx 1,5$. С другой стороны, это подтверждается данными УФ спектроскопии. Четвертая производная $d^4 A/d\lambda^4$ УФ спектра насыщенного экстракта висмута имеет две полосы с максимумами при 317 и 328 нм, относящиеся к комплексным анионам $[\text{BiCl}_4]^-$ и $[\text{BiCl}_5]^{2-}$ (рис. 2).

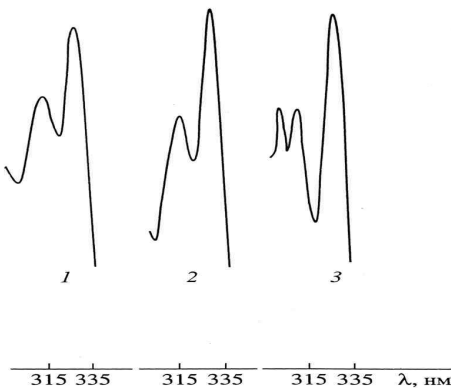


Рис.2. Четвертые производные УФ спектров экстрактов: без модификатора (1); в присутствии 2,3 моль/л МГК (2); в присутствии 5,0 моль/л АА (3).

При введении в насыщенные экстракты висмута на основе ТАБАХ метилгексилкетона заметных изменений в УФ спектрах экстрактов не происходит. Как видно из рис. 2, в присутствии МГК четвертая производная УФ спектра экстракта имеет по-прежнему две компоненты с максимумами при 328 и 317 нм. Четвертая производная УФ спектра

экстракта, содержащего 5 моль/л ацетилацетона, имеет уже три компонента с максимумами при 303, 311 и 328 нм. Компонента спектра с максимумом при 328 нм относится к комплексному аниону $[\text{BiCl}_5]^{2-}$, отнесение двух других затруднительно. В связи с тем, что в спектре отсутствует полоса с максимумом при 317 нм, относящаяся к комплексному аниону $[\text{BiCl}_4]^-$, можно предположить, что в экстракте протекает процесс взаимодействия этого аниона с ацетилацетоном в енольной форме по схеме: $2[\text{BiCl}_4]^- + \text{AA} \rightarrow [\text{BiCl}_3\text{AA}]^- + [\text{BiCl}_5]^{2-}$.

Замещение хлора во внутренней сфере аниона $[\text{BiCl}_4]^-$, вероятно, может протекать глубже, например, до образования $[\text{BiCl}_2(\text{AA})_2]^-$ и т.д. Во всяком случае, это взаимодействие приводит к образованию $[\text{BiCl}_5]^{2-}$, что, по-видимому, и приводит к некоторому росту экстракции висмута ТАБАХ в присутствии АА, поскольку, как известно, комплексный анион $[\text{BiCl}_5]^{2-}$ экстрагируется анионообменными экстрагентами значительно лучше, чем $[\text{BiCl}_4]^-$.

Наличие взаимодействия АА с экстрагируемым комплексом висмута подтверждается также данными ИК спектроскопии. В ИК спектре органической фазы, содержащей бензолный раствор ТАБАХ с добавкой ацетилацетона, после контакта с водной фазой, не содержащей висмута, имеется широкая слабая полоса поглощения в области $2600\text{--}2800\text{ см}^{-1}$, отвечающая валентным колебаниям ОН-групп ацетилацетона в енольной форме. При насыщении органической фазы висмутом поглощение в указанной области спектра исчезает.

В заключение следует отметить, что β -дикетоны в отличие от монофункциональных МГК и ОС не подавляют экстракцию висмута, и следовательно, экстракционные системы с участием β -дикетонов могут быть использованы в экстракционно-пиролитическом методе.

Экстракция висмута из роданидных растворов роданидом триалкилбензиламмония

На рис. 3 приведена зависимость коэффициентов распределения висмута от концентрации NaCNS в исходном солянокислом растворе при экстракции 0,16 молярным раствором ТАБАР в бензоле. С ростом концентрации NaCNS наблюдается резкое снижение коэффициентов распределения висмута. Необходимо отметить, что частичная замена

бензола на ацетилацетон и метилгексилкетон (рис. 3) не влияет на коэффициенты распределения висмута.

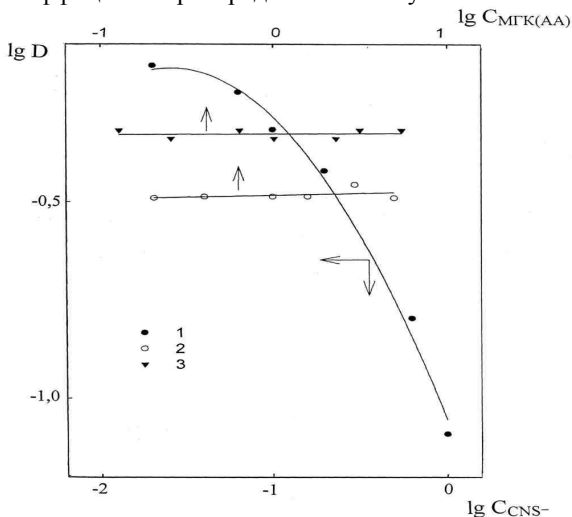


Рис.3. Зависимость коэффициентов распределения висмута от концентрации NaCNS⁻ в исходной водной фазе (1) и от концентрации AA (2) и МГК (3) в органической фазе. Исходные концентрации, моль/л: ТАБАР = 0,16; Bi³⁺ = 0,096; HCl = 1.

Коэффициенты распределения висмута также снижаются с ростом концентрации HCl в исходной водной фазе (рис. 4).

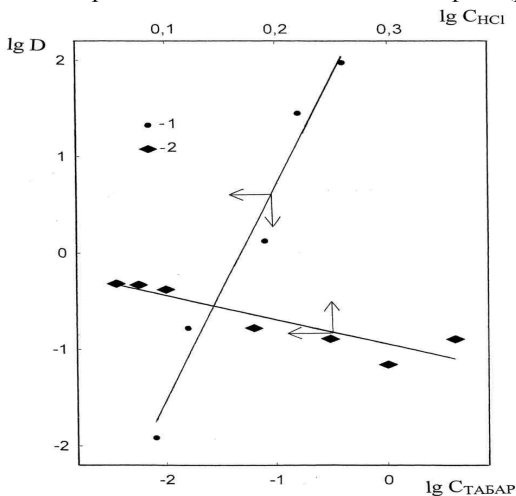


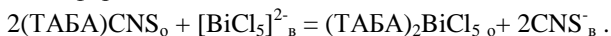
Рис. 4. Зависимость коэффициентов распределения висмута от концентрации ТАБАР (1) и HCl (2). Исходные концентрации, моль/л: Bi³⁺ = 0,096; NaCNS = 2.

Из этого можно сделать заключение, что подавление экстракции висмута с ростом концентрации CNS⁻-ионов обусловлено, главным

образом, конкурирующей экстракцией HCNS. Коэффициенты распределения висмута возрастают пропорционально росту концентрации ТАБАР в органической фазе (рис. 4). Методом сдвига равновесия установлено, что отношение экстрагент – висмут равно 2.

С целью выяснения состава экстрагирующихся из хлоридно-роданидных растворов соединений висмута были проанализированы УФ и ИК спектры экстрактов. ИК спектры свидетельствуют об отсутствии взаимодействия висмута с CNS^- -ионами в органической фазе. А УФ спектр экстракта висмута с ТАБАР, полученный при экстракции из водного хлоридно-роданидного раствора, аналогичен УФ спектру экстракта висмута с хлоридом триалкилбензиламмония, полученного экстракцией из хлоридного раствора висмута, не содержащего NaCNS. В спектрах обоих экстрактов обнаруживается по одной полосе поглощения с максимумом при 328 нм, которая относится к комплексному аниону $[BiCl_5]^{2-}$.

Совокупность вышеприведенных данных свидетельствует о том, что висмут экстрагируется солью ЧАО из хлоридно-роданидных растворов преимущественно в форме комплекса $(ТАБА)_2BiCl_5$ по схеме:



Таким образом, для достижения достаточно высоких коэффициентов распределения висмута из роданидных растворов необходимым условием является высокая концентрация экстрагента и низкие концентрации CNS^- -ионов и HCl.

Экстракция европия из хлоридных растворов хлоридом триалкилбензиламмония в присутствии β-дикетон

Для европия не характерно образование анионных комплексов в хлоридных растворах. В этих растворах европий находится преимущественно в форме гидратированных катионов (акваионов) и это является основной причиной того, что он плохо экстрагируется из хлоридных растворов солями аминов и четвертичных аммониевых оснований (ЧАО).

Однако анионные комплексы европия могут образовываться и в заметной степени извлекаться из хлоридных растворов солями аминов и ЧАО, и при подборе соответствующего разбавителя, концентрации

кислоты, высаливателя и самого амина степень извлечения микроколичеств РЗЭ может достигать 90% и более. Очевидно также, что экстракция европия анионообменными экстрагентами из хлоридных растворов должна в значительной степени зависеть от процессов комплексообразования, протекающих в органической фазе. С учетом координационного числа центрального атома комплексные анионы европия должны быть либо полиядерными с хлоридными мостиковыми связями, либо дополнительно сольватироваться (гидратироваться) электронодонорными молекулами в органической фазе.

В свою очередь, β -дикетоны экстрагируют европий из водных растворов преимущественно в форме трис- или тетракис-дикетонатов европия. При экстракции европия β -дикетонами определяющим фактором, влияющим как на показатели экстракции, так и на состав экстрагирующихся соединений, является рН водной фазы.

На рис. 5 представлена зависимость степени извлечения европия бензольным раствором, содержащим 0,04 моль/л ТАБАХ и 0,97 моль/л ацетилаcetона (АА), из хлоридных растворов от рН равновесной водной фазы.

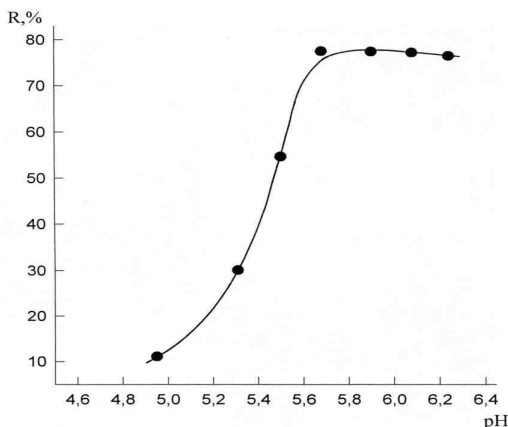


Рис. 5. Зависимость степени извлечения европия бензольным раствором, содержащим ТАБАХ + АА от рН равновесной водной фазы. Исходные концентрации, моль/л: ТАБАХ = 0,04; АА = 0,97; $\text{NH}_4\text{Cl} = 1,869$; $\text{Eu}^{3+} = 6,6 \cdot 10^{-3}$; рН = 7,5.

Увеличение рН водной фазы в диапазоне 5-6 приводит к резкому росту экстракции, в диапазоне рН > 6 степень извлечения европия остается практически неизменной. При постоянном значении рН (7,5) водной фазы

экстракция европия ТАБАХ усиливается с ростом концентрации АА и ДБМ в органической фазе (рис. 6).

Методом изомолярных серий было определено отношение ТАБАХ:АА в органической фазе. Отношение оказалось равным единице.

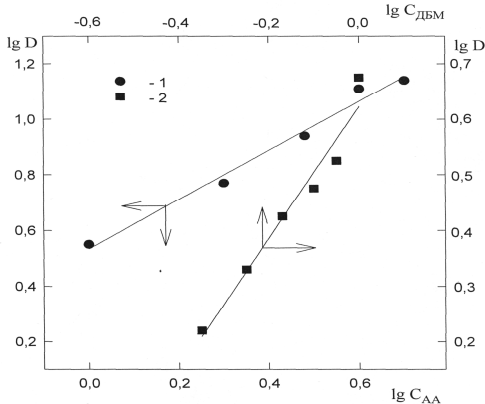


Рис. 6. Экстракция европия бензольными растворами ТАБАХ в зависимости от концентрации АА (1) и ДБМ (2). Исходные концентрации, моль/л: ТАБАХ = 0,04; NH_4Cl = 1,869; Eu^{3+} = $6,6 \cdot 10^{-3}$; рН = 7,5.

Соотношение ТАБАХ : Eu определено методом сдвига равновесия при постоянных концентрациях европия, Cl^- - ионов и АА. Это соотношение также составляет 1:1. Таким образом, в органическую фазу извлекается комплекс с соотношением компонентов ТАБАХ : Eu : АА = 1:1:1. Такому соотношению может соответствовать комплексное соединение состава $\text{ТАБАEuCl}_3\text{AA}$.

Спектрально-люминесцентные исследования экстрактов, проведенные в работе, позволяют также сделать некоторые выводы о составе экстрагирующихся соединений европия. Для всех экстрактов как с β -дикетонами, так и с β -дикетонами в присутствии ТАБАХ регистрируется характерная для иона Eu^{3+} люминесценция в области ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_j$ ($j = 0,1,2$) переходов. Причем, характер расщепления штарковских компонент указывает на однородность центра люминесценции, что свидетельствует о переходе в органическую фазу индивидуальных комплексных соединений европия.

Спектры люминесценции экстрактов европия бензольными растворами АА различной концентрации (от 0,97 моль/л до 7,76 моль/л АА) состоят из двух интенсивных и одной диффузной линии средней

интенсивности. Штарковское расщепление уровней Eu^{3+} - иона с таким распределением интенсивностей полос характерно для растворов трис-комплексов β -дикетонатов европия. С увеличением концентрации β -дикетонатов (АА и ДБМ) в органической фазе наблюдается изменение спектров экстрактов, что свидетельствует об изменении ближайшего окружения иона Eu^{3+} и связано, по-видимому, с постепенным замещением хлорид-ионов на ацетилацетон в экстрагирующемся комплексе европия и образовании при увеличении концентрации АА смешанных комплексных соединений состава EuCl_xAA_y , где $x + y = 3$.

Спектры люминесценции экстрактов европия 10%-ными растворами β -дикетонатов (АА и ДБМ) по характеру распределения и интенсивности энергии излучения, по переходам и отдельным линиям внутри переходов отличаются от спектров бензольных экстрактов указанными β -дикетонами той же концентрации в присутствии 0,04 моль/л ТАБАХ. Такой характер расщепления уровней иона европия с небольшим количеством интенсивных линий характерен для спектров четырехлигандных комплексных соединений европия. При увеличении концентрации ТАБАХ до 1,28 моль/л в экстрактах, содержащих 10% β -дикетонатов, спектры люминесценции иона европия сохраняют тот же порядок распределения энергии излучения по переходам и структуру штарковского расщепления полос переходов.

Изучены спектры возбуждения флуоресценции бензольных экстрактов европия АА и АА в присутствии ТАБАХ, полученные для $\lambda_{\text{люм}} = 612$ нм, характерной для максимума люминесценции иона Eu^{3+} . В спектре возбуждения флуоресценции экстракта европия 0,97 моль/л АА в бензоле по сравнению со спектром возбуждения исходной органической фазы появляется полоса, обусловленная присутствием комплексного соединения европия. Спектр возбуждения флуоресценции экстракта европия смесью АА и ТАБАХ (соответственно 0,97 моль/л и 0,04 моль/л в бензоле) претерпевает значительные структурные изменения по сравнению со спектром возбуждения флуоресценции исходной органической фазы. Кроме того, происходит сдвиг максимумов полос в спектре возбуждения экстракта европия в длинноволновую область (с ~ 380-420 нм до 460-470 нм) по сравнению с экстрактом европия 0,97 моль/л

АА и исходной органической фазой (ТАБАХ + АА + бензол), что свидетельствует об образовании анионного комплексного соединения европия с катионом ТАБА⁺ во внешней сфере.

Таким образом, экстракция европия ТАБАХ в присутствии ацетиацетона сопровождается образованием смешаннолигандных анионных комплексных соединений, что обеспечивает достаточно высокие коэффициенты распределения европия. В то же время необходимым условием эффективной экстракции европия для этих систем является высокое значение рН.

Экстракция европия смесями роданида триалкил-бензиламмония и нейтральных экстрагентов из роданидных растворов

Сведения об экстракции европия из роданидных растворов смесями анионообменных и нейтральных экстрагентов в литературе отсутствуют. В то же время известно, что экстракция редкоземельных элементов из нитратных растворов смесями указанных экстрагентов характеризуется значительными синергическими эффектами. Это обусловлено образованием в органической фазе смешаннолигандных соединений, например $(R_4N)_2[Ln(NO_3)_5L]$, где L – ТБФ, а R_4N^+ – катион ЧАО.

Исследование экстракции европия смесями роданида триалкилбензиламмония (ТАБАР) и нейтральных экстрагентов из роданидных растворов показало, что бензолный раствор, содержащий 0,08 моль/л ТАБАР, не экстрагирует европий из роданидных растворов. Введение в органическую фазу ТБФ приводит к тому, что европий начинает экстрагироваться, при этом с ростом концентрации ТБФ повышаются коэффициенты распределения европия (рис.7).

Необходимо отметить, что при отсутствии в органической фазе ТАБАР коэффициенты распределения европия закономерно увеличиваются с ростом концентрации ТБФ. Тем не менее, ТАБАР при использовании смеси ТАБАР + ТБФ принимает участие в экстракции европия, о чем свидетельствует рост коэффициентов распределения европия с ростом концентрации ТАБАР в органической фазе, содержащей смесь экстрагентов (рис.7).

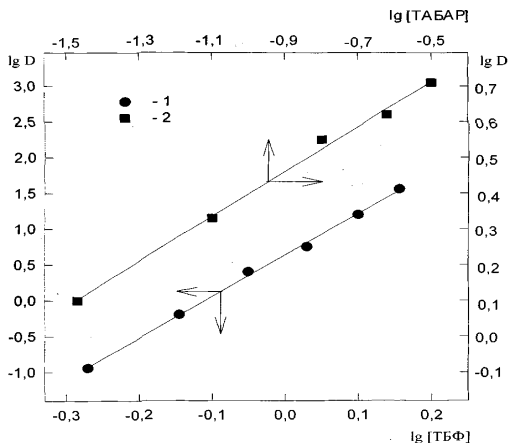


Рис.7. Экстракция европия из роданидных растворов бензолными растворами ТАБАР в зависимости от концентрации ТБФ(1) и бензолными растворами ТБФ в зависимости от концентрации ТАБАР (2). Исходные концентрации, моль/л: ТАБАР = 0,08 (1); ТБФ = 0,89(2); HCl = 0,125; NaCNS = 2,0; $\text{Eu}^{3+} = 6,6 \cdot 10^{-3}$.

С ростом концентрации HCl коэффициенты распределения европия снижаются, что, очевидно, связано с конкурирующей экстракцией роданистоводородной кислоты.

Зависимости $\lg D = f(\lg[\text{CNS}])$ для бензольного раствора ТБФ и для смеси ТБФ + ТАБАР характеризуются различными угловыми коэффициентами. Для бензольного раствора ТБФ тангенс угла наклона указанной зависимости приближается к трем, в то время как для смеси ТБФ и ТАБАР эта зависимость имеет угловой коэффициент близкий к четырем.

На основании вышесказанного можно сделать заключение, что в отличие от ТБФ, который экстрагирует европий в форме $\text{Eu}(\text{CNS})_3 \cdot 5\text{TBF}$, смесь ТАБАР и ТБФ экстрагирует европий в форме комплекса $\text{TABA} \cdot [\text{Eu}(\text{CNS})_4 \cdot 4\text{TBF}]$.

Полученные результаты показывают, что европий из роданидных растворов не экстрагируется ЧАО в виде анионных комплексов. Экстракция и синергический эффект, обнаруженный при экстракции европия смесью ТАБАР + ТБФ, наблюдаются только при условии дополнительной сольватации комплексного аниона европия ТБФ, который, по-видимому, входит в координационную сферу центрального атома.

Была исследована экстракция европия смесью ТБФ с АА, а также ДБМ, МГК и ОС. Проведенные исследования показали, что с ростом

концентрации АА и МГК в органической фазе коэффициенты распределения европия увеличиваются очень незначительно (рис. 8). Дибензоилметан при введении в бензольные растворы ТБФ снижает экстракцию европия. А зависимость $\lg D_{Eu}$ от концентрации октанола в смеси с ТБФ имеет ярко выраженный минимум (рис. 8).

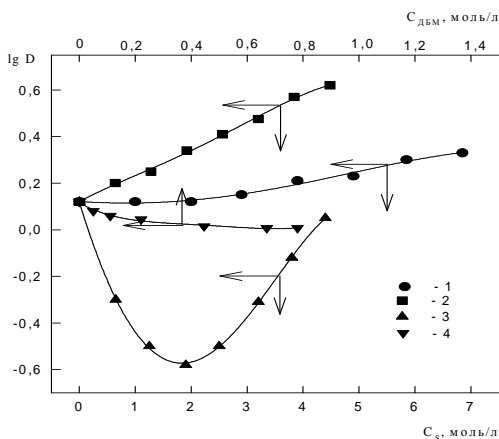


Рис. 8. Экстракция европия бензольными растворами ТБФ в зависимости от концентраций АА(1); МГК(2); ОС(3); ДБМ(4). Исходные концентрации, моль/л: ТБФ = 0,89; $HCl = 0,125$; $NaCNS = 2,0$; $Eu^{3+} = 6,6 \cdot 10^{-3}$.

Несмотря на склонность РЗЭ образовывать смешанные комплексы, например, состава $Ln(AA)_3 \cdot TBF$ при экстракции европия из роданидных растворов смесью ТБФ и АА замещения роданид-ионов на АА в экстрагируемом комплексе европия, по-видимому, не происходит. Это подтверждается спектрами люминесценции, поскольку значительных изменений в перераспределении интенсивностей по переходам и в сдвигах полос переходов в спектрах экстрактов $Eu(CNS)_3 \cdot 5TBF$ при введении в них β -дикетонов не происходит. А это значит, что ближайшее окружение Eu^{3+} в указанных экстрактах не изменяется, т.е. АА и ДБМ, по-видимому, не координированы к европию.

Все это говорит об отсутствии комплексообразования в органической фазе между АА (ДБМ, МГК, ОС) и роданидным комплексом европия, а влияние спирта и кетонов на экстракцию европия ТБФ (рис. 8) может быть обусловлено целым рядом причин. В частности, эти добавки могут влиять на экстракционное равновесие за счет изменения диэлектрической проницаемости органической фазы, за счет

взаимодействия с экстрагируемым комплексом, который, вероятно, гидратирован и имеет состав $\text{Eu}(\text{CNS})_3 \cdot 5\text{ТБФ} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ за счет влияния на экстракцию роданистоводородной кислоты и т.д.

Растворы исходных экстрагентов ТБФ и ТАБАР в бензоле флуоресцируют голубым светом ($\lambda_{\text{max}} \approx 21000 \text{ см}^{-1}$) при комнатной температуре и при 77К. При экстракции европия из роданидных растворов бензольными растворами смеси ТБФ и ТАБАР при 77К возникает интенсивная зеленая флуоресценция экстрагентов. Наблюдаемый батохромный сдвиг полосы флуоресценции свидетельствует об образовании ими координационного соединения в органической фазе.

Спектры люминесценции исходного раствора роданида европия и экстракта, содержащего $\text{Eu}(\text{CNS})_3 \cdot 5\text{ТБФ}$, отличаются распределением полос переходов $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_j$. Эти изменения в спектрах люминесценции указывают на изменение ближнего окружения иона европия, связанного с координацией к нему ТБФ.

Таким образом, в экстракционных системах на основе ТАБАР–ТБФ возможно достижение достаточно высоких коэффициентов распределения европия при достаточно низких значениях рН водных растворов, по-видимому, за счет образования в органической фазе комплекса ТАБА · $[\text{Eu}(\text{CNS})_4 \cdot 4 \text{ТБФ}]$.

Глава 4 посвящена экстракционно-пиролитическому методу получения оксидов висмута, европия и некоторых других металлов.

Нами предпринята попытка поиска совместимых экстракционных систем для висмута и европия с тем, чтобы за одну операцию экстракции из водного раствора, содержащего одновременно и висмут и европий, можно было бы получить экстракт, содержащий оба эти элемента. Однако, как показали проведенные исследования, условия экстракции этих элементов весьма различаются. В частности, из хлоридных растворов висмут и европий экстрагируются при различных значениях рН, а из роданидных растворов с ростом концентрации CNS^- -ионов наблюдается рост коэффициентов распределения европия и снижение коэффициентов распределения висмута. В этой связи для получения смешанных оксидных материалов нами смешивались индивидуальные экстракты

соответствующих металлов. При этом использовались экстракционные системы с максимальными коэффициентами распределения.

В ходе проделанных работ установлено, что висмут экстрагируется ТАБАР из смешанных хлоридно-роданидных растворов в виде $(ТАБА)_2BiCl_5$ и, следовательно, ненасыщенный экстракт будет представлять собой смесь комплексного хлорида висмута со свободным экстрагентом ТАБАР. Это будет определять состав газовой фазы при пиролизе и может повлиять на фазовый состав продуктов пиролиза.

Известно, что при 480°C термическая диссоциация роданидных комплексов висмута протекает с образованием сульфида висмута Bi_2S_3 и металлического висмута. На дериватограммах роданидных комплексов висмута, снятых в атмосфере воздуха в интервале температур $500-800^\circ\text{C}$, не наблюдается убыли массы образцов, а на кривой ДТА отсутствуют эндо- и экзоэффекты [3]. Проведенные исследования показали, что сублимации $BiCl_3$ и образования Bi_2S_3 при пиролизе экстрактов не наблюдается. Пиролиз экстрактов висмута на базе ТАБАР при 800°C приводит к образованию двух фаз, одна из которых идентифицирована как $\beta-Bi_2O_3$, а вторая оказалась неизвестной фазой, изоструктурной соединению $Bi_{12}PbO_{20}$. В чистом виде вторая фаза получена при пиролизе раствора $BiCl_3$ в метилгексилкетоне при 800°C .

Кроме того, нами исследована экстракция тербия из хлоридных и нитратных растворов смесями экстрагентов, содержащими хлорид и нитрат триалкилбензиламмония, ацетилацетон, трибутилфосфат, три-*n*-октиламин, бензойную кислоту, в бензоле. Пиролизом экстрактов, для которых наблюдаются максимальные коэффициенты распределения, на кварцевой подложке получены пленки Tb_4O_7 и $TbPO_4$.

В табл. 1 приведены составы продуктов пиролиза некоторых экстрактов, полученных из хлоридных растворов висмута, европия и тербия.

Приведенные данные интересны тем, что демонстрируют полиморфизм оксидных соединений висмута, получаемых из разных экстрактов в одних и тех же условиях пиролиза. Это может иметь существенное значение, например, при получении висмутсодержащих ВСП методом пиролиза экстрактов. Из данных, приведенных в таблице,

также видно, что при введении в экстракционные системы ТБФ в результате пиролиза экстрактов невозможно получить оксиды металлов, поскольку пиролиз приводит к образованию фосфатов.

Таблица 1

Состав продуктов пиролиза экстрактов

экстракционная система	фазовый состав
$\text{BiCl}_3 + \text{МГК}$	Bi_xO_y
$\text{BiCl}_3 + \text{АА} + \text{ТБФ}$	$\text{BiPO}_4 + \text{Bi}_2\text{O}_3$
$\text{Bi} + \text{ТАБАХ} + \text{АА}$	$\text{Bi}_2\text{O}_3(\text{силленит}) + \gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$
$\text{Bi} + \text{ТАБАХ} + \text{АА}$	$\text{Bi}_2\text{O}_{2,33}$
$\text{Bi} + \text{ТАБАР}$	$\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3 + \text{Bi}_x\text{O}_y$
$\text{BiCl}_3 + \text{ТАБАР} + \text{МГК}$	$\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3 + \text{Bi}_2\text{O}_3(\text{силленит})$
$\text{EuCl}_3 + \text{АА} + \text{ТБФ}$	EuPO_4
$\text{EuCl}_3 + \text{АА} + \text{ТАБАХ}$	Eu_2O_3
$\text{Eu} + \text{ТАБАР}$	рентгеноаморфная фаза
$\text{Eu} + \text{ТАБАХ} + \text{АА}$	Eu_2O_3
$\text{TbCl}_3 + \text{ТАБАХ} + \text{АА}$	Tb_4O_7
$\text{BiCl}_3 + \text{TbCl}_3 + \text{ТАБАХ} + \text{МГК} + \text{АА}$	BiTbO_3
$\text{Bi} + \text{Eu} + \text{ТАБАХ} + \text{АА}$	$\text{Bi}_2\text{O}_{2,33} + \text{Eu}_2\text{O}_3$
$\text{BiCl}_3 + \text{EuCl}_3 + \text{МГК} + \text{АА}$	BiEuO_3

На базе экстрактов европия и висмута мы попытались получить тонкие оксидные покрытия на кварцевой подложке. В соответствии с данными рентгенофазового анализа из экстракта европия на базе ТАБАХ + АА формируется пленка Eu_2O_3 , а из смешанного экстракта европия и висмута (эквимольярная смесь) пленка оксида висмута со структурой силленита, на дифрактограмме которой отсутствуют линии Eu_2O_3 .

Кроме того, экстракционно-пиролитическим методом были получены образцы $\text{Bi}_{0,775}\text{Eu}_{0,225}\text{O}_{1,5}$ и BiFeO_3 , которые в соответствии с литературными данными обладают ценными магнитными свойствами. По данным проведенных магнитных исследований установлено, что соединение $\text{Bi}_{0,775}\text{Eu}_{0,225}\text{O}_{1,5}$ является парамагнетиком. Наноразмерные образцы BiFeO_3 являются ферромагнетиками с высоким значением полной намагниченности – 90000 у.е. (1у.е. = $1,2 \cdot 10^{-9}$ А/м²).

Для определения истинного размера частиц в образцах было использовано диспергирование в этиловом спирте. После удаления растворителя на кварцевой подложке остаются агломераты из частиц, размеры которых составляют ~ 50 нм. В составе агломератов – россыпи из наночастиц размерами ~ 10 нм.

С помощью рентгенофазового и микронзондового методов анализа нами продемонстрирована возможность использования метода пиролиза экстрактов для нанесения тонких слоев оксида циркония на бескерновое карбидокремниевое волокно типа Хай-Никалон. Одним из требований, предъявляемых к защитным покрытиям на безоксидных керамических композиционных материалах, является устойчивость при высоких температурах. Известно, что диоксид циркония существует в трех модификациях: моноклинной, тетрагональной и кубической. Ранее нами было установлено, что введение в экстракты циркония экстрактов редкоземельных элементов, полученных из нитратных растворов, приводит к формированию в процессе пиролиза моноклинной модификации оксида циркония. Последние исследования показали, что введение в экстракты циркония экстрактов висмута приводит к образованию в процессе пиролиза кубической (наиболее высокотемпературной) модификации оксида циркония.

Высокая технологичность метода может сделать его более предпочтительным, чем наиболее распространенный сейчас метод химического газо-фазного осаждения, что особенно важно для сложного и дорогого процесса нанесения покрытий на тонкие волокна.

Ранее было показано [4], что нанесенная экстракционно-пиролитическим методом платина на аморфный диоксид кремния обладает каталитическими свойствами в цикле конверсии CO/CO₂ (рис. 9). Каталитические испытания показали, что полная конверсия CO/CO₂ при использовании нанокомпозита Pt/SiO₂ достигается при T ~ 225°C (рис. 9а). В связи с высокой стоимостью платины нами исследованы каталитические свойства композитов Eu₂O₃/SiO₂ и Pt/Eu₂O₃/SiO₂. Для образца нанокомпозита Eu₂O₃/SiO₂ полная конверсия достигается при T ~ 500°C (рис. 9б), а для образца Pt/Eu₂O₃/SiO₂, содержащего 1% Pt и 99% Eu₂O₃, при T ~ 280°C (рис. 9в). Таким образом, замена 99% платины на менее

дорогостоящий Eu_2O_3 лишь незначительно снижает каталитические свойства нанокompозита.

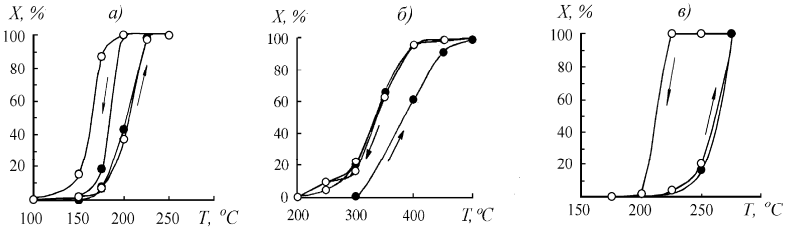


Рис. 9. Зависимости конверсии (X) CO от температуры для образцов Pt/SiO₂ (а), Eu₂O₃/SiO₂ (б), Pt/Eu₂O₃/SiO₂ (в). Соответствующая удельная поверхность образцов (методы БЭТ/ГС): Pt/SiO₂ - 169/265, Eu₂O₃/SiO₂ - 34/50, Pt/Eu₂O₃/SiO₂ - 50/55 м²/г. Циклы каталитических испытаний: нагревание – (●), охлаждение – (○).

ВЫВОДЫ

1. Исследована экстракция висмута хлоридом триалкилбензиламмония из хлоридных растворов в зависимости от концентрации модификаторов: дибензоилметана, ацетилаcetона, метилгексилкетона и октанола. Установлено, что β-дикетоны в отличие от монофункциональных метилгексилкетона и октанола не подавляют экстракцию висмута следовательно, экстракционные системы с участием β-дикетонов могут быть использованы в экстракционно-пиролитическом методе.

2. Исследована экстракция висмута из хлоридно-роданидных растворов тиоцианатом триалкилбензиламмония. Установлено, что висмут извлекается в органическую фазу в виде комплекса (ТАБА)₂BiCl₅. Показано, что для достижения достаточно высоких коэффициентов распределения висмута из роданидных растворов необходимым условием является высокая концентрация экстрагента и низкие концентрации CNS⁻-ионов и HCl.

3. Исследована экстракция европия из хлоридных растворов хлоридом триалкилбензиламмония в присутствии β-дикетонов (АА и ДБМ). Установлено, что экстракция европия смесью ТАБАХ и β-

дикетонов характеризуется синергическим эффектом. На основании анализа характера влияния β -дикетонов на экстракцию европия ТАБАХ в сочетании с данными люминесцентной спектроскопии показано, что экстракция европия ТАБАХ в присутствии ацетилацетона сопровождается образованием смешаннолигандных анионных комплексных соединений с соотношением компонентов ТАБАХ : Eu : AA = 1:1:1, что обеспечивает достаточно высокие коэффициенты распределения европия.

4. Исследована экстракция европия из роданидных растворов смесями ТАБАР с ТБФ и ТАБАР с АА, а также ТБФ в присутствии АА, ДБМ, ОС и МГК. Установлено, что при экстракции европия смесью ТАБАР с ТБФ проявляется синергический эффект. Показано, что в экстракционных системах на основе ТАБАР–ТБФ возможно достижение достаточно высоких коэффициентов распределения европия при достаточно низких значениях рН водных растворов, по-видимому, за счет образования в органической фазе комплекса ТАБА · [Eu(CNS)₄ · 4 ТБФ].

5. Исследованы условия пиролиза экстрактов. Показано, что в зависимости от состава экстрактов образуются различные полиморфные формы оксидов висмута. Получены наноразмерные образцы оксидов висмута, европия, тербия и смешанные оксиды этих элементов. Получены тонкие пленки указанных элементов на кварцевой подложке.

6. Впервые показано, что экстракционно-пиролитический метод с использованием экстрактов циркония позволяет успешно формировать тонкие защитные покрытия диоксида циркония кубической модификации, стабилизированной оксидом висмута, на карбидо-кремниевых волокнах (Хай-Никалон).

7. Впервые установлено, что оксид европия может быть использован в составе нанокompозита Pt/Eu₂O₃/SiO₂, обладающего каталитическими свойствами в цикле конверсии CO/CO₂.

Цитируемая литература.

1. Холькин А.И., Патрушева Т.Н. Экстракционно-пиролитический метод. Получение функциональных оксидных материалов. - М.: КомКнига, 2006. -288 с.

2. Холькин А. И., Адрианова Т. Н., Полякова К.П. Экстракционно-пиролитический метод получения неорганических материалов // Химическая технология. 2001. № 4. С. 3-8.

3. Ladzinska-Kulinska H. Synthesis and investigation of bismuth thiocyanate complexes // Thermochim. Acta. 1979. V. 33. P. 293.

4. Стеблевская Н.И., Медков М.А., Белобелецкая М.В., Добридень С.П. Наноразмерные композиты на основе оксидов металлов // Вестник ДВО РАН. 2009. № 2. С. 9-12.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ ИЗЛОЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ

1. Медков М.А., Стеблевская Н.И., Смольков А.А., Железнов В.В., Белобелецкая М.В., Грищенко Д.Н. Влияние модификаторов на экстракцию металлов хлоридом триалкилбензиламмония // Экстракционные процессы XXI века: труды Международного симпозиума. М., 1999. С. 228-237.
2. Медков М.А., Стеблевская Н.И., Смольков А.А., Грищенко Д.Н., Белобелецкая М.В. Экстракция висмута, серебра и европия из технологических растворов // Химия и химическое образование: материалы Международного симпозиума. Владивосток, 2000. С. 57-59.
3. Стеблевская Н.И., Грищенко Д.Н., Медков М.А., Смольков А.А. Экстракция висмута хлоридом триалкилбензиламмония из хлоридных растворов в присутствии дибензоилметана, ацетилацетона, метилгексилкетона и октанола // Журн. неорганической химии. 2000. Т. 45, № 10. С. 1756-1758.
4. Стеблевская Н.И., Грищенко Д.Н., Медков М.А. Экстракция ацетилацетонатных комплексов европия хлоридом триалкилбензиламмония. // 12-Российская конф. по экстракции: сб. докл. М., 2001. С.141-148.
5. Стеблевская Н.И., Грищенко Д.Н., Медков М.А., Карасев В.Е., Мирочник А.Г. Экстракция европия смесями роданида триалкилбензиламмония и нейтральных экстрагентов из роданидных растворов // Химическая технология. 2001. № 3. С. 17-21.

6. Стеблевская Н.И., Грищенко Д.Н., Медков М.А., Карасев В.Е. Экстракция европия из хлоридных растворов хлоридом триалкилбензиламмония в присутствии β -дикетонов // Химическая технология. 2002. № 4. С. 23-28.
7. Стеблевская Н.И., Базрова В.А., Медков М.А., Грищенко Д.Н. Экстракция тербия смесями экстрагентов и исследование составов продуктов пиролиза экстрактов. // Химия и химическое образование: материалы 3-го Международного симпозиума. Владивосток, 2003. С. 176-177.
8. Стеблевская Н.И., Грищенко Д.Н., Медков М.А., Кайдалова Т.А. Экстракция висмута из тиоцианатных растворов и составы продуктов пиролиза экстрактов // Химическая технология. 2003. № 7. С. 19-22.
9. Стеблевская Н.И., Базрова В.А., Медков М.А., Карасев В.Е., Грищенко Д.Н. Экстракция европия и тербия смесями экстрагентов и исследование составов продуктов пиролиза экстрактов // XIII Российская конф. по экстракции: сб. докл. Москва, 2004. Ч. 1. С. 242-243.
10. Стеблевская Н.И., Базрова В.А., Медков М.А., Грищенко Д.Н. Экстракция тербия смесями экстрагентов и исследование составов продуктов пиролиза экстрактов // Химическая технология. 2004. № 4. С. 32 – 35.
11. Медков М.А., Стороженко П.А., Цирлин А.М., Стеблевская Н.И., Панин Е.С., Грищенко Д.Н., Кубахова Г.С. Формирование покрытий из диоксида циркония на волокнах из карбида кремния методом пиролиза экстрактов // Неорган. материалы. 2007. Т. 43, № 2. С. 1-6.