

УДК 538.915

ТЕРМОЛИЗ ФОСФОРНОКИСЛОГО КАТИОНИТА С СОРБИРОВАННЫМИ ИОНАМИ ИТТРИЯ, БАРИЯ И МЕДИ

Пимнева Л.А.

*Тюменский государственный архитектурно-строительный университет,
Тюмень, e-mail: l.pimneva@mail.ru*

Методами дифференциально-термическим и гравитационным исследовано термическое разложение фосфорнокислого катионита КФП-12 с сорбированными ионами иттрия, бария и меди. Показано, что при нагревании катионита в интервале температур от 80 до 850°C удаляется остаточная вода и идут сложные процессы деструкции матрицы катионита. Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что для всех ионных форм катионита в соответствии с данными при нагревании характерно наличие эндоэффектов при одних и тех же температурах, что указывает на одинаковый механизм термического разложения катионита, независимо от природы сорбированного иона. Для подтверждения продуктов термолиза фосфорнокислого катионита КФП-12 в иттриевой, бариевой и медной форме использованы данные по электронной микроскопии и рентгенофазового анализа. Результаты, полученные в настоящей работе, показывают перспективность использования сорбционной технологии для получения сложного оксида Y–Ba–Cu–O.

Ключевые слова: фосфорнокислый катионит, ионы иттрия, бария и меди, термолиз катионита, дифференциально-термический и гравиметрический методы, электронная микроскопия, рентгенофазовый анализ

THERMOLYSIS PHOSPHATE ACID CATION WITH SORBED ION-NAMI YTTRIUM, BARIUM, AND MEDI

Pimneva L.A.

Tyumen State University of Architecture and Civil Engineering, Tyumen, e-mail: l.pimneva@mail.ru

By differential thermal and gravitational investigated the thermal decomposition of phosphate cation CFP-12 with adsorbed ions of yttrium, barium and copper. It is shown that at heating of cation in the temperature range 80 to 850 0C removes residual water are complex and the destruction of the matrix of the cation. The obtained experimental data show that for all of ionic forms of cation exchanger in accordance with the data when heated presence of aneffective at the same temperature, which indicates that the same mechanism of thermal decomposition of cation exchanger, irrespective of the nature of adsorbed ion. Confirmation of the products of thermolysis of phosphoric acid cationite CFP-12 in yttrium, barium and copper form used data on electron microscopy and x-ray phase analysis. The results obtained in the present work, show how promising is the use of sorption technology for obtaining of complex oxide Y–Ba–Cu–O.

Keywords: acid cation phosphate, ions yttrium, barium and copper, thermolysis cation, differential thermal and gravimetric methods, electron microscopy, X-ray analysis

Сложные оксиды на основе редкоземельных элементов, щелочноземельных и 3d-переходных металлов, обладая уникальным комплексом свойств, привлекают внимание исследователей [1, 4]. Применение сложных оксидов в виде пленок и объемной керамики в микроэлектронике, космической технике, медицине, создание эффективных систем накопления и передачи энергии предполагает всестороннее изучение совокупности элементарных процессов, реализующихся на различных стадиях синтеза.

Целью данной работы является исследование процессов, протекающих при термическом разложении фосфорнокислого катионита КФП-12. Изучение совокупности элементарных процессов, реализующихся на различных стадиях синтеза сложного оксида $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, необходимо для осуществления сорбционной технологии.

Материалы и методы исследования

Термическое разложение фосфорнокислого катионита КФП-12 изучали дифференциально-терми-

ческим и гравиметрическим методами на дериватографе. Комплексные формы катионита в иттриевой, бариевой и медной формах получали в статических условиях при контакте аммонийной формы катионита КФП-12 с 0,2 М водными растворами хлоридов меди и бария и 0,3 М раствора хлорида иттрия. Затем катионит отделяли от раствора, промывали водой и сушили на воздухе до воздушно-сухого состояния. Динамический режим нагревания проводили в атмосфере воздуха, программированный подъем температуры осуществлялся со скоростью 5 град./мин. Запись дифференциальной кривой потери веса (ДТГ) осуществляли на чувствительности 1/10, а кривой тепловыделения (ДТА) – 1/5. По дериватограмме определяли температуры эндо- и экзоэффектов, характеризующих изменения в структуре катионита. Изменения в структуре катионита определяли рентгенофазовым анализом и методами электронной микроскопии. Рентгенофазовый анализ проводили с использованием рентгеновского дифрактометра общеназначения ДРОН-3Мв монохроматизированном Cu–K α -излучении (рентгеновская трубка БСВ-29 Cu, монохроматор – пиролитический графит, детектор – сцинтилляционный счетчик NaJCTI режим работы трубки 40 кВ, 40 мА). Топографию поверхности порошков изучали с помощью растрового электронного

микроскопа-анализатора «SuperprobeJSXA733» и японского электронного микроскопа «JEM 200сх».

Для идентификации фаз использованы стандартные данные каталога JCPDS.

Результаты исследования и их обсуждение

При термическом разложении катионита под воздействием высоких температур идут сложные процессы деструкции матрицы катионита, химического взаимодействия первоначально сорбированных ионов с ионогенными PO_4 -группами и продуктами деструкции, продуктами взаимодействия самих ионов друг с другом, кристаллизации, рекомбинации и перестройки структуры

и т.п. Следует добавить, что термодеструкция различных классов ионообменных материалов исследована только при невысоких температурах в пределах 200–300°C [3, 5].

На рис. 1 представлены термограммы фосфорнокислого катионита КФП-12 в иттриевой, бариевой и медной формах. Практически на всех трех термограммах обнаруживается четыре эндотермических эффекта. Так, для ионита в бариевой форме четко выраженный эндоэффект и плечо наблюдается при температурах 90, 380, 450°C (плечо) и 490°C. Для катионита в иттриевой форме эндоэффекты проявляются при температурах соответственно 100, 290, 410 и 510°C.

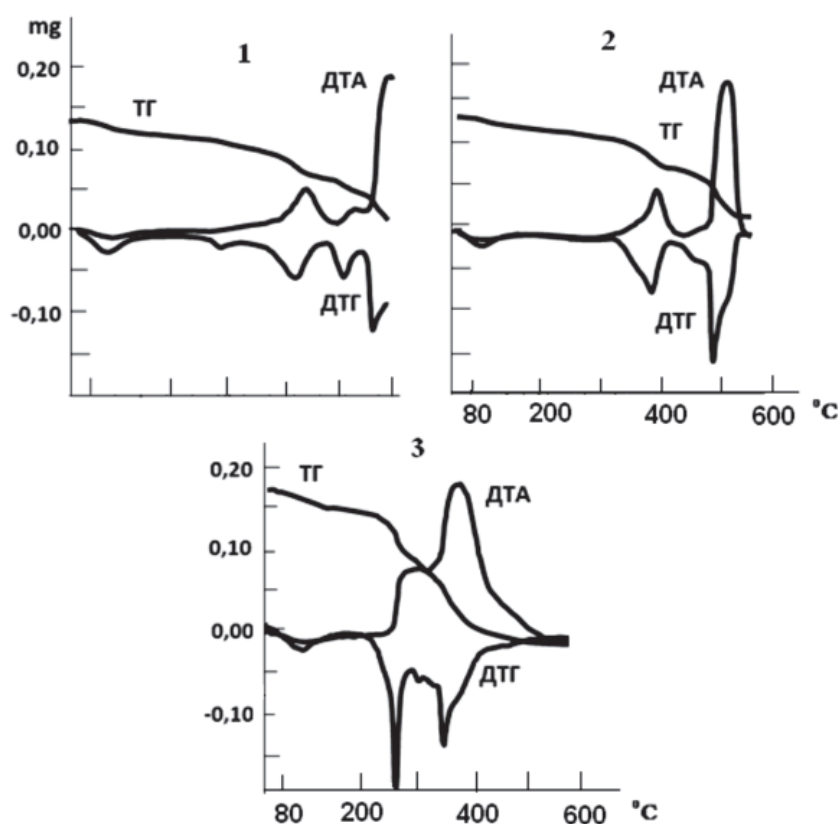


Рис. 1. Термограммы катионита КФП-12 в иттриевой (1), бариевой (2) и медной (3) формах

Для медной формы катионита температуры проявления эндоэффектов следующие: 100, 270 и 350°C. На этой же термограмме (кривые ДТА и ДТГ) четко просматриваются эндоэффекты при 300°C (плечо на ДТГ) и 320°C. Характерно резкое уменьшение (скачком) массы при температуре третьего эндоэффекта (240°C). Следует отметить, что для медной и бариевой форм на кривой *TG* имеется четыре участка потери массы образца при нагревании. В этом, не считая отмеченной выше особенности, их сходство. Для иттриевой формы катионита четыре участка

остаются на переходе от третьего к четвертому, проявляются более плавно, без четкого наличия перегиба.

Таким образом, для всех трех форм катионита в соответствии с данными при нагревании характерно наличие четырех эндоэффектов при одних и тех же температурах, что указывает на одинаковый механизм термической деструкции ионита, независимо от природы сорбируемого элемента.

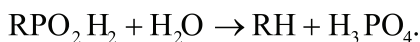
Результаты экспериментальных данных показывают, что в процессе нагревания наблюдается потеря веса, которая сопровождается

различными тепловыми эффектами – эндотермическими (связанные с потерей гигроскопической и кристаллизационной воды) и экзотермическими, которые обусловлены деструкцией комплексов полимера и его окислением. Так, на всех термограммах наблюдается эндотермический эффект в интервале температур 70–100°C, соответствующих выделению воды. Потеря веса 10–15% соответствует влажности ионитов.

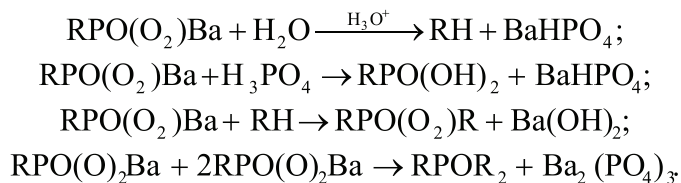
Второй и последующие тепловые эффекты имеют разное объяснение в зависимости от ионов металла. Нагревание бариевой формы до 380°C сопровождается монотонной потерей веса без ощутимых тепловых эффектов, что, вероятно, обуславливается дефосфорилированием полимера. При нагревании выше 380°C скорость потери веса увеличивается и сопровождается значительным тепловым эффектом.

С учетом известных литературных данных [2, 3, 5] можно сделать следующие выводы о процессах, протекающих в катионите при нагревании:

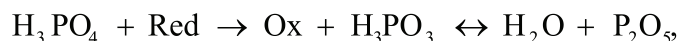
– удаление остаточного количества воды (после высушивания ионита на воздухе) из ионита и дефосфорилирования по реакции:



В катионите протон фосфорнокислой группы не полностью замещен на катион



Установлено также, что нагревание солевых форм катионитов на воздухе сопровождается выделением в газовую фазу оксида фосфора.



где *Red* и *Ox* – соответственно восстановленные группы матрицы и их окисленная форма.

Возможно, что окислительно-восстановительные процессы с выделением оксида фосфора катализируются ионами меди или элементарной медью, и этим объясняется резкое изменение массы для медной – формы катионита. В соответствии с этим второй эндотермический эффект можно отнести к отщеплению фосфатгруппы.

– термическая деструкция полимерной матрицы катионита. Этому процессу соответствует третий эндотермический эффект. Участок изме-

металла. Дефосфорилирование для солевых форм катионитов обычно выше таковой для H^+ -формы примерно на 100°C. Удаление воды и дефосфорилирование обычно сопровождаются уменьшением массы ионита, хотя и очень медленным, по причине того, что образующаяся фосфорная кислота остается в фазе ионита. Так, удаление последней молекулы воды из фазы катионита в медной форме происходит при 270–280°C. Сорбированные ионы меди в катионите находятся в виде гидратированных ионов. Разрушение кристаллогидратов происходит при нагревании в несколько стадий, которым соответствуют определенные температуры эндотермических эффектов. Действительно, на термограмме катионита отмечается несколько эндотермических эффектов при 90, 230, 270, 310°C, которые характеризуют последовательное удаление молекул воды из катионита. Отщепление последней молекулы воды из катионита в Ba^{2+} и Y^{3+} -формах происходит в интервале температур 370–400°C. Удаление воды и дефосфорилирование обычно сопровождается уменьшением массы ионита, хотя и очень медленным по причине того, что образующаяся серная кислота остается в фазе ионита.

– протекание реакций с участием катализирующего действия протонов для негидролизующихся солевых форм катионита:

– окислительно-восстановительные процессы с образованием фосфорной кислоты, которая при высокой температуре распадается на оксид фосфора и воду:

нения массы отражен на кривой *TG* в области температур 350–450°C для солевых форм.

Дифрактометрический анализ отожженного катионита с сорбированными ионами бария при температуре 630°C и расчет электронограмм подтвердил присутствие соединений, которые имеют состав BaO (рис. 2, а). Электронно-микроскопическое исследование тонкой структуры кристаллов, расшифрованных как имеющие состав BaO , позволило установить наличие слоистой структуры с хорошо выраженным изгибом параллельных слоев (рис. 2, б). Толщина отдельных микрослоев не превышает 1–2 нм.

Расстояние между слоями превышает эту величину.

Дифрактометрический анализ образца, содержащего ионы меди, полученный отжигом при температуре 630°C, показал наличие плохо ориентированной фазы CuO. Расчет электронограмм указал на то, что, кроме этой фазы, ионы меди могут присутствовать в виде соединения $\text{Cu}(\text{PO}_3)_4$ (рис. 3, а). Как показало исследование, выполненное методом РЭМ, кристаллы этих соединений менее совершенны, чем кристаллы, содержащие ионы бария.

Они являются слоистыми образованиями перистой формы. Между слоями наблюдаются прослойки аморфной матрицы. Преимущественного направления роста кристаллов не наблюдается (рис. 3, б). На рисунках хорошо заметна рыхлая структура матрицы. Очевидно, поры и трещины являются благоприятными местами зарождения кристаллов, чем можно объяснить их произвольную ориентацию. В отдельных участках скопления кристаллы принимают форму сферических конгломератов диаметром до 30 мк.

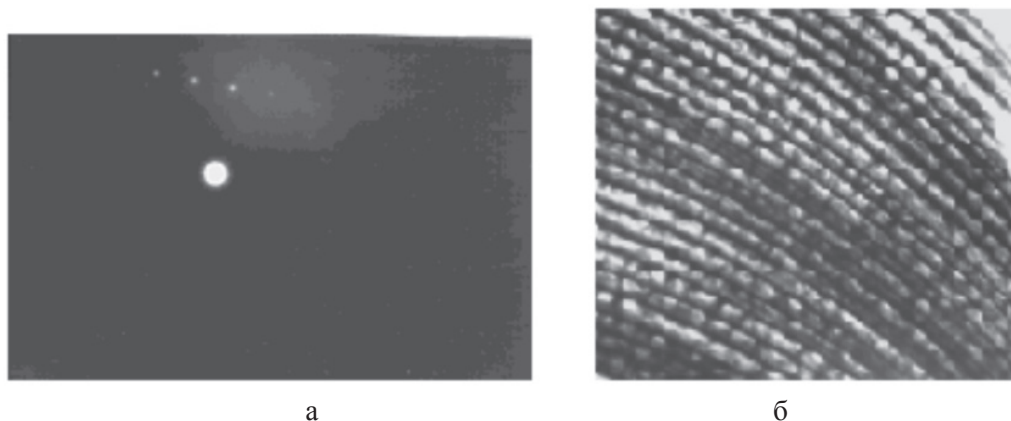


Рис. 2. Электронограмма (а) и светопольное (б) изображение в рефлексе фазы BaO отожженного катионита КФП-12 с сорбированными ионами бария

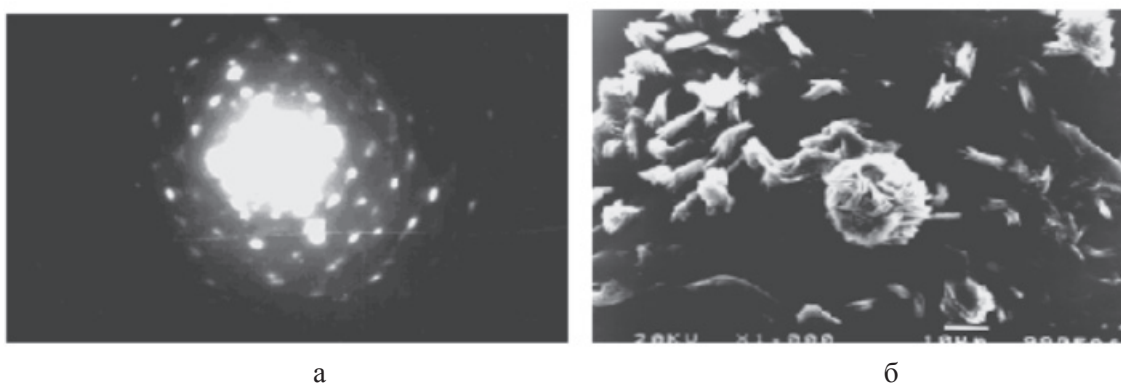


Рис. 3. Электронограмма (а) и микроструктура (б) отожженного катионита КФП-12 с сорбированными ионами меди

Электроно-микроскопическое исследование темнопольных изображений образца, полученного отжигом при температуре 850°C, показало наличие ориентированной фазы CuO. В рефлексах соединения CuO видно, что частицы могут зарождаться гомогенно. В этом случае они имеют довольно равноосную форму (рис. 4, а). Их диаметр составляет менее 10 нм. Изучение внутреннего строения частиц при большем увеличении показало, что они состо-

ят из отдельных слоев. Электронограмма (рис. 4, б), снятая с этого участка образца, подтвердила сосуществование двух фаз: аморфной матрицы и кристаллического соединения. На фоне дисперсных образований на рис. 4, а, видны крупные частицы неправильной формы. Неравномерность контраста на частицах позволяет считать, что они имеют нанокристаллическую структуру с диаметром отдельных нанокристаллов ~20 нм.

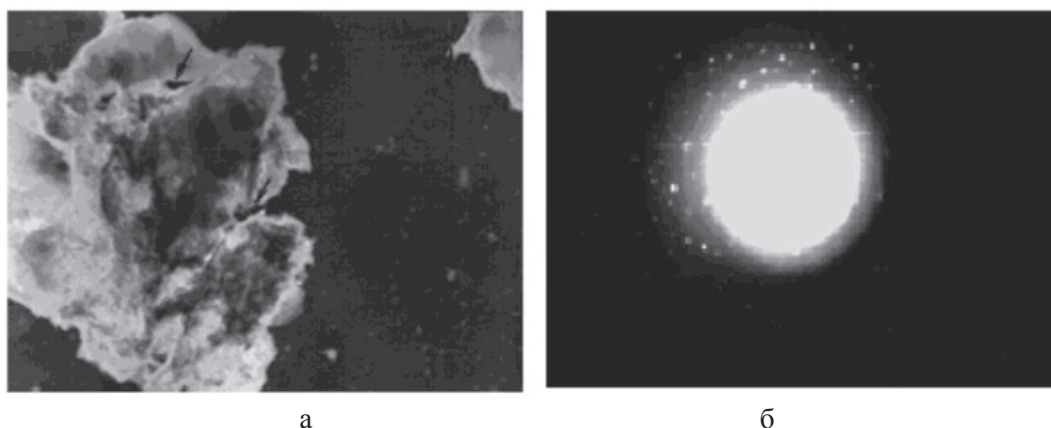


Рис. 4. Темнопольное изображение в рефлексе фазы SiO_2 $\times 30000$ (а) и электронограмма (б)

Ионы иттрия в виде различных химических соединений обнаружены в образцах отожженного катионита при температуре 630°C . Рентгенографическое и электронно-микроскопическое исследования показали наличие YPO_4 , $\text{Y}(\text{PO}_3)_3$ (рис. 5). Кроме того, на электронограммах, снятых с отдельных участков образца, замечены рефлексы фазы Y_2O_3 . Рефлексы Y_2O_3 более интенсивные, что свидетельствует о большей объемной

доле этой фазы. Рефлексы кристаллической фазы на электронограммах обычно сопутствуют диффузному гало от аморфной фазы, что свидетельствует о сосуществовании двух типов фаз во всем объеме образца. Действительно, на светлопольных изображениях образца видны дисперсные частицы, равномерно распределенные в аморфной матрице (снимок не приводится из-за слабого контраста от частиц).

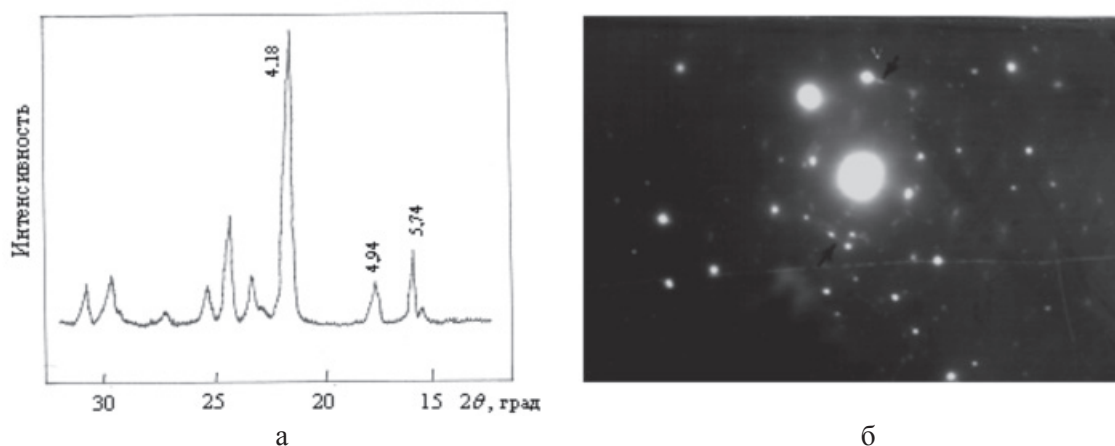


Рис. 5. Дифрактограмма (а) и электронограмма (б) отожженного катионита с сорбированными ионами иттрия

На электронограммах, снятых с этого участка образца, видны тонкие тяжи, проходящие через рефлексы фазы Y_2O_3 (рис. 5, б). Форма тяжей подтверждает наличие в кристаллах очень тонких слоев (пластин). Периодичность расположения пластин не превышает 1–2 нм. Характер рефлексов от фазы Y_2O_3 (из деления на два максимума) свидетельствует о наличии в ее структуре микродвойников. Эти фазы распределены в аморфной матрице в виде частиц преимущ-

ественно округлой формы. Их диаметр может достигать до 30,0 мкм.

Заключение

Полученные в настоящей работе результаты исследования термоллиза фосфорнокислого катионита КФП-12 с сорбированными ионами иттрия, бария и меди показывают перспективность использования сорбционной технологии синтеза сложного оксида $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

Методами дериватографии, электронной микроскопии и рентгенофазового анализа подтвержден механизм термического разложения фосфорнокислого катионита КФП-12 с сорбированными ионами. Исследована эволюция микроструктуры размеров зерен, которые изменяются от 1 до 30 мкм.

Список литературы

1. Беденашвили Б.Г. Получение и исследование толстых пленок Y-Ba-Cu-O / Б.Г. Беденашвили, О.А. Глonti, Л.А. Гогава // Сверхпроводимость: физика, химия, техника. – 1990. – т. 3, № 4. – С. 693–697.
2. Вишнев А.А. Микроструктура и сверхпроводящие свойства механоактивированных высокотемпературных сверхпроводников $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ / А.А. Вишнев, Л.Г. Колбанев, Л.Г. Мамсурова // Сверхпроводимость: физика, химия, техника. – 1994. – т.7, № 4. – С. 607–629.
3. Дифракционные и микроскопические методы в материаловедении. – М.: Металлургия, 1984. – С. 206–208.
4. Мнеев. М.Г. Сверхпроводники в современном мире. – М.: Наука, 1991.
5. Полянский Н.Г. Методы исследования ионитов. – М.: Химия, 1976. – 286 с.

References

1. Beginsfri astray freight Receiving and examination thick film Y-Ba-Cu-O/ astray freight of Poor-shvili, Oagent, L.A. gagava // Superconductivity: physics, chemistry, technics. 1990. so 3, no. 4. pp. 693–697.
2. Vyshnyov A.A. Microstructure and superconducting properties of mechanically activated you-comtemporary superconductors $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ / AVI, L.G. of Kolbanev, G. Mamsurova // Superconductivity: physics, chemistry, machinery. 1994. v.7, no. 4. pp. 629.
3. Diffraction and microscopic methods in materials science. M: Metallurgiya, 1984. pp. 208.
4. Mean. MG Superconductors in the modern world. M: Nauka, 1991.
5. Polanski N. , Methods of research of ionites. M.: Khimiya, 1976. 286 p.

Рецензенты:

Андреев О.В., д.х.н., профессор, заведующий кафедрой неорганической и физической химии, ФГБОУ ВПО «Тюменский государственный университет», г. Тюмень;

Морев А.В., д.ф.-м.н., профессор кафедры физики, ФГБОУ ВПО «Тюменский государственный архитектурно-строительный университет», г. Тюмень.

Работа поступила в редакцию 28.05.2014.