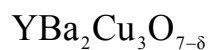


На правах рукописи

Е.Нестер

НЕСТЕРОВА ЕЛЕНА ЛЕОНИДОВНА

ЗАКОНОМЕРНОСТИ СОВМЕСТНОЙ СОРЕБЦИИ ИОНОВ ИТТРИЯ,
БАРИЯ, МЕДИ КАК ОСНОВА ПОЛУЧЕНИЯ СЛОЖНОГО ОКСИДА



02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Тюмень – 2011

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Тюменский государственный архитектурно-строительный университет» на кафедре общей и специальной химии

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Пимнева Людмила Анатольевна

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Баканов Вячеслав Иванович

кандидат химических наук, доцент
Хлынова Наталья Михайловна

Ведущая организация: ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург

Защита состоится «06» декабря 2011 года в 14 часов 00 минут на заседании диссертационного совета ДМ212.274.11 при ФГБОУ ВПО «Тюменский государственный университет» по адресу 625003, г. Тюмень, ул. Перекопская, 15а, ауд. 410.

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно – библиотечном центре ФГБОУ ВПО «Тюменский государственный университет»

Автореферат разослан: «03» ноября 2011 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук



Ларина Н.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Карбоксильные катиониты КБ-4п-2 относятся к комплексообразующим ионитам, функциональные группы которых способны образовывать координационные связи с ионами металлов, что приводит к возрастанию селективности их сорбции из растворов и обеспечивает им широкую область применения. Новое направление применения ионного обмена - получение сложных оксидных материалов типа $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, относящихся к классу керамических материалов, обладающих высокой электропроводностью, устойчивостью к окислительным условиям, каталитической активностью.

К настоящему времени накоплен экспериментальный материал по изучению процессов получения и свойств на основе систем Y-Ba-Cu-O, но проблема воспроизводимого получения сложных купратов до сих пор остается открытой, что обусловлено их многостадийностью и разной стабильностью образующихся промежуточных фаз.

В связи с этим чрезвычайно перспективно получение сложных оксидов пиролизом ионитов с первоначально сорбированными в заданном соотношении ионами на воздухе и далее в атмосфере газа восстановителя. В этих условиях процесс получения необходимого соединения осуществляется не по реакциям химического взаимодействия между веществами, а между ионами, расположенными друг от друга на атомных расстояниях, что облегчает и ускоряет процесс образования получаемого соединения. Поэтому рассмотрение закономерностей ионного обмена иттрия, бария и меди на карбоксильном катионите КБ-4п-2 является актуальной задачей.

Цель работы:

Установление основных закономерностей процессов сорбции индивидуальных ионов иттрия, бария, меди, их совместной сорбции на карбоксильном катионите КБ-4п-2 и использование результатов исследования для получения сложного оксида $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.

Для достижения указанной цели были решены следующие **задачи**:

- Комплексное исследование физико-химических процессов сорбции ионов меди, бария и иттрия на карбоксильном катионите КБ-4п-2 в широком диапазоне концентраций и pH; построение 3d-изотерм сорбции.
- Установление кинетических закономерностей сорбции ионов иттрия, бария и меди на карбоксильном катионите КБ-4п-2 как для индивидуальных ионов, так и при их совместном присутствии. Определение скорость определяющей стадии. Расчет коэффициентов диффузии и энергии активации.
- Разработка и оценка адекватности математической модели, описывающей процесс сорбции ионов иттрия, бария, меди в заданном соотношении при их совместном присутствии.
- Установление закономерностей получения сложного оксида иттрия, бария, меди пиролизом катионита с сорбированными ионами на основе полученной модели и исследование последовательности фазообразования в области температур 523 – 1123 К.
- Комплексное исследование структуры полученного сложного купрата иттрия, бария.

Научная новизна исследования заключается в том, что **впервые**:

- На основании расчетов и выполненных экспериментальных исследований установлены основные закономерности индивидуальной и совместной сорбции ионов меди, бария и иттрия на карбоксильном катионите КБ-4п-2. Показано влияние концентрации азотной кислоты, ионной формы катионита на сорбцию исследуемых ионов.
- Предложена модель трехмерной изотермы сорбции в форме $\Gamma=f(C, pH)$, где Γ – величина сорбции, а C – равновесная концентрация ионов в растворе. Показано, что данная модель адекватно описывает сорбцию ионов на карбоксильном катионите.
- Исследована кинетика обмена индивидуальных ионов бария, меди и иттрия и при их совместном присутствии на катионите КБ-4п-2. На основании данных о влиянии размера зерна ионита, скорости перемешивания и температуры на скорость процесса, сделаны выводы о лимитирующей стадии процесса. Показано изменение кинетических параметров процесса (коэффициентов

диффузии, энергии активации, некоторых термодинамических характеристик).

- Предложен и реализован метод получения сложного оксида пиролизом ионита с сорбированными ионами иттрия, бария и меди. Полученная математическая модель процесса совместной сорбции иттрия, бария и меди на катионите КБ-4п-2 позволила установить закономерности получения композиции заданного состава.
- Установлена последовательность фазообразования получения сложного оксида в области температур 523 – 1123 К. Определены термодинамические параметры полученного сложного оксида купрата иттрия и бария методом калориметрии растворения.

Практическая значимость. На основании экспериментальных данных об основных закономерностях ионного обмена впервые проведено комплексное исследование по разработке получения сложного оксида купрата иттрия и бария на основе карбоксильного катионита КБ-4п-2.

Применение этого метода откроет широкие перспективы управления процессом формирования сложной кристаллической структуры купрата иттрия и бария $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ на молекулярном уровне.

Достоверность результатов. Проведенные исследования выполнены на современном поверенном оборудовании по аттестованным методикам, с применением ряда физико-химических методов анализа и обработкой данных методами математической статистики.

На защиту выносятся:

- Закономерности обмена ионов меди, бария и иттрия на карбоксильном катионите КБ-4п-2 из азотнокислых растворов.
- Расчетные и экспериментальные данные по равновесию ионного обмена из растворов.
- Результаты исследований кинетики процесса ионного обмена в растворах, механизм процесса, включающий в себя нахождение основных кинетических параметров и лимитирующей стадии.

- Сорбционная технология получения купрата иттрия и бария на основе карбоксильного катионита КБ-4п-2.
- Результаты исследований микроструктуры полученного материала.
- Расчетные и экспериментальные данные исследований термодинамических свойств системы Y-Ba-Cu-O.

Апробация работы. Результаты работы были доложены на международных конференциях: «Системные проблемы надежности, качества, информационных и электронных технологий в инновационных проектах» (Москва, 2006-2008), «Теоретические аспекты использования сорбционных и хроматографических процессов в металлургии и химической технологии» (Екатеринбург, 2006), «Новые технологии, инновации, изобретения» (Москва, 2010), а также на всероссийской научно-практической конференции «Актуальные проблемы строительства, экологии и энергосбережения в условиях Западной Сибири» (Тюмень, 2008).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 14 работ, из них 3 статьи в журналах, рекомендованных ВАК.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, шести глав, выводов и списка литературы, включающего 135 наименований. Работа изложена на 139 страницах и включает 37 рисунков и 35 таблиц.

Основное содержание работы

Во введении обоснована актуальность темы, сформулирована цель и поставлены задачи исследований, показана научная новизна и практическая значимость полученных результатов; приведены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе приведен литературный обзор известных способов получения сложных оксидов, а так же описание их кристаллической структуры, термодинамические характеристики. Однако на сегодняшний день нет единого мнения о количестве фазовых переходов, протекающих в фазах сложного оксида купрата иттрия и бария в широком интервале температур и обусловленных упорядочением кислорода в кристаллической структуре этих соединений.

Во второй главе даны: характеристика применяемого материала – карбоксильного катионита КБ-4п-2, описание методик экспериментов по исследованию ионного обмена методом снятия изотерм сорбции, кинетических характеристик ионообменного процесса, а также условия проведения рентгеноструктурных, термографических, спектральных термохимических измерений.

Все результаты параллельных измерений подвергались статистической обработке ($n=3$, $P=0,95$).

В третьей главе приведены результаты расчетов и диаграммы равновесного распределения комплексных ионов меди и бария в азотнокислых растворах в зависимости от концентрации нитрат-ионов. На ионное состояние элемента в азотнокислых растворах оказывает влияние концентрация нитрат-ионов, рН раствора и значение констант устойчивости комплексных ионов. Доля того или иного типа иона в растворе (φ) будет определяться зависимостью:

$$\varphi_{[\text{Me}^{m+}(\text{OH})_k(\text{NO}_3)_d]^{m-(k+d)}} = \frac{\beta_{k,d}[\text{OH}^-]^k \cdot [\text{NO}_3^-]^d}{1 + \sum_{n=1}^{N_1} \beta_n [\text{OH}^-]^n + \sum_{k=1}^{N_2} \sum_{d=1}^{N_3} \beta_{k,d} \cdot [\text{OH}^-]^k \cdot [\text{NO}_3^-]^d + \sum_{p=1}^{N_4} \beta_p [\text{NO}_3^-]^p}, \quad (1)$$

где $\beta_n, \beta_p, \beta_{k,d}$ - соответственно константы устойчивости комплексных гидроксо-, нитрат- и смешанных гидроксонитратных ионов; $[\text{OH}^-], [\text{NO}_3^-]$ - соответственно концентрации гидроксил- и нитрат-ионов.

Из распределения ионов бария и меди в растворах $\text{Me}(\text{NO}_3)_2 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$, рассчитанного по уравнению (1), следует, что с увеличением концентрации HNO_3 уменьшается доля катионов Me^{2+} , а доля нитратных ионов увеличивается (рис. 1). Гидроксокомплексы и смешанные гидроксонитратные ионы при этих условиях в растворах не образуются, так как присутствие кислоты подавляет гидролиз исследованных ионов.

Карбоксильные группы катионита КБ-4п-2 диссоциируют по одной ступени и обладают относительно слабыми кислотными свойствами. Величина их обменной емкости в значительной степени определяется концентрацией ионов водорода и других катионов в растворе. При значениях $\text{pH} < 3$ степень диссоциации карбоксильных групп практически равна нулю.

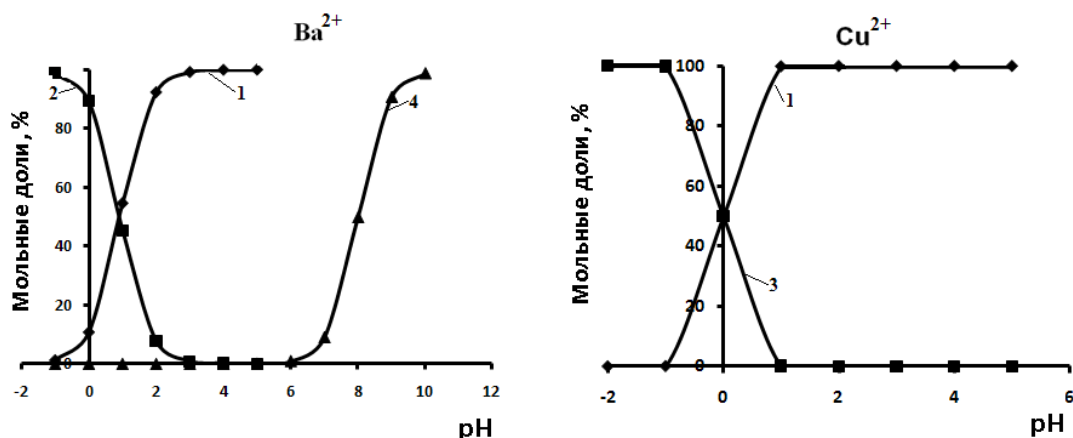


Рис. 1. Диаграмма равновесного распределения нитратных комплексных ионов и гидроксокомплексов для двухзарядных ионов в растворах азотной кислоты

Величина сорбируемости ионов иттрия, бария и меди с увеличением концентрации HNO_3 уменьшается, что обусловлено увеличением доли нейтральных молекул и отрицательно заряженных комплексных ионов в растворе (рис. 2).

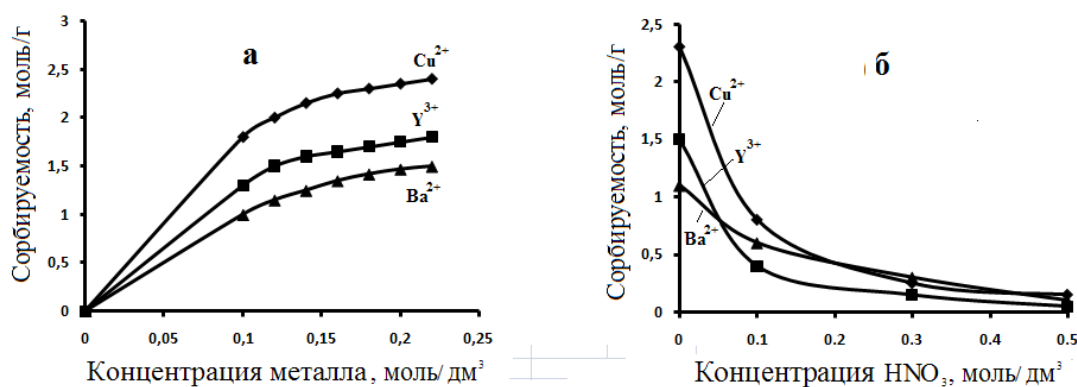
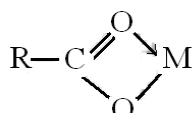


Рис. 2. Влияние концентрации металла (а) и HNO_3 (б) на совместную сорбцию ионов меди, бария и иттрия катионитом КБ-4п-2 в NH_4^+ -форме

Процесс ионного обмена металлов на карбоксильном катионите КБ-4п-2 осложнен комплексобразованием с ионогенными группами катионита, в результате реализуются одновременно ионная и координационная связи:



По характеру изменения ИК-спектров можно утверждать, что ковалентность связи O – Me падает в ряду: $Y^{3+} > Cu^{2+} > Ba^{2+}$, что хорошо согласуется с литературными данными.

Четвертая глава посвящена описанию ионообменного равновесия методом построения изотерм. Изотерма ионного обмена характеризует состояние ионообменного равновесия при постоянной температуре. Она связывает между собой количество ионов в каждой из фаз. Изотерма ионного обмена позволяет судить о селективности ионита. Для построения изотермы в статических условиях используют методы переменных концентраций и переменных объемов.

В опытах были использованы стехиометрические растворы нитратов металлов в присутствии HNO_3 и без нее. На рис. 3 представлен вид трехмерной изотермы сорбции для ионов меди, бария и иттрия при их совместном присутствии.

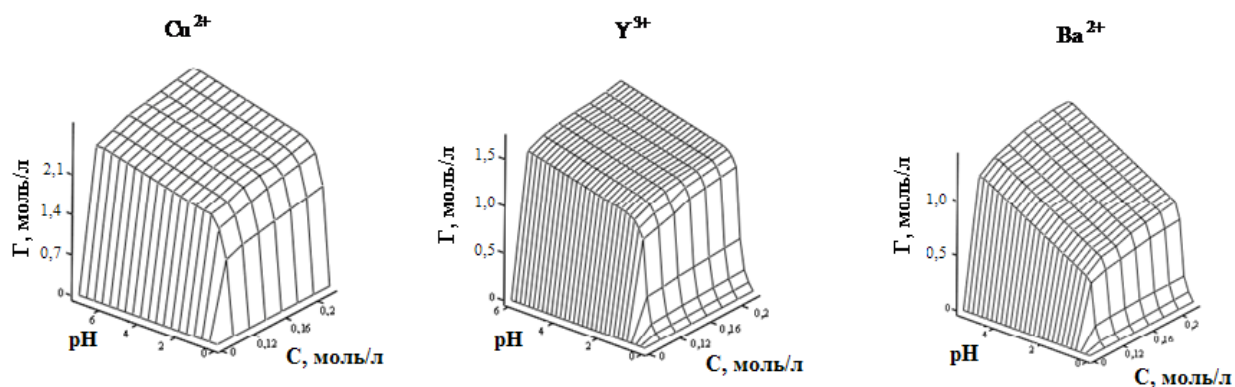


Рис. 3. 3d-изотермы сорбции ионов Y^{3+} , Cu^{2+} , Ba^{2+} при их совместном присутствии из азотнокислых растворов на карбоксильном катионите КБ-4п-2 в NH_4^+ – форме при температуре 298 К

Выпуклый вид изотерм указывает на значительное ионообменное сродство исследуемых элементов к карбоксильному катиониту КБ-4п-2. С увеличением концентрации ионов металлов в растворе степень извлечения возрастает.

Для количественного описания равновесия сорбции могут быть использованы несколько моделей. Изотермы сорбции ионов меди, бария и иттрия на карбоксильном катионите КБ-4п-2 были описаны моделями изотерм сорбции

Ленгмюра $C_R = \frac{S \cdot C_S \cdot K_L}{1 + K_L \cdot C_S}$, Фрейндлиха $C_R = K_F \cdot C_S^{1/n}$, Редлиха – Петерсона

$$C_R = \frac{K_R \cdot C_S}{1 + a_R \cdot C_S^\beta} \text{ и Ленгмюра – Фрейндлиха } C_R = \frac{K_{LF} \cdot S \cdot C_S^{1/n}}{1 + a_{LF} \cdot C_S^{1/n}}.$$

Количественной мерой сродства сорбированного иона к поверхности катионита служит величина K_F , входящая в уравнение изотермы Фрейндлиха. Значения величины K_F подтверждают наибольшее сродство ионов меди к катиониту по сравнению со сродством ионов бария и иттрия. На основании значений величины K_F получаем следующий ряд сродства, показывающий уменьшение степени сродства сорбированных ионов к поверхности катионита КБ-4п-2 следующим образом: $\text{Cu}^{2+} > \text{Y}^{3+} > \text{Ba}^{2+}$, что согласуется с радиусами ионов.

По величине параметра K_L (в уравнении Ленгмюра), характеризующего энергию сорбционного процесса, можно судить об устойчивости комплексов, образующихся вследствие координационного связывания ионов металлов, имеющих вакантные орбитали, с электродонорными атомами функциональных групп. Из полученных значений K_L следует, что для исследуемых ионов устойчивость комплексов уменьшается в последовательности: $\text{Y}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Ba}^{2+}$, что совпадает с данными, полученными по ИК- спектрам.

Значения коэффициентов корреляции и значение константы β уравнения Редлиха – Петерсона близкое к 1 для ионов иттрия, бария, меди, подтверждает, что сорбция исследованных ионов металлов наилучшим образом описывается моделью Ленгмюра, что соответствует образованию мономолекулярного сорбционного слоя и равенству энергии сорбции для всех сорбционных мест.

Представленные экспериментальные и расчетные данные по изотермам, выводы о химизме сорбции полностью согласуются с ионным состоянием исследуемых элементов в растворах.

На основании изотерм сорбции при различных температурах, рассчитаны константы равновесия, дифференциальные теплоты обмена (энтальпии), энтропии и энергии Гиббса. На рис. 4 представлена зависимость величины энтальпии

сорбции ионов металлов от степени заполнения катионита. При малых значениях степени заполнения взаимодействие сорбируемых ионов металла происходит одновременно с несколькими фиксированными группами ионита. При этом характерен преимущественно ионный тип координации. С увеличением концентрации ионов в растворе увеличиваются энергетические затраты системы, связанные с образованием полимерных комплексов ионов металлов.

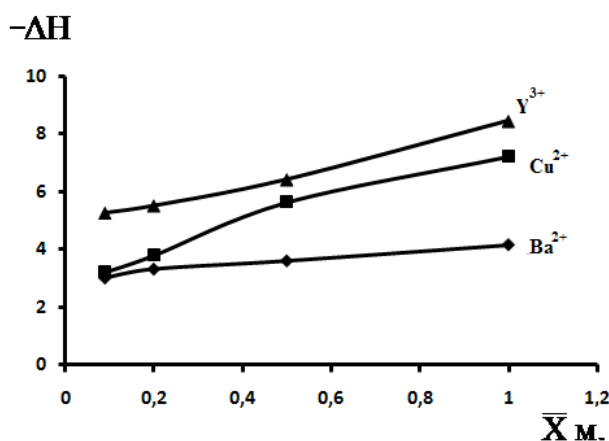


Рис. 4. Зависимость ΔH сорбции ионов меди, бария и иттрия от степени заполнения катионита КБ-4п-2 в NH_4^+ - форме

Расчетные данные термодинамических функций позволяют сделать выводы, что с повышением температуры значения изобарно-изотермического потенциала и энтальпии уменьшаются, а значения энтропии увеличиваются. Это дает основание считать, что процесс комплексообразования становится энергетически более выгодным. Увеличение значений энтальпии в ряду $Ba^{2+} > Cu^{2+} > Y^{3+}$ подтверждает увеличение степени ковалентности связи $Me-O$.

В пятой главе при исследовании кинетики ионного обмена использована диффузионная модель.

Возрастание скорости реакции после возобновления контакта, в опытах с прерыванием, отсутствие влияния изменения скорости вращения мешалки реактора, возрастание скорости при уменьшении зерна ионита свидетельствуют о внутридиффузионной (гелевой) кинетике.

В связи с этим, обработка первичных кинетических кривых проводилась с использованием уравнения, описывающего внутридиффузионную кинетику. Рассчитаны значения коэффициентов взаимодействия.

Уравнения Бойда - Адамсона для внутридиффузионной кинетики:

$$F = \theta_t / \theta_\infty = 1 - \frac{6}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{D \cdot \pi^2 \cdot n^2 \cdot t}{r^2}\right),$$

где F - степень обмена или степень достижения равновесия; D - коэффициент взаимодиффузии, $\text{см}^2/\text{с}$; r - радиус зерна ионита, мм ; t - время, с ; n - ряд целых чисел $1, 2, 3, 4, 5, \dots$; $F = \frac{D \cdot \pi^2 \cdot t}{r^2} = Bt$ - безразмерный параметр или критерий гомохронности Фурье.

Значения коэффициентов взаимодиффузии (\bar{D}) катионов рассчитывались по уравнению Бойда - Адамсона:

$$\bar{D} = (Bt \cdot r^2) / (\pi^2 \cdot t). \quad (2)$$

Энергия активации суммарного диффузионного процесса сорбции определялась из зависимости $\ln \bar{D} = f(1/T)$ путем графического решения уравнения

$$\bar{D} = \bar{D}_0 \exp(-\Delta E/RT). \quad (3)$$

Из температурных зависимостей определены значения кажущихся энергий активации диффузионного процесса сорбции из $0,1\text{M}$ нитратных растворов.

В аммонийной форме значения энергии активации и коэффициентов диффузии выше, что связано с увеличением ионизированных групп.

Чем меньше радиус иона, тем меньше энергия активации, тем больше скорость сорбции ионов. Приведенные данные в табл. 1 показывают, что исследованные катионы по значению \bar{D} располагаются в ряд: $\text{Y}^{3+} < \text{Cu}^{2+} < \text{Ba}^{2+}$.

С использованием уравнения, описывающего внутридиффузионную кинетику, рассчитаны значения коэффициентов взаимодиффузии при совместном присутствии. Из температурных зависимостей определены значения кажущихся энергий активации диффузионного процесса (табл. 2).

Конкурентная сорбция, возникающая при совместном присутствии вследствие увеличения концентрации ионов в растворе, приводит к сильному возрастанию коэффициентов взаимодиффузии и изменению энергии активации процесса.

Таблица 1

Значения коэффициентов взаимодиффузии и энергии активации диффузионного процесса при сорбции Ba^{2+} , Cu^{2+} , Y^{3+}

Сорбируемый ион	Форма	Значение $\bar{D} \cdot 10^8$, cm^2/c при температуре, К			ΔE кДж/моль
		298	318	333	
Иттрий	NH_4^+	24,4	29,5	40,9	12,0
	H^+	20,0	26,9	37,7	17,2
Медь	NH_4^+	34,5	48,6	57,1	10,1
	H^+	26,1	33,6	45,0	16,5
Барий	NH_4^+	56,1	67,8	78,0	7,7
	H^+	33,4	41,1	61,1	14,5

Таблица 2

Значения коэффициентов взаимодиффузии и энергии активации диффузионного процесса при сорбции Ba^{2+} , Cu^{2+} , Y^{3+} из 0,1 М растворов $Ba(NO_3)_2$, $Cu(NO_3)_2$, $Y(NO_3)_3$ на катионите КБ-4п-2 при их совместном присутствии.

Сорбируемый ион	Форма	Значение $\bar{D} \cdot 10^6$, cm^2/c при температуре, К			ΔE кДж/моль
		298	318	333	
Иттрий	NH_4^+	53,1	74,1	81,7	7,6
	H^+	33,7	59,8	72,1	12,4
Медь	NH_4^+	55,4	79,8	99,7	6,3
	H^+	49,8	64,5	74,3	8,1
Барий	NH_4^+	59,2	82,0	131,0	5,0
	H^+	58,8	74,5	82,1	6,8

Полученные результаты по кинетике ионного обмена сорбции двух- и трехзарядных катионов на карбоксильном катионите КБ-4п-2 согласуются с данными по сорбции и литературными данными.

В шестой главе для установления необходимых условий получения композиционного материала «ионит-сорбированные ионы» с заданным соотношением иттрия, меди и бария проведены исследования совместной сорбции этих

катионов с получением математических моделей в виде уравнений регрессии. Для получения модели использован метод математического планирования и метод крутого восхождения по поверхности отклика. В эксперименте реализован план 2^3 .

Влияние концентрации металлов на совместную сорбцию представлено в виде математических моделей

$$\Gamma_{Y^{3+}} = 0,97 - 9,34c_Y - 1,40c_{Ba} - 7,74c_{Cu} + 88,61c_Y c_{Ba} + 135,50c_Y c_{Cu} - 12,10c_{Ba}^2 ;$$

$$\Gamma_{Ba^{2+}} = 0,57 - 31,31c_Y + 2,88c_{Ba} - 0,77c_{Cu} + 453,50c_Y c_{Cu} - 183,70c_{Ba} c_{Cu} + 74,73c_{Ba}^2 ;$$

$$\Gamma_{Cu^{2+}} = 1,12 - 23,80c_Y + 11,02c_{Cu} .$$

Полученные уравнения регрессии использовали для определения условий процесса сорбции. Оптимальные концентрации иттрия, бария и меди соответственно равны $c_{Y^{3+}} = 0,032$ моль/л, $c_{Ba^{2+}} = 0,153$ моль/л, $c_{Cu^{2+}} = 0,076$ моль/л.

Композиционный материал "ионит-сорбированные ионы" с заданным мольным соотношением $Y : Ba : Cu = 1 : 2 : 3$ был подвергнут термообработке. Режим термообработки был выбран с учетом данных по термическому анализу катионитов в индивидуальных ионных формах и при совместном присутствии ионов. Анализ термограмм показал, что для всех форм катионита в соответствии с данными при нагревании характерно наличие эндоэффектов при одних и тех же температурах, что указывает на одинаковый механизм термической деструкции ионита, независимо от природы сорбируемого элемента. Выше температуры 650 К катионит сгорает без остатка, что подтверждается ИК-спектрами. Конечными продуктами для катионита в иттриевой, бариевой и медной форме являются оксиды Y_2O_3 , BaO и CuO .

Полученный материал последовательно нагревали в течение времени: при температуре 383 К нагревали 2 ч., при 523 К – 2 ч., при 683 К – 5 ч, при 873 К – 3ч., при 1123 К – 6ч. Для улучшения свойств сложных оксидов на последней стадии отжига при температуре 1123 К 1 час нагревали в атмосфере кислорода.

Для установления микроструктуры полученного после термолиза металлооксидного порошка использовали рентгенофазовый анализ, методы электронной микроскопии и электронной спектроскопии.

Температурная обработка (523 К) приводит к исчезновению пор, образец становится компактным, это приводит к возникновению внутри фазы стехиометрического состава ультрадисперсных зародышей новой фазы: $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$.

При повышении температуры отжига до 683 К удается идентифицировать рефлексы орторомбической фазы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ и фазы $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$. Анализ электронограмм также выявил наличие фазы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$.

Исследование, выполненное методом РЭМ, показало, что при 873 К вновь появляется дисперсная зеренная структура с диаметром зерен 60-80 нм, что позволяет считать, что внутри фазы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ началось зарождение новой фазы.

После последнего отжига при температуре 1123 К дифрактограмма содержит совершенные рефлексы орторомбической и тетрагональной фаз $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ и $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$, соответственно. На электронно-микроскопических снимках (рис. 5 а) видны ограниченные кристаллы диаметром до 50 нм. Рефлексы на электронограммах (рис. 5 б) с участков с «крупным» зерном и кольца на электронограммах с участков с мелкодисперсным зерном соответствуют фазе $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$.

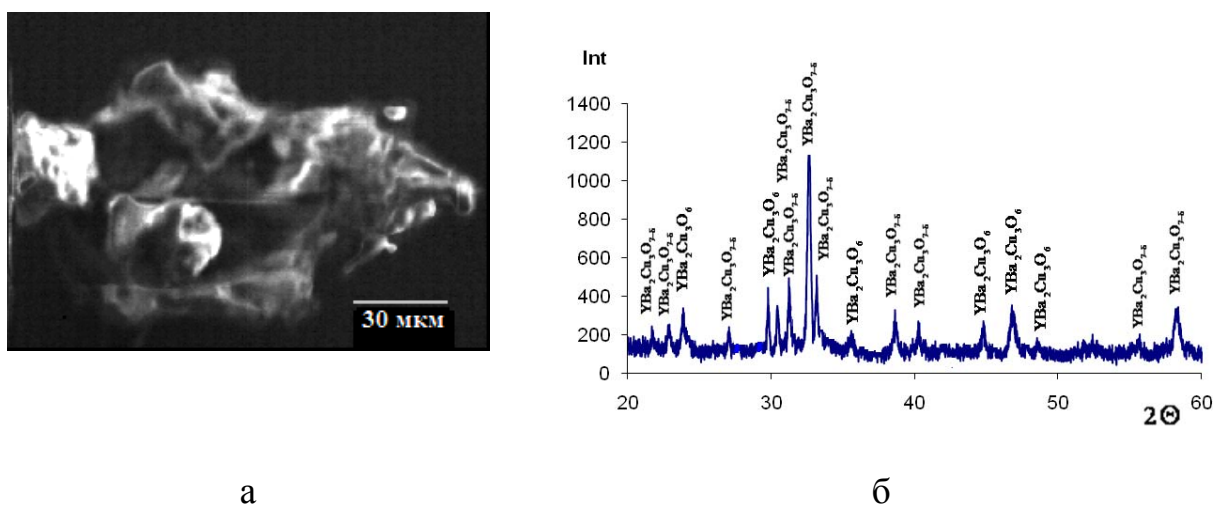


Рис.5. Микроструктура (а) и рентгенограмма (б) образца на основе катионитов КБ-4п-2 с сорбированными катионами иттрия, бария и меди при температуре 1123 К.

Для улучшения свойств сложных оксидов на последней стадии отжига использовали интеркаляцию кислорода. Полученные образцы сравнили с образ-

цами без интеркаляции кислорода. Увеличение белых полос на микрофотографиях указывает на возрастание содержания кислорода в составе купрата иттрия и бария.

Данные рентгенофазового анализа представлены в табл. 3.

Таблица 3

Результаты РФА после отжига при интеркаляции кислорода

Композиционный материал	Т отжига, К			
	523	683	873	1123
«ионит-сорбированные ионы»	Появление $Ba_2Cu_3O_5$ Следы Y_2O_3 , CuO , BaO	Основная фаза $Ba_2Cu_3O_5$ Следы $YBa_2Cu_3O_6$	Основная фаза $YBa_2Cu_3O_6$ Появление $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$	Основная фаза $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ Следы $YBa_2Cu_3O_6$

Аналогичные результаты образования промежуточных фаз наблюдаются и при получении сложных оксидов другими методами. Причем по литературным данным взаимодействие компонентов исходных смесей с появлением первых фаз начинается в области 1073 – 1123 К, а образование конечного продукта происходит при температуре 1573 К.

Методом рентгеноспектрального анализа проведено исследование вещественного состава полученного порошкообразного образца. Результаты анализа сложных оксидов показывают, что выполняется мольное соотношение $Y: Ba: Cu = 1,06 : 2,02 : 2,98$.

Для оценки термодинамической стабильности полученного сложного оксида были определены термодинамические функции.

Энтальпия образования исследуемого образца $YBa_2Cu_3O_{6,8}$ определялась методом калориметрии растворения в 1М растворе соляной кислоты. Полученное значение энтальпии образования сложного купрата иттрия и бария в пределах погрешности измерений совпадают с многочисленными литературными данными.

Термодинамические расчеты $\Delta G = -2596,4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ и $\Delta S = 40,6 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ позволяют утверждать, что исследуемый нами образец $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,8}$ при комнатной температуре является устойчивым.

Выводы

1. Установлено, что сорбция на карбоксильном катионите КБ-4п-2 из нитратных растворов индивидуальных ионов бария, меди, иттрия и при их совместном присутствии для ионов меди и иттрия происходит в результате реализации одновременно ионной и координационной связи, ионов бария – только ионной связи.

Впервые построены трехмерные изотермы сорбции индивидуальных ионов иттрия, бария, меди и при их совместном присутствии. Установлено, что сорбция исследованных ионов металлов наилучшим образом описывается моделью Ленгмюра и по величине параметра K_L (энергия сорбционного процесса), устойчивость комплексов уменьшается в ряду от иттрия к барию $\text{Y}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Ba}^{2+}$. На основании значений величины K_F уравнения Фрейндлиха установлен ряд сродства ионов к поверхности: $\text{Cu}^{2+} > \text{Y}^{3+} > \text{Ba}^{2+}$.

2. Установлено, что процесс сорбции индивидуальных ионов и при их совместном присутствии лимитируется стадией внутренней диффузии. Значения коэффициентов диффузии в интервале температур 298 – 333 К при сорбции индивидуальных ионов составляют для бария $(56,1 - 78,0) \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$, иттрия $(24,4 - 37,7) \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$, меди $(34,5 - 57,1) \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$, при совместном присутствии для бария $(59,2 - 131) \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$, иттрия $(53,1 - 81,7) \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$, меди $(55,4 - 99,7) \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$. Энергия активации при сорбции индивидуальных ионов составила для меди 10,1 кДж/моль, иттрия 12,0 кДж/моль, бария 7,7 кДж/моль и при совместном присутствии для меди 6,3 кДж/моль, иттрия 7,6 кДж/моль, бария 5,0 кДж/моль.

3. С использованием математической модели в виде уравнений регрессии впервые получен композиционный материал «ионит - сорбированные ионы» с заданным соотношением ионов $\text{Y}^{3+} : \text{Ba}^{2+} : \text{Cu}^{2+} = 1:2:3$. Оптимальные концен-

трации иттрия, бария и меди соответственно равны $c_{Y^{3+}} = 0,032$ моль/л, $c_{Ba^{2+}} = 0,153$ моль/л, $c_{Cu^{2+}} = 0,076$ моль/л.

4. На основании совокупности результатов электронной микроскопии, рентгенографического и термографического методов исследований показано, что промежуточными соединениями при фазообразовании сложного оксида являются Y_2O_3 , CuO , BaO (523 К), $Ba_2Cu_3O_5$ (683 К), $YBa_2Cu_3O_6$ (873 К). Образование конечного продукта $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ начинается при температуре 873 К и завершается при 1123 К, что позволило снизить температуру образования сложного оксида $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ и сделать процесс получения более управляемым.

5. Термодинамическими расчетами ($\Delta G = -2596,4$ кДж · моль⁻¹ и $\Delta S = 40,6$ Дж · моль⁻¹ · К⁻¹) показано, что полученный нами образец $YBa_2Cu_3O_{6,8}$ при комнатной температуре является устойчивым.

Публикации по материалам диссертации:

в изданиях, рекомендованных ВАК

1. Пимнева Л.А. Кинетика сорбции ионов меди, бария и иттрия на карбоксильном катионите КБ-4п-2 / Л.А. Пимнева, Е.Л. Нестерова // Нефть и Газ. – 2011. - № 1. – С. 75 – 79.
2. Пимнева Л.А. Рентгеноскопические исследования, химический состав системы Y- Ba – Cu – O / Л.А. Пимнева, Е.Л. Нестерова // Фундаментальные исследования. – 2011. - № 4. – С. 150 – 153.
3. Пимнева Л.А. Исследование кинетики совместной сорбции ионов меди, бария и иттрия в фазе карбоксильного катионита КБ-4п-2 / Л.А. Пимнева, Е.Л. Нестерова // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2011. – Т.11. – № 5. – С. 683 – 688.

в других изданиях

4. Пимнева Л.А. Оптимизация процесса получения купрата иттрия и бария термолизом катионитов / Л.А. Пимнева, Е.Л. Нестерова // Системные проблемы надежности, качества, информационных и электронных технологий в инновационных проектах: Материалы Международной конференции и Российской научной школы. – Москва, 2006. - № 12. - с. 35-36.
5. Пимнева Л.А. Сорбционное равновесие ионов металлов на карбоксильном катионите из солянокислых растворов / Л.А. Пимнева, Е.Л. Нестерова // Теоретические аспекты использо-

вания сорбционных и хроматографических процессов в металлургии и химической технологии: Материалы международной конференции. – Екатеринбург, 2006. - с.22.

6. Пимнева Л.А. Ионнообменное равновесие при сорбции ионов меди и бария карбоксильным катионитом КБ-4п-2 / Л.А. Пимнева, Е.Л. Нестерова // Успехи современного естествознания. – 2007. - №7 - С. 95.

7. Пимнева Л.А. Математическое описание процесса сорбции ионов иттрия, бария и меди / Л.А. Пимнева, Е.Л. Нестерова // Системные проблемы надежности, качества, математического моделирования, информационных и электронных технологий в инновационных проектах: Материалы Международной конференции и Российской научной школы. – Москва, 2007. - С. 69-70.

8. Пимнева Л.А. Ионные равновесия бария и меди в азотнокислых растворах / Е.Л. Нестерова, Л.А. Пимнева // Современные наукоемкие технологии. – 2008. - № 12. - С. 14-18.

9. Нестерова Е.Л. Возможности метода полного факторного эксперимента для получения композиционного материала «ионит - сорбированные ионы» / Е.Л. Нестерова, Л.А. // Актуальные проблемы строительства, экологии и энергосбережения в условиях Западной Сибири: Сборник материалов Всероссийской научно-практической конференции. – Тюмень, 2008. - с. 166-170.

10. Пимнева Л.А. Исследование кинетики сорбции и механизма взаимодействия ионов меди, бария, иттрия в фазе карбоксильным катионитом КБ-4п-2 / Л.А. Пимнева, Е.Л. Нестерова // Фундаментальные исследования. – 2008. - №4. - С. 24-29.

11. Пимнева Л.А. Изотермы сорбции ионов бария, меди и иттрия на карбоксильном катионите КБ-4п-2 / Е.Л. Нестерова, Л.А. Пимнева // Современные наукоемкие технологии. – 2008. - №4. - С. 15-20.

12. Пимнева Л.А. Кинетика селективного многоионного обмена на карбоксильном катионите КБ-4п-2 / Л.А. Пимнева, Е.Л. Нестерова // Системные проблемы надежности, качества, информационно телекоммуникационных и электронных технологий в управлении инновационными проектами: Материалы Международной конференции и Российской научной школы. – Москва, 2008. - С. 53-55.

13. Пимнева Л.А. Оптимизация процесса получения купрата иттрия и бария термолизом катионита КБ-4п-2 с использованием метода математического планирования эксперимента / Л.А. Пимнева, Е.Л. Нестерова // Современные наукоемкие технологии. - 2010.- №1. - С.21-26.

14. Пимнева Л.А. Получение сложного оксида купрата иттрия и бария термолизом карбоксильного катионита / Л.А. Пимнева, Е.Л. Нестерова // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. - 2010. -№8. - С. 111-115.