

Keywords: concrete, concrete strength, disperse reinforcement, fibrous materials, impregnation, glass-concrete.

УДК 546.650 : 541.123.3

О.Г. ДРЮЧКО, канд. хім. наук, доц., ПНТУ, Полтава

ВИКОРИСТАННЯ ОСОБЛИВОСТЕЙ ПОВЕДІНКИ СТРУКТУРНИХ КОМПОНЕНТІВ РЗЕ-ВМІСНИХ ВОДНО–СОЛЬОВИХ СИСТЕМ У ПІДГОТОВЧИХ ПРОЦЕСАХ ФОРМУВАННЯ БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ ОКСИДНИХ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ

Підготовчі стадії процесів синтезу РЗЕ–вмісних багатокомпонентних конструкційних і функціональних керамічних матеріалів з використанням сольових систем елементів різної електронної структури хімічним змішуванням вихідних компонентів при спільному виділенні продуктів із рідкої фази послідовним чи сумісним осадженням з наступним термообробленням відбуваються через утворення ряду проміжних фаз. Системним вивченням хімізму взаємодії, гетерогенних рівноваг у модельних системах $\text{NaNO}_3 - \text{Ln}(\text{NO}_3)_3 - \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} - \text{Y}, \text{La} - \text{Lu}$) встановлені складні процеси взаємодії між їх структурними компонентами у напрямку утворення цілого класу аніонних комплексів Ln^{3+} . Протікаючі конкуруючі реакції є сильнодіючим технологічним фактором суттєво впливаючим на зміну активності структурних форм Ln^{3+} .

Ключові слова: рідкісноземельні елементи; натрій; нітрати; комплексоутворення; водно–сольові системи; властивості.

Для одержання нанодисперсних неорганічних матеріалів на основі оксидів перехідних і рідкісноземельних елементів перспективними є використання методів „м'якої хімії“, основаних на проведенні синтезу із водних (чи неводних) розчинів при відносно невисоких температурах. Ключовими їх достоїнствами являються можливості одержання продуктів із контрольованим складом і мікроморфологією, економічність, екологічність та ін. Механізм формування наночастинок в таких умовах з фізико-хімічної точки зору достатньо складний і може включати паралельно протікаючі процеси гідратації (сольватації), асоціації, комплексоутворення, утворення й трансформування гетерофаз, закономірності перебігу яких мало вивчені.

У зв'язку з цим, однією із головних задач являється фундаментальне вивчення механізмів і динаміки процесів протікаючих при формуванні наночастинок, що передбачає системне дослідження складу, будови, властивостей

© О.Г. Дрючко, 2014

й мікроморфології проміжних сполук, які у більшості випадків визначають мікроструктуру і структурно-чутливі характеристики кінцевих функціональних наноматеріалів.

Нині продовжується пошук нових методів і комплексних технологій для синтезу спеціальних, функціональних оксидних РЗЕ-вмісних матеріалів із використанням багатокомпонентних водно-сольових систем [1 – 5]. Наявні відомості щодо стану і можливих напрямків удосконалення технологій створення таких матеріалів, існуючі вимоги до їх стабільності й відтворюваності властивостей, розширення сфер їх використання [2 – 4] ініціювали продовження нашого дослідження за цією тематикою.

Метою цієї роботи є фундаментальні дослідження кооперативних процесів, які протікають при одержанні оксидних РЗЕ-вмісних функціональних матеріалів на підготовчих стадіях з використанням нітратів елементів різної електронної структури, та знаходження можливих прийомів впливу на рідкофазні і твердофазні системи, оснований на термічній активації реагентів, з метою відтворення їх структурно-чутливих характеристик.

Постановка завдання. Для оцінки можливості керування вказаними процесами й одержання матеріалів із заданими властивостями із застосуванням комплексу фізико-хімічних методів потрібно:

а) вивчити хімічну взаємодію, фазові рівноваги у модельних водно-сольових системах $\text{NaNO}_3 - \text{Ln}(\text{NO}_3)_3 - \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} - \text{Y}, \text{La} - \text{Lu}$) в інтервалі 25 – 100 °С;

б) побудувати політермічні діаграми розчинності систем; визначити концентраційні й температурні межі кристалізації вихідних речовин і виявлених комплексних сполук;

в) з'ясувати оптимальні умови росту і провести синтез координаційних нітратів рідкісноземельних елементів і натрію, вивчити їх властивості та підтвердити індивідуальність;

г) установити закономірності залежності числа, складу, властивостей координаційних нітратів, що утворюються у досліджуваних системах, від природи іону Ln^{3+} -комплексоутворювача, умов утворення.

Експериментальна частина. Для з'ясування характеру хімічної поведінки структурних компонентів і фазових рівноваг у досліджуваних водно-сольових системах – прекурсорах багатокомпонентних РЗЕ-вмісних функціональних матеріалів ізотермічно, в температурному діапазоні існування розчинів у повних концентраційних співвідношеннях використано метод роз-

чинності і методика, описана в попередній нашій публікації [5].

Хімічний аналіз рідких і твердих фаз проводили на вміст іонів Ln^{3+} й азоту. Кількість лантанної визначали трилонометрично за наявності ксилеолового оранжевого в ацетатному буферному розчині, азот – методом відгонки і по сухому залишку. Уміст солі натрію розраховували за різницею, виходячи із загального вмісту нітратів. Отримані результати для окремих складових аналізу перераховували на склад солей і потім наносили на діаграми розчинності. Ідентифікацію нових фаз, виявлених у системах, проводили за методом Скрейнемакерса, хімічним та кристалооптичним методами аналізу. Синтезовані сполуки досліджували також пікнометричним, мікрофотографічним, термографічним, ІЧ–спектроскопічним, рентгенофазовим і рентгеноструктурним методами.

Результати та їх обговорення. Одержані експериментальні дані з вивчення систем узагальнені, зведені в таблиці 1, 2 та використовуються для графічної інтерпретації результатів дослідження (див. рисунок політерми розчинності $\text{NaNO}_3 - \text{Ln}(\text{NO}_3)_3 - \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} - \text{La} - \text{Nd}$)).

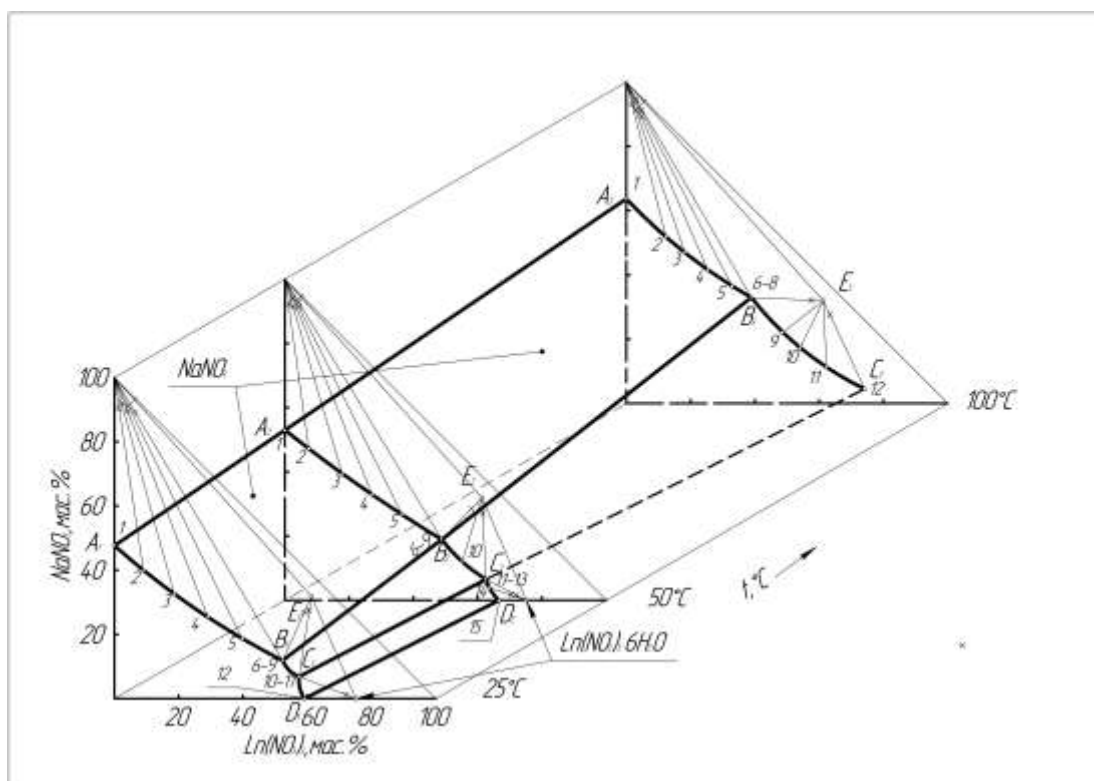


Рис. 1 – Політерма розчинності системи $\text{NaNO}_3 - \text{Ln}(\text{NO}_3)_3 - \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} - \text{La} - \text{Sm}$)

В інтервалі 25 – 100 °С між структурними компонентами виявлені обмінні взаємодії з утворенням нових аніонних координаційних сполук лантанної.

Таблиця 1 – Умови утворення натрієвих координаційних нітратів лантаноїдів церієвої підгрупи у системах $\text{NaNO}_3 - \text{Ln}(\text{NO}_3)_3 - \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} - \text{La} - \text{Sm}$) при 25 – 100 °С

t, °С	Системи			Склад точок на фазовій діаграмі, мас. %				
	Точки ізотерм			La	Ce	Pr	Nd	Sm
25	A ₁	Розчинність NaNO_3 , мас. %	47,66					
	B ₁	Перехідна (евтонічна) точка	NaNO_3	11,57	11,88	10,93	11,23	9,57
			$\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$	52,09	52,31	53,56	53,71	53,73
	E Сполука, E	Співвідношення компонентів *		2:1:1	2:1:1			
			Характер розчинності	інконг.	інконг.			
	C ₁	Евтонічна точка	NaNO_3	6,79	6,87			
$\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$			57,42	57,61				
D ₁	Розчинність $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, мас. %		58,92	59,05	59,01	58,89	59,22	
50	A ₂	Розчинність NaNO_3 , мас. %	53,23					
	B ₂	Перехідна точка	NaNO_3	19,26	18,92	16,39	16,55	
			$\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$	48,17	48,78	51,33	51,62	
	E Сполука, E	Співвідношення компонентів *		2:1:1	2:1:1	2:1:1	2:1:1	
			Характер розчинності	інконг.	інконг.	інконг.	інконг.	
	C ₂	Евтонічна точка	NaNO_3	6,43	6,51	8,27	8,60	8,39
$\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$			62,66	62,55	62,62	62,58	60,87	
D ₂	Розчинність $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, мас. %		65,79	66,62	66,64	66,16	65,59	
100	A ₃	Розчинність NaNO_3 , мас. %	63,48					
	B ₃	Перехідна (евтонічна) точка	NaNO_3	33,64	32,96	24,68	25,27	16,52
			$\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$	37,62	38,21	47,02	47,28	57,88
	E Сполука, E	Співвідношення компонентів *		2:1:1	2:1:1	2:1:1	2:1:1	2:1:1
			Характер розчинності	конг.	конг.	інконг.	інконг.	інконг.
	C ₃	Евтонічна точка	NaNO_3	4,54	4,51	4,23	4,14	4,32
$\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$			73,40	74,15	76,72	76,96	77,32	

* Перша цифра вказує кількість молекул нітрату натрію, друга – кількість молекул нітрату рідкісноземельного елемента, третя – кількість молекул води

Вивчено їх кількість, склад, можливі види сполук, концентраційні межі

кристалізації фаз, що співіснують у конкретних системах, характер їх розчинності, побудовані фазові діаграми розчинності.

Концентраційним межам насичених розчинів, із яких виділяються координаційні нітрати Ln, відповідають склади нонваріантних точок відповідних ізотерм розчинності. Усі вони синтезовані у монокристалічному вигляді.

Підтверджено їх індивідуальність (таблиця 3) та проведено системне вивчення низки їх властивостей.

Таблиця 2 – Дані з вивчення фазових рівноваг у системах $\text{NaNO}_3 - \text{Ln}(\text{NO}_3)_3 - \text{H}_2\text{O}$ (Ln – Y, Gd – Lu) при 25, 50 °С

t, °С	Системи		Склад точок на фазовій діаграмі, мас. %									
	Точки ізотерм		Y	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
25	A ₁	Розчинність NaNO_3 , мас. %	47,7									
		B ₁	Евтонічна точка	NaNO_3	10,3	8,6	8,2	7,9	7,5	7,4	6,8	6,4
	$\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$		54,0	54,6	56,4	57,8	60,2	62,9	65,1	67,9	68,2	
	C ₁	Розчинність нітрату лантаноїду (мас. %) і його гідратність у твердій фазі	$\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$	59,1	59,5	60,2	62,4	65,2	66,1	68,2	70,1	71,7
				6	5	5	5	5	5	5	4	4
	50	A ₂	Розчинність NaNO_3 , мас. %	53,2								
B ₂			Евтонічна точка	NaNO_3	9,2	8,2	7,5	7,2	6,9	6,8	6,1	5,7
		$\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$	61,3	61,6	62,3	64,2	65,0	66,3	70,6	71,3	72,3	
C ₂		Розчинність нітрату лантаноїду (мас. %) і його гідратність у твердій фазі	$\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$	63,9	65,7	66,4	67,7	69,0	70,4	73,0	75,2	76,3
				6	5	5	5	5	5	5	4	4

У досліджених водно–сольових системах нітратів натрію і рідкісноземельних елементів церієвої підгрупи виявлені поля кристалізації:

– вихідних нітратів:

1) натрію,

2) лантаноїдів La – Sm (гексагідрату $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при $t < 68^\circ\text{C}$, при вищих температурах – кристалогідратні форми вказаних лантаноїдів не стійкі і перебувають у рідкому стані);

– виявлених вперше координаційних нітратів $\text{Na}_2[\text{Ln}(\text{NO}_3)_5] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Ln – La – Sm; La, Ce – конгурентно розчинних у воді при 100°C). Область існування такої ж сполуки у самарієвій системі в ізотермічному перерізі 100°C дуже вузька.

Для РЗЕ ітрієвої підгрупи (таблиця 2) характерне існування полів кристалізації тільки вихідних речовин з різною гідратною стійкістю. Системи Y, Gd – Lu є системами евтонічного типу.

Таблиця 3 – Рентгенографічні дані натрієвих координаційних нітратів лантану, церію, празеодиму, неодиму

$\text{Na}_2[\text{La}(\text{NO}_3)_5]\text{H}_2\text{O}$				$\text{Na}_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_5]\text{H}_2\text{O}$		$\text{Na}_2[\text{Pr}(\text{NO}_3)_5]\text{H}_2\text{O}$				$\text{Na}_2[\text{Nd}(\text{NO}_3)_5]\text{H}_2\text{O}$			
d, Å	I/I ₀ , %	d, Å	I/I ₀ , %	d, Å	I/I ₀ , %	d, Å	I/I ₀ , %	d, Å	I/I ₀ , %	d, Å	I/I ₀ , %	d, Å	I/I ₀ , %
7,97	94	2,207	18	5,39	15	8,07	56	2,189	47	8,06	100	2,207	18
7,63	48	2,198	17	4,27	43	7,96	39	2,168	33	7,93	67	2,202	18
7,06	100	2,176	25	3,99	24	7,62	100	2,129	10	7,63	25	2,185	30
5,57	12	2,095	38	3,94	24	7,08	78	2,092	26	7,03	78	2,163	17
5,50	21	1,989	13	3,86	48	5,58	32	2,034	10	5,56	38	2,118	11
4,28	53	1,972	49	3,47	13	5,50	47	1,965	26	5,47	49	2,088	8
3,98	13	1,924	11	3,13	41	5,35	27	1,897	13	5,20	20	2,009	9
3,91	21	1,851	12	3,01	24	5,22	12			4,38	25	1,959	28
3,85	51			2,84	17	4,40	28			4,32	18	1,955	21
3,81	16			2,67	15	4,27	93			4,25	28	1,937	11
3,74	5			2,64	65	3,95	19			3,97	18	1,843	13
3,48	13			2,59	15	3,83	35			3,91	24		
3,13	29			2,52	26	3,80	24			3,82	33		
3,04	19			2,50	54	3,73	11			3,80	21		
2,91	3			2,423	39	3,12	26			3,39	12		
2,84	39			2,351	24	2,95	8			3,26	15		
2,70	6			2,304	22	2,90	10			3,11	12		
2,65	30			2,256	83	2,84	23			2,93	16		
2,60	3			2,177	100	2,74	12			2,85	20		
2,53	6			2,126	15	2,68	10			2,83	21		
2,50	52			2,097	11	2,64	26			2,65	52		
2,396	11			2,040	15	2,53	13			2,62	12		
2,380	10			2,024	15	2,49	37			2,489	21		
2,304	5			1,984	24	2,411	27			2,404	28		
2,284	16			1,966	99	2,370	13			2,362	9		
2,272	27			1,920	54	2,262	31			2,292	13		
2,268	26			1,845	41	2,204	23			2,258	19		

Примітка: d, Å – міжплощинні відстані; I/I₀, % – відносні інтенсивності рефлексів.

Висновки.

У водно-солевих системах $\text{NaNO}_3 - \text{Ln}(\text{NO}_3)_3 - \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} - \text{Y}, \text{La} - \text{Lu}$) у температурному інтервалі існування розчинів ($25 - 100^\circ\text{C}$) встановлені складні процеси взаємодії між їх структурними компонентами у напрямку утворення аніонних комплексів Ln^{3+} .

Механізм комплексоутворення можна пояснити з позицій конкуруючих заміщень молекул води у найближчому оточенні Ln^{3+} на NO_3^- -групи та впливу на ці процеси природи центрального атома Ln^{3+} -комплексоутворювача, розупорядковуючої дії на структуру розчинів наявних однозарядних катіонів Na^+ , концентрації та характеру теплового руху структурних елементів.

У системах виявлено відмінності у комплексоутворюючій здатності елементів церієвої та ітрієвої підгруп, а також серед РЗЕ всередині першої підгрупи; значний вплив теплового фактору на вказані процеси, існування енергетичного бар'єру та необхідність певної енергії активації для здійснення таких перетворень, їх стадійність, існування низки проміжних фаз; з'ясовано, що з нагріванням лабільність заміщень «вода – NO_3^- -аніон» в оточенні Ln^{3+} збільшується, стійкість нових координаційних форм й утворюваних ними нових фаз зростає.

Список літератури: 1. Гавриленко О.М. Кристалохімічні особливості та властивості Li^+ , $\{\text{Na}^+, \text{K}^+\}$ -заміщених ніобатів лантану і структурою дефектного перовскіту / О.М. Гавриленко, О.В. Пашкова, А.Г. Білоус // Укр. хим. журн. – 2005. – Т. 71, № 8. – С. 73 – 77. 2. Белоус А.Г. Некоторые тенденции развития функциональных материалов на основе сложных оксидных систем / А.Г. Белоус // Укр. хим. журн. – 2009. – Т. 75, № 7. – С. 3 – 14. 3. Белоус А.Г. Сложные оксиды металлов для сверхвысокочастотных и высокопроницаемых диэлектриков / А.Г. Белоус // Укр. хим. журн. – 2008. – Т. 74, № 1. – С. 3 – 21. 4. Дрючко О.Г. Фізико-хімічні аспекти використання РЗЕ-вмісних нітратних систем при синтезі конструкційної і функціональної кераміки / [О.Г. Дрючко, Д.О. Стороженко, Н.В. Бунякіна та ін.] // Зб. наукових праць ВАТ «УкрНДІВ ім. А.С. Бережного». – 2010. – № 110. – С. 58 – 63. 5. Стороженко Д.О. Вплив радіуса катіона лужного металу, природи аніона і температурного фактору на утворення подвійних солей у $\text{MA} - \text{GdA} - \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} - \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$; $\text{A} - \text{SO}_4^{2-}, \text{NO}_3^-, \text{Cl}^-$) / [Д.О. Стороженко, О.Г. Дрючко, Н.В. Бунякіна та ін.] // Вісник НТУ „ХПІ”. – 2012. – № 59. – С. 121 – 126.

References: 1. Havrylenko O.M. Krystalokhimichni osoblyvosti ta vlastyvosti Li^+ , $\{\text{Na}^+, \text{K}^+\}$ -zamishchenykh niobativ lantanu i strukturoyu defektnoho perovskitu / O.M. Havrylenko, O.V. Pashkova, A.H. Bilous // Ukr. khym. zhurn. – 2005. – Т. 71, № 8. – С. 73 – 77. 2. Belous A.G. Nekotorye tendencii razvitiya funktsional'nykh materialov na osnove slozhnykh oksidnykh sistem / A.G. Belous // Ukr. him. zhurn. – 2009. – Т. 75, № 7. – С. 3 – 14. 3. Belous A.G. Slozhnye oksidy metallov dlja sverhvysokochastotnykh i vysokopronicaemykh dijelektrikov / A.G. Belous // Ukr. him. zhurn. – 2008. – Т. 74, № 1. – С. 3 – 21. 4. Dryuchko O.H. Fyzyko-khimichni aspekty vykorystannya RZE-vmisnykh nitratnykh system pry syntezi konstruktsiyanoi i funktsional'noyi keramiky / [O.H. Dryuchko, D.O. Storozhenko, N.V. Bunyakina

ta in.] // Zb. naukovykh prats' VAT «UkrNDIV im. A.S. Berezhnoho». – 2010. – № 110. – S. 58 – 63.
5. Storozhenko D.O. Vplyv radiusa kationa luzhnoho metalu, pryrody aniona i temperaturnoho faktor na utvorenya podviynykh soley u MA – GdA – H₂O (M – Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺; A – SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻) / [D.O. Storozhenko, O.H. Dryuchko, N.V. Bunyakina ta in.] // Visnyk NTU „KhPP”. – 2012. – № 59. – S. 121 – 126.

Надійшла до редколегії (Received by the editorial board) 30.09. 2014.

УДК 546.650 : 541.123.3

Використання особливостей поведінки структурних компонентів РЗЕ-вмісних водно-солевих систем у підготовчих процесах формування багатокомпонентних оксидних функціональних матеріалів / А.Г. ДРЮЧКО // Вісник НТУ «ХПІ». – 2014. – № 53 (1095). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 33 – 40. – Бібліогр.: 5 назв. – ISSN 2079-0821.

Подготовительные стадии процессов синтеза РЗЭ–содержащих конструкционных керамических материалов с использованием солевых систем элементов разной электронной структуры химическим смешиванием исходных компонентов при собственном выделении продуктов с жидкой фазы последовательным или совместным осаждением с последующей термообработкой происходят через образование ряда промежуточных фаз. Системным изучением химических взаимодействий, гетерогенных равновесий в модельных системах NaNO₃ – Ln(NO₃)₃ – H₂O (Ln –Y, La – Lu) установлены сложные процессы взаимодействий между их структурными компонентами с образованием целого класса анионных комплексов Ln³⁺. Протекающие конкурирующие реакции являются сильнодействующим технологическим фактором существенно влияющим на изменение активности структурных форм Ln³⁺.

Ключевые слова: редкоземельные элементы, натрий, нитраты, комплексообразование, водно-солевые системы, свойства

UDC 546.650 : 541.123.3

The usage of specific state of structural components of rare earth elements containing watersalt systems in preparation processes of the forming multicomponent oxide functional materials / O.G. DRYUCHKO // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № 53 (1095). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 33 – 40. – Bibliogr.: 5 names. – ISSN 2079-0821.

The preparatory processes phases of synthesis of REE multicomponent constructional and functional ceramic materials with rare earth elements (REE) with the use of salt systems of elements and with different electronic structures by chemical mixing of initial components with general product extraction from liquid phase with consecutive or joint deposition and next thermal processing occur through formation of a number of intermediate phases. The system investigation of chemical interaction of heterogeneous equilibriums in model systems there were found complex processes of interaction between their structural components as for formation of an integral class of anionic complexes Ln³⁺. The effective concurrent reactions are drastic processing factors essentially affecting activity of structural forms Ln³⁺.

Keywords: rare earth element elements; sodium; nitrates; chelation; water–salt systems; properties