

В работе изучено влияние способа синтеза на свойства, определяющие каталитическую активность системы $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (фазовая однородность, площадь удельной поверхности, термическая устойчивость по отношению к процессам рекристаллизации и фазовым переходам, микрогетерогенность, дефектность). Образцы с молярным соотношением компонентов $\text{Ce:Zr:Al} = 7.5:7.5:85$ синтезировали совместным осаждением гидроксидов раствором аммиака из водных растворов нитратов Ce^{+3} , ZrO^{+2} , Al^{+3} , с последующей отмывкой и переводом части осадка в золь (образец ЗГ). Пептизатором служила HNO_3 . Затем воздушно-сухой золь (ксерогель) и осадок (образец СО) подвергали ступенчатой термической обработке на воздухе. Образцы исследовали методами РФА, ДТА, ЭПР, РФЭС, БЭТ, ИК и Оптической спектроскопии.

По данным ДТА и РФА процесс кристаллизации в образце СО начинается при 500°C , а в образце ЗГ – при 900°C . Рентгенофазовый анализ образцов, прокаленных при 900°C на воздухе, показал формирование высокодисперсного кубического твердого раствора $\text{Zr}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$ (~ 10 нм). По результатам измерения удельной поверхности образцов методом БЭТ образец ЗГ (600°C) обладает большей удельной поверхностью ($163 \text{ м}^2\text{г}^{-1}$) по сравнению с образцом СО ($73 \text{ м}^2\text{г}^{-1}$). Анализ спектров ЭПР свидетельствует о значительно большем (в ~ 10 раз) количестве парамагнитных центров (ПЦ) ($g_{\perp} = 1,962$ и $g_{\parallel} = 1,940$, приписываемый к Ce^{3+} -центру в $4f^1$ состоянии) в образце ЗГ, чем в образце СО. Причем повышение температуры прокаливания (от 300°C до 600°C , на воздухе) приводит к повышению концентрации ПЦ в 2.5 раза. Эти результаты могут быть объяснены большей дефектностью образца ЗГ. Данные РФЭС указывают на возможность образования комплекса с переносом заряда $[\text{Zr}^{n-\delta} - \text{O} - \text{Al}^{m-\delta}]$.

С учетом требований, предъявляемых к материалам, используемым в катализе, золь-гель метод синтеза системы Ce-Zr-Al-O представляется более перспективным, т.к. позволяет затормозить процесс кристаллизации и получить более дефектные образцы с высокой удельной поверхностью.

Литература

1. R.DiMonte, J.Kaspar, D.Fornasiero, *Inorganica Chimica Acta*, 334,318,2002.
2. A.Trovarelli, M.Boaro, E.Rocchini, *Journal of Physics and Chemistry of Solid*, 63,441,2002.

СИНТЕЗ ЗОЛЕЙ СЕРЕБРА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРОИЗВОДНЫХ СТЕРИЧЕСКИ ЗАТРУДНЕННЫХ ОДНО- И ДВУХАТОМНЫХ ФЕНОЛОВ

Т.В. Ковальчук, А.А. Чернявская

Научный руководитель – к.х.н., доцент *Н.В. Логинова*

Белорусский государственный университет

Актуальность разработки методов синтеза нанодисперсных металлов определяется особенностями их физико-химических свойств, позволяющих создавать материалы с новыми свойствами, которые находят самое разнообразное применение [1].

В работе приводятся результаты проведенного поиска эффективных способов получения стабильных золей серебра. В качестве восстановителей ионов серебра нами были выбраны органические соединения, которые для этих целей ранее не использовались, – производные стерически затрудненных одно- и двухатомных фенолов: 8-гидрокси-5,7-ди-*трет*-бутил-2,3-ди-гидро-1,4-бензоксантин-2-он, 3-(4,6,-ди-*трет*-бутил-2,3-дигидроксифенилсульфанил)-2-метил-карбоксамидопропионовая кислота, 2-(2,5-дигидрокси-3,4,6-триметилфенилсульфанил)уксусная кислота, 2-(2,5-дигидроксифенилсульфанил)уксусная кислота.

Золи получали восстановлением AgNO_3 производными стерически затрудненных одно- и двухатомных фенолов при pH 6 и 9 и соотношении $[\text{Ag}^+] : [\text{восстановитель}] = 1:1$. Поскольку эти восстановители плохо растворяются в воде, то для приготовления растворов реагентов использовали смеси воды и этанола в объемном отношении 1:1. Перед сливанием водно-спиртовые растворы реагентов термостатировали в течение 20 мин при 20°C . При постоянном и интенсивном перемешивании к раствору AgNO_3 по каплям добавляли раствор

восстановителя. Для полученных золей записывались спектры поглощения в ультрафиолетовой и видимой областях и проводились электронно-микроскопические исследования.

Наиболее полное протекание реакции восстановления наблюдается при pH 9. В этом случае были получены частицы серебра сферической формы, склонные к агрегации. ЭМ-исследование показало наличие вокруг них оболочки, по-видимому, образованной органическим восстановителем или продуктом его окисления. Золя серебра является полидисперсным; частицы имеют размеры от 12 до 27 нм. При pH 6 были получены агрегаты первичных частиц, которые имели сферическую форму. Согласно [2], существует зависимость морфологии дисперсной фазы золя от процессов, протекающих при его образовании. Окислительно-восстановительные процессы в ряде случаев протекают через образование промежуточного комплекса, неустойчивого во времени. В случае образования комплексов с ростом их устойчивости наблюдается уменьшение степени дисперсности золя. Полидисперсность полученных золей свидетельствует о том, что окислительно-восстановительному процессу образования золя предшествует комплексообразование. Следует отметить, что в случае получения золя серебра с использованием 2-(2,5-дигидроксифенилсульфанил)уксусной кислоты наблюдается максимальная устойчивость золя и максимальная степень восстановления ионов серебра, что предположительно может быть связано с особенностями структуры органического восстановителя.

Таким образом, наиболее стабильные золи серебра формируются при использовании в окислительно-восстановительном процессе 2-(2,5-дигидроксифенилсульфанил)уксусной кислоты, выполняющей функции восстановителя ионов серебра (I) и стабилизатора коллоидных частиц.

Литература

1. Han M. Y., Quek C. H. Langmuir 2000, 16, p. 362
2. Могилев К. Н., Кройсберг А. Т., Палихов Н. А. // Тр. Казанского хим.-технол. Ин-та, 1969.-Вып.40-Ч. 1. с. 150-168.

О ВЛИЯНИИ ПРИРОДЫ АНИОНА НА УСТОЙЧИВОСТЬ ФЕРРОМАГНИТНЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Н.М Шершень

Научный руководитель – к.х.н., доцент *Н.Н. Горошко, Е.В. Фролова*
Белорусский государственный университет

Несмотря на то, что изучение способов получения и свойств различных ферромагнитных жидкостей (ФМЖ) ведется уже более полувека, научный интерес к этим системам не ослабевает. Это связано с комплексом чрезвычайно выгодных характеристик ФМЖ, обуславливающих их разнообразное применение в различных областях науки и техники. ФМЖ используются в космосе, в качестве жидких подшипников и уплотняющих устройств, для сепарации руд, в различных электромеханических приборах, в медицине, а также для получения носителей информации.

Следует, однако, отметить, что получение стабильных ФМЖ представляет собой сложную научно-практическую задачу, т.к. влияние различных факторов на свойства и устойчивость коллоидных систем во многом остаются невыясненными. В частности, мало изучен механизм влияния анионов исходных солей на агрегативную устойчивость ФМЖ. Также крайне малочисленны сведения о характере влияния природы аниона, и в целом, на свойства растворов солей (их склонность к гидролизу и окислению).

Для выяснения роли аниона в устойчивости растворов к окислению и гидролизу, а также в процессе агрегирования коллоидов были выбраны хлорид и сульфат Fe(II), из которых были приготовлены две серии 0.5 моль/л растворов с различными значениями pH (0.5 – 2.5). Растворы экспонировались на воздухе, фиксировалось время выпадения в них осадка (1-90 дней). Выяснено, что хлоридные растворы быстрее окисляются и в большей степени подвержены гидролизу, чем сульфатные. Затем исследовались ФМЖ, полученные совместным