

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
РОССИЙСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

УСПЕХИ
В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ
ТЕХНОЛОГИИ

Том XXXVIII

№ 5

Москва
2024

УДК 66.01-52
ББК 24. 35
У78

Рецензент:
Российский химико-технологический университет
имени Д. И. Менделеева

У78 **Успехи в химии и химической технологии:** сб. науч. тр. Том XXXVIII,
№ 5 (284). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2024. – 139 с.

В сборник вошли статьи по актуальным вопросам в области теоретической и экспериментальной химии.

Материалы сборника представлены для широкого обсуждения на XX Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии «УССТ-2024», XXXVIII Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2024», ряде международных и российских конференций, симпозиумов и конкурсов, а также на интернет-сайтах.

Сборник представляет интерес для научно-технических работников, преподавателей, аспирантов и студентов химико-технологических вузов.

УДК 66.01-52
ББК 24. 35

Содержание

Теоретическая и экспериментальная химия (органическая, общая и неорганическая, аналитическая, физическая, коллоидная и др.)

Абрашов А.А., Артемкина Ю.М., Бардина О.И., Одинаев У.Н., Свириденкова Н.В., Щербаков В.В.

Соотношение между электропроводностью и вязкостью растворов некоторых ионных жидкостей в диметилформамиде8

Аракчеев А.В., Гомзяк В.И., Мартынов А.Г., Селектор С.Л.

Влияние условий формирования монослоев лангмюра бис-фталоцианинатов самария и европия на кинетику фотохромных переключений.....11

Гороховская Э.А., Межуев Я.О., Щербаков В.В.

Исследование кинетики окисления резорцина персульфатом калия в водном растворе кондуктометрическим методом.....14

Кроль И.М., Безменов А.И.

Легкоплавкое стекло $\text{Li}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3$, легированное кобальтом. Получение и спектральные свойства.....17

Мамонов М.Д., Аракчеев А.В., Кройтор А.П., Дмитриенко А.А., Мартынов А.Г., Селектор С.Л.

Влияние свойств аксиальных и периферийных заместителей на структурообразование в смешанных монослоях порфиринов никеля и фталоцианинатов рутения21

Мрачковская Д.А., Курьяков В.Н., Киенская К.И., Гудкова Е.Г.

Оценка концентрации примесей наноразмерных частиц, неконтролируемо вносимых в процессе приготовления образцов24

Одинаев У.Н., Артемкина Ю.М., Дзюба В.Ю., Артемкина И.М., Щербаков В.В.

Влияние растворителя на энергию активации удельной электропроводности растворов ионных жидкостей в ацетонитриле, диметилформамиде и диметилсульфоксиде27

Павлова С.В., Артемкина Ю.М., Одинаев У.Н., Свириденкова Н.В., Щербаков В.В.

Теплоты сгорания растворов тетрафторбората 1-бутил-4-метилпиридиния в ацетонитриле и диметилсульфоксиде30

Соболев А.А., Аракчеев А.В., Мартынов А.Г., Селектор С.Л.

Влияние периферийных заместителей бис-фталоцианинатов иттербия на редокс-изомеризацию в монослоях лангмюра33

Цыклинская А.М., Тимохова Н.В., Поливановская Д.А., Бирин К.П., Грамматикова Н.Э., Жаворонок Е.С., Сенчихин И.Н.

Влияние тетраарилпорфиринов на физико-химические и антибактериальные свойства модифицированных ими эпокси-аминных покрытий.....36

Чертин Д.П., Гаврилова Н.Н.

Разработка способа синтеза золь полиоксомолибдатов с применением ионного обмена41

Шмакова Е.В., Стаханова С.В.

Синтез тетрафторобората N,N-диметилпирролидиния.....44

Спицын Н.Ю., Митянов В.С., Кутасевич А.В., Райтман О.А.

Фотохромизм галогензамещенных производных дифильных спиропиранов.....47

Дегтярева В.А., Митянов В.С., Кутасевич А.В., Райтман О.А.

Влияние катионов меди на физико-химические свойства мономолекулярных пленок 1',3'-дигидро-1'-гексацил-3'3'-диметил-6-нитроспиро[2h-бензопиран-2,2'-(2h)индола] на границе раздела воздух/вода.....50

Химическая технология неорганических веществ

Боброва М.С., Юн Э.А., Либерман Е.Ю., Конькова Т.В., Клеусов Б.С.

Каталитическая активность флюоритоподобных твердых растворов $\text{Ce}_{0,85}\text{Zr}_{0,10}\text{Me}_{0,05}\text{O}_{2-\delta}$, где Me – La, Nd, Gd, в реакции полного окисления метана.....55

Джима С.В., Гордионков И.А., В.А. Бродский

Влияние pH среды на эффективность сорбции ионов металлов из концентрированного раствора Na_2SO_458

Костанов И.М., Сибирякова И.Б., Почиталкина И.А., Куркин Г.С.

Перекристаллизация монокальцийфосфата и оценка качества продукта очистки61

Лихошерст А.Е., Почиталкина И.А.

Определение кинетических параметров извлечения РЗЭ из фосфатного сырья.....63

Мартынова П.Г., Алехина М.Б., Нефедова Н.В.

Модифицирование природных глин для использования в процессах водоочистки66

Пинигин И.В., Почиталкина И.А.

Математическая модель работы реакционной части аппарата ИТН агрегатов АС-60, АС-67.....70

Плиско Д.И., Беляев А.А., Бродский, В.А., Малькова Ю.О.

Исследование влияние физико-химических свойств технологических растворов и дисперсной фазы на эффективность седиментации гидроксидов металлов.....72

Солнцева Д.В., Конькова Т.В., Либерман Е.Ю., Гайдукова А.М.

Влияние типа носителя на текстурные характеристики катализатора дегидрирования циклогексанола75

Стойнова А.Д., Гайдукова А.М., Мухин В.М.

Сравнительный анализ сорбционной способности порошковых активированных углей по отношению к поверхностно-активным веществам78

Стойнова А.Д., Гайдукова А.М.

Определение кинетических моделей взаимодействия активированного угля ДАС-О с ионами металлов в водных растворах80

Тажитдинова В.В., Гайдукова А.М., Конькова Т.В. Выделение никель-кобальтового концентрата из раствора вскрытия отхода жаропрочного никелевого сплава.....	83
Дьяконов В.А., Кузьмина К.С., Гусева И.С., Нефедова Н.В., Морозов А.Н. Гидротермальный синтез катализаторов очистки отходящих газов	86
Морозов А.Н., Васильев А.С. Особенности фотокаталитической деструкции фенола в водной среде.....	91
Морозов А.Н., Михайлов Е.В. Влияние температуры на процесс формирования упорядоченной матрицы из нанотрубок TiO₂	93
Перунова Е.Ю., Морозов А.Н. Современные материалы для прозрачных токопроводящих покрытий.....	95
Сибирякова И.Б., Костанов И.М., Копылова С.Р., Почиталкина И.А. Анализ влияния физико-химических параметров системы CaO-P₂O₅-H₂O на состав Ca(H₂PO₄)₂·H₂O	98
Шелепин И.В., Литвинова А.А., Либерман Е.Ю., Загайнов И.В. Фотокаталитическая активность твердых растворов Cu-Mn-M-Se-O в реакции окислительной деструкции кармуазина.....	101
Самохин Н. А., Поликуров П. И., Боева А.В., Божко А.А., Коваленко А.Э., Почиталкина И. А. Влияние люминофора на процесс кристаллизации	104
 Химическая технология электрохимических производств	
Васюк А.В., Попов А.Н., Колесников А.В., Исаев М.К. Разработка блескообразующих композиций на основе добавок КАС-23 и КАС-23.2	107
Гринёва Д.Е., Засыпкина А.А., Панченко Н.В., Колесников А.В., Иванова Н.А. Сравнительное исследование протоколов ускоренного стресс-тестирования углеродных носителей электрокатализаторов топливных элементов с протонообменной мембраной.....	110
Зубатова Д.А., Царькова Т.Г., Евсеев А.К., Горончаровская И.В., Шабанов А.К. Электрохимические свойства перфузионных растворов.....	114
Калинкина А.А., Красникова А.П., Васильев А.С., Зосимов С.Э., Ваграмян Т.А. Влияние продолжительности электролиза на термомеханическую устойчивость медных покрытий сквозных отверстий малого диаметра.....	117
Лавкова А.В., Гайдукова А.М. Электрохимическая обработка углеродного сорбента для повышения эффективности водоочистки от органических примесей	120
Римский К.В., Исаев М.К., Колесников А.В. Влияние заморозки на ёмкость литий-ионного аккумулятора NMC-типа.....	123

Рубин Е.М., Колесников А.В.

Изучение процесса электрохимического получение пероксодисерной кислоты в электролизере фильтр пресного типа125

Холодкова А.Г., Абрашов А.А., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А.

Щелочной электролит меднения на основе оксиэтилендифосфоновой кислоты129

Шишкина Е.В., Гайдукова А.М., Конькова А.М.

Электрохимический окислительно-восстановительный процесс в растворах вскрытия железосодержащих отходов132

Спешилов И.О., Рыбакова А.Л., Пичугов Р.Д., Антипов А.Е.

Ex-situ метод оценки состояния водородного катализатора с помощью ЦВА для химических источников тока135

**Теоретическая и экспериментальная химия
(органическая, общая и неорганическая,
аналитическая, физическая, коллоидная и др.)**

УДК 541.8

Абрашов А.А., Артемкина Ю.М., Бардина О.И., Одинаев У.Н., Свириденкова Н.В., Щербаков В.В.

Соотношение между электропроводностью и вязкостью растворов некоторых ионных жидкостей в диметилформамиде

Абрашов Алексей Александрович, кандидат технических наук, доцент кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии, e-mail: abrashov.a.a@muctr.ru.

Артемкина Юлия Михайловна, кандидат химических наук, доцент кафедры общей и неорганической химии, e-mail: artemkina.iu.m@muctr.ru.

Бардина Ольга Игоревна, ассистент кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии, e-mail: barдинаoi@yandex.ru.

Одинаев Умарходжа Нозимходжаевич, аспирант факультета естественных наук, e-mail: u99odinaev@gmail.com.

Свириденкова Наталья Васильевна, кандидат химических наук, зав. кафедрой общей и неорганической химии, декан факультета естественных наук, e-mail: sviridenkova.n.v@muctr.ru.

Щербаков Владимир Васильевич, доктор химических наук, профессор кафедры общей и неорганической химии, e-mail: shcherbakov.v.v@muctr.ru.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия.

В интервале температур 20 – 70 °С измерена удельная электропроводность (ЭП) κ и вязкость η растворов бутилтриметиламмоний бис{(трифторметил)сульфонил}амида, 1-бутил-4-метилпиридиний тетрафторбората и 1-бутил-3-метилимидазолий хлорида в диметилформамиде. Установлено, что при повышении температуры удельная ЭП κ возрастает прямо пропорционально отношению $\epsilon T/\eta$ (ϵ – диэлектрическая проницаемость, T – абсолютная температура).

Ключевые слова: вязкость, электропроводность, бис{(трифторметил)сульфонил}амид бутилтриметиламмония, тетрафторборат 1-бутил-4-метилпиридиния, хлорид 1-бутил-3-метилимидазолия, диметилформамид.

RELATIONSHIP BETWEEN ELECTRICAL CONDUCTIVITY AND VISCOSITY OF SOME SOLUTIONS OF IONIC LIQUIDS IN DIMETHYLFORMAMIDE

Abrashov A.A., Artemkina Yu.M., Odinaev U.N., Sviridenkova N.V., Shcherbakov V.V.

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

In the temperature range 20 – 70 °C, the specific electrical conductivity (EC) κ and viscosity η of solutions of butyltrimethylammonium bis{(trifluoromethyl)sulfonyl}amide, 1-butyl-4-methylpyridinium tetrafluoroborate and 1-butyl-3-methylimidazolium chloride in dimethylformamide were measured. It has been established that with increasing temperature, the specific EC κ increases in direct proportion to the ratio $\epsilon T/\eta$ (ϵ is the dielectric constant, T is the absolute temperature).

Keywords: viscosity, electrical conductivity, butyltrimethylammonium bis{(trifluoromethyl)sulfonyl}amide, 1-butyl-4-methylpyridinium tetrafluoroborate, 1-butyl-3-methylimidazolium chloride, dimethylformimide.

Введение. Важнейшей задачей теоретической и экспериментальной электрохимии ионных жидкостей (ИЖ) и их растворов в полярных растворителях является установление и интерпретация температурной зависимости их удельной электропроводности (ЭП). Для объяснения температурной зависимости ЭП обычно используется эмпирическое правило Вальдена [1], согласно которому, произведение молярной ЭП при бесконечном разведении λ_0 на вязкость растворителя η_0 есть величина постоянная:

$$\lambda_0 \cdot \eta_0 = \text{const.} \quad (1)$$

Следует отметить, что правило Вальдена не выполняется для растворов ионных жидкостей в полярных растворителях [2-4]. Анализ зависимостей произведения $\lambda_0 \eta_0$ от температуры показывает, что эти величины не совпадают и различным образом изменяются в зависимости от температуры [4].

В работе [5] было предложено анализировать температурную зависимость ЭП при бесконечном

разведении неводных растворов электролитов в зависимости от диэлектрических свойств растворителей. А в [6] эта закономерность подтвердилась и для растворов ИЖ в полярных растворителях. Для растворов

бис{(трифторметил)сульфонидамида 1-бутил-3-метилпиридиния ([BmPy][NTf₂]) в ацетонитриле (АН), диметилформамиде (ДМФА) и диметилсульфоксиде (ДМСО) было показано, что при повышении температуры в интервале 20 – 65 °С величина λ_0 возрастает прямо пропорционально отношению $\epsilon T/\eta$ (ϵ – диэлектрическая проницаемость, T – абсолютная температура) [4]. Аналогичным образом пропорционально величине $\epsilon T/\eta$ увеличивается приведенная в работе [3] молярная ЭП при бесконечном разведении λ_0 тетрафторбората 1-бутил-3-метилимидазолия ([BmIm][BF₄]) в различных полярных растворителях [4]. Таким образом, для растворов электролитов и растворов ИЖ в полярных растворителях справедливо следующее соотношение

между величинами молярной ЭП при бесконечном разведении λ_0 , вязкости η_0 , диэлектрической проницаемости (ДП) ϵ и абсолютной температуры T :

$$\frac{\lambda_0 \eta_0}{\epsilon T} = \text{const}' \quad (2)$$

Представляет интерес выяснить соотношение между удельной электропроводностью (ЭП) κ и вязкостью η концентрированных растворов ИЖ в полярных растворителях, в частности, будет ли при повышении температуры T удельная ЭП этих растворов возрастать прямо пропорционально отношению $\epsilon T/\eta$. С этой целью в настоящей работе измерена удельная ЭП и вязкость растворов бис{[(трифторметил)сульфонил]амида бутилтриметиламмония $[\text{N}_{4111}][\text{NTf}_2]$ (ИЖ-1), тетрафторбората 1-бутил-4-метилпиридиния $[\text{BmPy}][\text{BF}_4]$ (ИЖ-2) и хлорида 1-бутил-3-метилимидазолия $[\text{BMim}]\text{Cl}$ (ИЖ-3).

Методика измерений. В настоящей работе в интервале температур 20 – 70 °С проведены измерения удельной ЭП, вязкости и плотности концентрированных растворов $[\text{N}_{4111}][\text{NTf}_2]$, $[\text{BmPy}][\text{BF}_4]$ и $[\text{BMim}]\text{Cl}$ в ДМФА. Удельная ЭП измерялась с использованием измерителя иммитанса Е 7-20 и термостатируемой контактной кондуктометрической ячейки с платиновыми электродами. Константа ячейки равна 0,1723 см. Вязкость растворов определялась при помощи вискозиметр-плотномера Штабингера (модель SVM 3001) Погрешность измерения удельной ЭП и вязкости не превышала 0,5 %.

Перед проведением измерений все ИЖ предварительно высушивались в течение пяти часов в вакуумном сушильном шкафу. Растворы готовились весовым методом, при этом к навеске находящейся в бюксе высушенной ИЖ добавлялось рассчитанное количество ДМФА. Содержание воды в ДМФА и исследуемых растворах контролировалось методом Фишера и не превышало 0,5 %. Для пересчета молярной концентрации в молярную с помощью вискозиметр-плотномера Штабингера измерялась также плотность исследуемых растворов. Максимальная погрешность измерения плотности составляла 0,0002 г/см³.

Обсуждение результатов.

Согласно правилу Вальдена (1) при повышении температуры ЭП растворов исследуемых ИЖ должна увеличиваться прямо пропорционально величине обратной вязкости $1/\eta$. Зависимость удельной ЭП κ от обратной вязкости $1/\eta$ растворов $[\text{N}_{4111}][\text{NTf}_2]$ и $[\text{BmPy}][\text{BF}_4]$ приведена на рис. 1а. Удельная ЭП κ увеличивается пропорционально $1/\eta$, однако все представленные на рис. 1а прямые не проходят через начало координат.

Не наблюдается также прямой пропорциональности удельной ЭП отношению абсолютной температуры к вязкости растворов T/η , рис. 1б – представленные на этом рисунке прямые также не проходят через начало координат. Через начало координат проходят зависимости удельной ЭП κ к растворов ИЖ κ от отношения $\epsilon T/\eta$ (ϵ – диэлектрическая проницаемость, T – абсолютная температура), рис. 2.

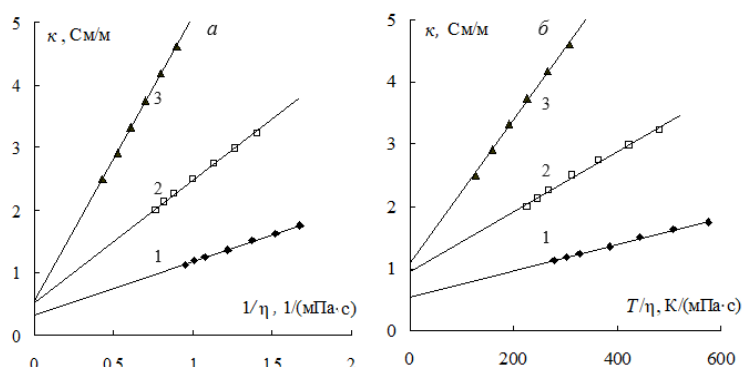


Рис. 1. Возрастание удельной проводимости κ 0,25 М раствора $[\text{N}_{4111}][\text{NTf}_2]$ (1) и 0,625 (2), 1,38 М (3) растворов $[\text{BmPy}][\text{BF}_4]$ пропорционально $1/\eta$ (а) и T/η (б) в диметилформамиде

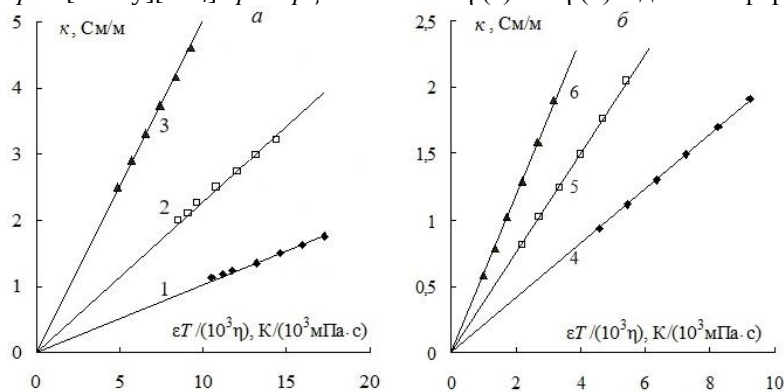


Рис. 2. Возрастание удельной проводимости κ 0,25 М раствора $[\text{N}_{4111}][\text{NTf}_2]$ (1), 0,625 (2), 1,38 М (3) растворов $[\text{BmPy}][\text{BF}_4]$ (а) и 1,24 (4), 2,13 (5) и 2,87 М (6) растворов $[\text{BMim}]\text{Cl}$ (б) пропорционально $\epsilon T/\eta$ в диметилформамиде

Для всех исследуемых растворов установлено выполнение равенства (2), т.е. наличие прямой пропорциональности удельной ЭП к растворам ИЖ к отношению $\varepsilon T/\eta$. При этом, тангенс наклона k зависимостей $k - \varepsilon T/\eta$ монотонно увеличивается при повышении молярной концентрации раствора c , рис. 3.

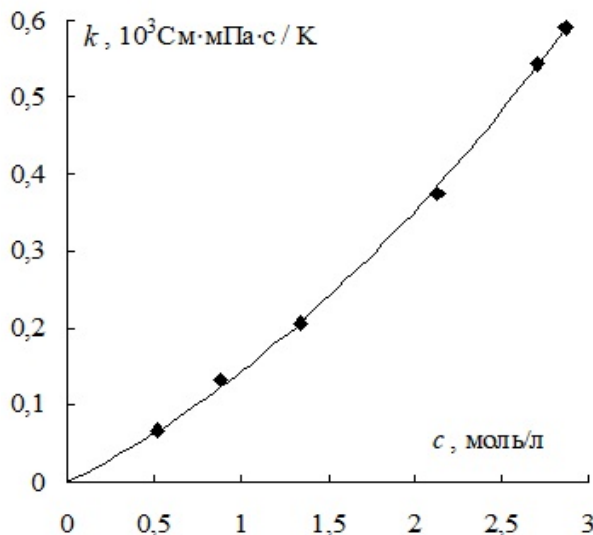


Рис. 3. Увеличение тангенса наклона k зависимостей $k - \varepsilon T/\eta$ растворов [BMim]Cl в диметилформамиде с ростом концентрации ионной жидкости

Таким образом, представленные на рис. 2 и рис. 3 зависимости подтверждают применимость установленной ранее закономерности сначала для водных и для неводных растворов электролитов, а также для растворов ИЖ в полярных растворителях [4-7]. Эта закономерность устанавливает связь между удельной электропроводностью к растворов, их вязкостью η , диэлектрической проницаемостью ε и абсолютной температурой T :

$$\frac{\kappa \eta}{\varepsilon T} = \text{const}'' \quad (3)$$

Поскольку при повышении температуры время дипольной диэлектрической релаксации τ уменьшается прямо пропорционально отношению η/T , с ростом температуры удельная ЭП раствора должна возрастать прямо пропорционально отношению диэлектрической проницаемости ε к времени дипольной диэлектрической релаксации τ растворителя, т.е. предельной его высокочастотной (ВЧ) ЭП [7]:

$$\kappa = k' \frac{\varepsilon \varepsilon_0}{\tau} = k' \kappa_\infty \quad (4)$$

В уравнении (4) κ_∞ – предельная ВЧ ЭП полярного растворителя, которая равна отношению абсолютной его ДП $\varepsilon \varepsilon_0$ к времени дипольной релаксации τ .

Дальнейшие исследования позволят проверить выполнение описываемой уравнением (4) пропорциональности удельной ЭП растворов ИЖ диэлектрическим свойствам растворителей.

Заключение. Установлено, что при повышении температуры удельная ЭП к растворов трех ионных жидкостей в диметилформамиде возрастает прямо пропорционально отношению $\varepsilon T/\eta$. Высказано предположение о том, что аналогичная пропорциональность удельной ЭП растворов ионных жидкостей должна выполняться относительно предельной высокочастотной проводимости растворителя.

Работа выполнена в рамках программы "Приоритет-2030" РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Список литературы

1. Робинсон, Р.А. Растворы электролитов [Текст]. Пер. с англ. / Р. А. Робинсон, Р. Г. Стокс; Под ред. акад. А.Н. Фрумкина. - Москва : Изд-во иностр. лит., 1963. - 646 с.
2. Kalugin O.N., Voroshylova I.V., Riabchunova A.V. et. al. Conductometric study of binary systems based on ionic liquids and acetonitrile in a wide concentration range. *Electrochim. Acta*, 2013, vol. 105, pp. 188–199. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2013.04.140>.
3. Boruń A. Conductance and ionic association of selected imidazolium ionic liquids in various solvents: A review. *J. Molecular Liq.*, 2019, vol. 276, pp. 214–224. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.11.140>.
4. Karpunichkina I.A., Artemkina Yu.M., Plechkova N.V., Shcherbakov V.V. Electrical conductivity and association of 1-butyl-3-methylpyridinium bis{(trifluoromethyl)sulfonyl}amide in some polar solvents. *Herald of the Bauman Moscow State Technical University, Series Natural Sciences*, 2023, no. 3 (108), pp. 145–163. DOI: <https://doi.org/10.18698/1812-3368-2023-3-15-163>.
5. Shcherbakov V.V., Artemkina Yu.M. Limiting Equivalent Electrical Conductivity of Inorganic Salt Solutions and Dielectric Properties of a Polar Solvent Rus. *J. Inorgan. Chem.* 2013, 58, pp. 968-971. <https://doi.org/10.1134/S0036023613080214>.
6. Shcherbakov V.V., Artemkina Yu.M., Akimova I.A. Artemkina I. M. Dielectric Characteristics, Electrical Conductivity and Solvation of Ions in Electrolyte Solutions. *Materials*, 2021, 14(19):5617. Doi: 10.3390/ma14195617. <https://doi.org/10.3390/ma14195617>.
7. Shcherbakov V. V., Ermakov V. I., Artemkina Y. M. Dielectric Characteristics of Water and Electric Conductivity of Aqueous Electrolytes. *Russian Journal of Electrochemistry*. 2017, vol. 53(12), pp. 1301-1306. Doi: 10.1134/s1023193517120102.

УДК 541.183.022

Аракчеев А.В., Гомзяк В.И., Мартынов А.Г., Селектор С.Л.

Влияние условий формирования монослоёв ленгмюра бис-фталоцианинатов самария и европия на кинетику фотохромных переключений**Аракчеев Андрей Владимирович**, студент 1 курса магистратуры, Факультет естественных наук, РХТУ им Д.И. Менделеева, инженер-исследователь, ИФХЭ РАН, e-mail: andrejus_nm@mail.ru**Гомзяк Виталий Иванович**, к.х.н, научный сотрудник ИФХЭ РАН**Мартынов Александр Германович**, д.х.н., ведущий научный сотрудник ИФХЭ РАН**Селектор София Львовна**, д.х.н., главный научный сотрудник ИФХЭ РАН¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия, 125047, Миусская пл., д. 9²Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия, 119071, Ленинский пр-т д. 31, корп. 4

В данной работе показана возможность реализации фотоиндуцированных редокс-изомерных превращений в ленгмюровских монослоях краун-замещённых бис-фталоцианинатов самария и европия. Продемонстрированы различия в кинетике превращений в монослоях на поверхности воды комплексов разных лантанидов. Показана возможность управления кинетикой фотохромных превращений в монослоях Ленгмюра с изменения плотности упаковки монослоя.

Ключевые слова: плёнки Ленгмюра-Блоджетт, редокс-изомерия, фотохромизм, фталоцианины, лантаниды.**INFLUENCE OF FORMATION PARAMETERS OF SAMARIUM AND EUROPIUM BIS-PHTHALOCYANINATES LANGMUIR MONOLAYERS ON PHOTOCHROMIC SWITCHING KINETICS**Arakcheev A.V.^{1,2}, Gomzyak V.I.², Martynov A.G.², Selektor S.L.²¹Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russian Federation²A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of RAS, Moscow, Russian Federation

This work reveals the possibility of performing photoinduced redox-isomeric transformations in the Langmuir monolayers of crown-substituted samarium and europium bis-phthalocyaninates. Differences in transformation kinetics in monolayers on the water surface of different lanthanides complexes is demonstrated. The possibility of manipulating the photochromic transformation kinetics in Langmuir monolayers by changing the surface pressure of the monolayer is shown.

Keywords: Langmuir-Blodgett films, redox-isomerism, photochromism, phthalocyanines, lanthanides.

В настоящее время фотохромные системы представляют большой интерес для научного сообщества благодаря возможности оптического контроля за состоянием молекулы. В классическом случае под фотохромизмом понимают обратимые фотохимические превращения, сопровождающиеся структурными изменениями в молекуле, вследствие которых у молекулы изменяются оптические и электронные свойства [1]. Однако, обратимые изменения оптических свойств могут происходить не только в результате конформационных превращений, но и посредством окисления/восстановления хромофорного фрагмента молекулы. Обратимые редокс-процессы могут протекать путём редокс-изомерии (валентной таутомеризации) в металлоорганических соединениях [2]. В условиях особого соответствия электронного строения лиганда и металлоцентра при действии внешнего стимула может происходить внутримолекулярный перенос электрона. Факторами, способными индуцировать редокс-изомеризацию, могут быть: изменение локального окружения молекулы [3], изменение температуры [4], внешнего давления [5], фотофизическое воздействие [6]. Однако, среди известных соединений, способных к редокс-изомеризации, таутомерный переход индуцируется

светом лишь в хиноновых комплексах кобальта [6]. На фоне растущего интереса исследователей к фотопереключаемым органическим системам, фотопрототируемая редокс-изомеризация является перспективной основой будущих устройств молекулярной электроники.

В данной работе объектом исследования были монослои Ленгмюра и организованные ультратонкие плёнки Ленгмюра-Блоджетт (ПЛБ) бис-[тетра-(15-краун-5)-фталоцианината] самария и европия, синтезированных в лаборатории новых физико-химических проблем ИФХЭ РАН. В данной работе монослои и ПЛБ исследуемых комплексов были получены с помощью установки ванны Ленгмюра Kibron Microtrough G2. Оптические свойства монослоёв на поверхности воды изучали с помощью оптоволоконного спектрофотометра с рефлектометрическим зондом AvaSpec 2048, Avantes. Для изучения свойств комплекса в ПЛБ монослои исследуемого комплекса были перенесены на твёрдые подложки (скорость переноса 1 мм/мин) при разном поверхностном давлении. Электронные спектры поглощения ПЛБ на кварцевых подложках записывали с помощью спектрофотометра Shimadzu UV 2450 PC.

Ранее [7] было показано, что при формировании монослоёв $\text{Ln}[(15\text{-C-5})_4\text{Pc}]_2$ на поверхности воды ванны Ленгмюра спектры поглощения монослоя претерпевают изменения, характерные для одноэлектронного окисления фталоцианинового лиганда в комплексе. С учетом протекания обратного процесса одноэлектронного восстановления, происходящего в монослое при латеральном сжатии до 30 мН/м, процесс окисления можно объяснить редокс-изомеризацией комплекса $[\text{Ln}^{3+}(\text{R}_4\text{Pc}^{2-})(\text{R}_4\text{Pc}^-)]^0 \rightarrow [\text{Ln}^{2+}(\text{R}_4\text{Pc}^-)_2]^0$, связанной с ориентацией молекул на межфазной границе и изменением локального окружения молекулы. В свою очередь, при латеральном сжатии до высоких значений давления и выдержке в этих условиях реализуется обратная изомеризация $[\text{Ln}^{2+}(\text{R}_4\text{Pc}^-)_2]^0 \rightarrow [\text{Ln}^{3+}(\text{R}_4\text{Pc}^{2-})(\text{R}_4\text{Pc}^-)]^0$ [7]. Подобная лабильность редокс-изомерного равновесия в бис-

фталоцианинатах лантанидов на границе раздела воздух/вода объясняется сменой локального окружения молекул как при переходе от раствора к межфазной границе, так и при переориентации молекул относительно субфазы, связанной со сжатием монослоя до высоких значений давления. Однако, управление бистабильным равновесием в ультратонкой плёнке на поверхности воды с помощью подвижных барьеров ванны Ленгмюра не представляет существенного интереса с точки зрения создания переключаемых наноматериалов. Более удобным способом осуществления контроля за записью, считыванием и стиранием информации в супрамолекулярных системах является свет [8], с помощью которого можно удобно осуществлять манипуляции в фотопереключаемых системах независимо от их фазового состояния.

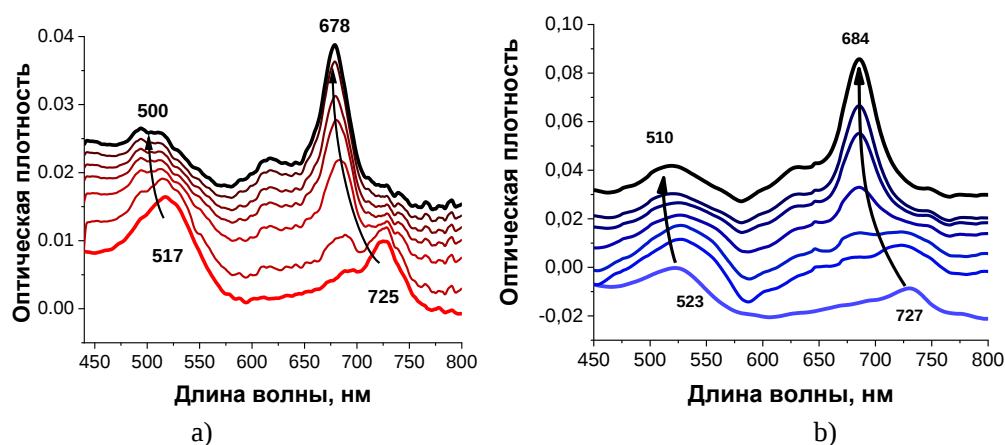


Рис. 1 Эволюция спектра поглощения монослоёв а) $\text{Eu}[(15\text{-C-5})_4\text{Pc}]_2$ и б) $\text{Sm}[(15\text{-C-5})_4\text{Pc}]_2$ при УФ-облучении при поверхностном давлении 10 мН/м

Спектральные измерения с помощью оптоволоконной спектрофотометрии показали, что в монослоях краун-замещённых бис-фталоцианинатов самария и европия УФ-облучение может смещать таутомерное равновесие. УФ-облучение проводили после достижения целевого значения поверхностного давления. При облучении светом с длиной волны 365 нм, что соответствует области полосы Соре в спектрах поглощения исследуемых комплексов (около 370 нм), наблюдались изменения спектра поглощения монослоя, аналогичные таковым при сжатии. Однако, в случае облучения монослоя замена длинноволновой компоненты Q-полосы около 725 нм на коротковолновую около 680 нм происходила полностью $[\text{Ln}^{2+}(\text{R}_4\text{Pc}^-)_2]^0 \rightarrow [\text{Ln}^{3+}(\text{R}_4\text{Pc}^{2-})(\text{R}_4\text{Pc}^-)]^0$ (Рис. 1). Важно подчеркнуть, что при облучении монослоя при разных значениях поверхностного давления полное спектральное переключение

наблюдалось в течение разных промежутков времени. Фотопревращение монослоя $\text{Sm}[(15\text{-C-5})_4\text{Pc}]_2$ при давлении 10 мН/м удавалось провести в течение 10 минут, в то время как при 20 мН/м оно завершалось за 6 минут. Кинетику процессов оценивали с помощью построения зависимости отношения интенсивностей поглощения на определённых длинах волн от времени облучения (Рис. 2). Для построения зависимостей был использован коэффициент $K_Q = \frac{A_{685}}{A_{725}}$.

Полученные результаты хорошо согласуются с представлениями о смещении редокс-изомерного равновесия в монослоях бис-фталоцианинатов лантанидов при латеральном сжатии. Таким образом, мы получили настраиваемую с помощью изменения степени сжатия монослоя фотохромную систему на поверхности раздела воздух/вода.

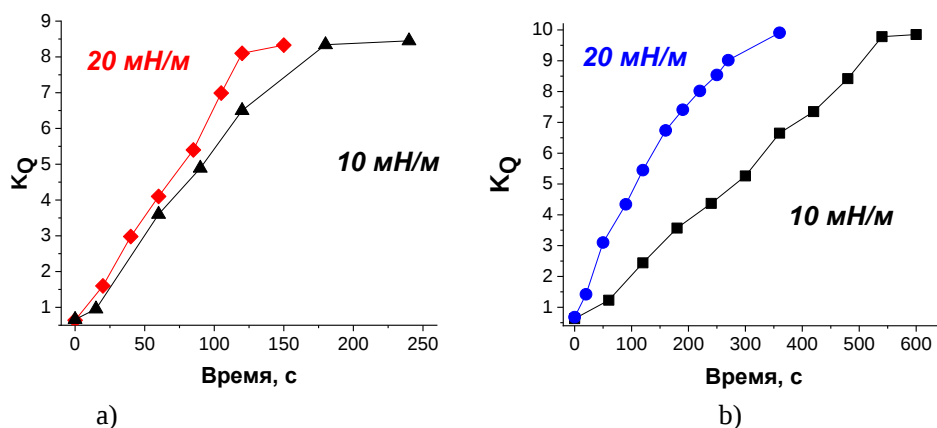


Рис. 2 Изменение значения K_Q при облучении монослоёв а) $\text{Eu}[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]_2$ б) $\text{Sm}[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]_2$ при значениях поверхностного давления 10 и 20 мН/м.

Кроме того, по-видимому, из-за разных значений потенциального барьера внутримолекулярного переноса электрона, в плёнках бис-фталочианината европия фотоиндуцированная редокс-изомеризация происходила быстрее чем в плёнках бис-фталочианината самария. Важно отметить, что после выключения УФ-лампы, судя по спектрам поглощения, происходит обратное редокс-изомерное превращение $[\text{Ln}^{3+}(\text{R}_4\text{Pc}^{2-})(\text{R}_4\text{Pc}^{\bullet-})]^0 \rightarrow [\text{Ln}^{2+}(\text{R}_4\text{Pc}^{\bullet-})_2]^0$, которое дополнительно доказывает стабильность таутомера $[\text{Ln}^{2+}(\text{R}_4\text{Pc}^{\bullet-})_2]^0$ в монослоях. Иными словами, в разреженных монослоях бис-фталочианинатов лантанидов на поверхности воды в глобальном энергетическом минимуме находится $[\text{Ln}^{2+}(\text{R}_4\text{Pc}^{\bullet-})_2]^0$ редокс-изомерное состояние, а в локальном минимуме – $[\text{Ln}^{3+}(\text{R}_4\text{Pc}^{2-})(\text{R}_4\text{Pc}^{\bullet-})]^0$. Потенциальный барьер между двумя таутомерами может быть преодолен с помощью УФ-облучения. При сжатии монослоя величина потенциального барьера уменьшается, а УФ-индуцированная редокс-изомеризация ускоряется.

Таким образом, в данной работе продемонстрирована возможность осуществления контролируемых УФ-облучением редокс-изомерных превращений в планарных супрамолекулярных системах на основе бис-фталочианинатов самария и европия на поверхности раздела воздух/вода. Показано управление кинетикой фотохромных редокс-изомерных преобразований в монослое на границе раздела воздух/вода с помощью изменения степени сжатия плёнки. Подтверждено смещение редокс-изомерного равновесия в сторону $[\text{Ln}^{3+}(\text{R}_4\text{Pc}^{2-})(\text{R}_4\text{Pc}^{\bullet-})]^0$ таутомера, стабильного в растворе, при сжатии монослоя.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, грант № 23-73-00037

Список литературы

1. Zhang J., Zou Q., Tian H. Photochromic materials: more than meets the eye // *Advanced Materials*. – 2013. – Т. 25. – №. 3. – С. 378-399.
2. Buchanan R.M., Pierpont C.G. Tautomeric catecholate-semiquinone interconversion via metal-ligand electron transfer. Structural, spectral, and magnetic properties of (3,5-di-tert-butylcatecholato)(3,5-di-tert-butylsemiquinone)(bipyridyl)cobalt(III), a complex containing mixed-valence // *J. Am. Chem. Soc.* 1980. Vol. 102, № 15. P. 4951–4957.
3. L. Lohmeyer, E. Kaifer, H. Himmel Solvent-Induced Redox Isomerism of Cobalt Complexes with Redox-Active Bisguanidine Ligands // *Inorg. Chem.* 2022, 61, 8440–8454
4. G. K. Gransbury, B. N. Livesay, J. T. Janetzki, M. A. Hay, R. W. Gable, M. P. Shores, A. Starikova, C. Boskovic Understanding the Origin of One- or Two-Step Valence Tautomeric Transitions in Bis(dioxolene)-Bridged Dinuclear Cobalt Complexes // *J. Am. Chem. Soc.* 2020, 142, 10692–10704
5. Gütllich P., Gaspar A.B., Ksenofontov V., Garcia Y. Pressure effect studies in molecular magnetism // *J. Phys. Condens. Matter*. 2004. Vol. 16, № 14. P. S1087–S1108.
6. Sato O. et al. Photo-induced valence tautomerism in Co complexes // *Accounts of chemical research*. – 2007. – Т. 40. – №. 5. – С. 361-369.
7. Kutsybala D. S. et al. Interface Asymmetry Induced and Surface Pressure Controlled Valence Tautomerism in Monolayers of bis-Phthalocyaninates of Lanthanides // *Symmetry*. – 2022. – Т. 14. – №. 2. – С. 340.
8. Yao X. et al. Recent progress in photoswitchable supramolecular self-assembling systems // *Advanced Optical Materials*. – 2016. – Т. 4. – №. 9. – С. 1322-1349

УДК 541.8

Гороховская Э.А., Межуев Я.О., Щербakov В.В.

Исследование кинетики окисления резорцина персульфатом калия в водном растворе кондуктометрическим методом

Гороховская Элина Александровна, аспирант факультета естественных наук, e-mail: gorokhovskaia.e.a@muctr.ru.

Межуев Ярослав Олегович, доктор химических наук, заведующий кафедрой биоматериалов; e-mail: valsorja@mail.ru.

Щербakov Владимир Васильевич, доктор химических наук, профессор кафедры общей и неорганической химии, e-mail: shcherbakov.v.v@muctr.ru.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия;

В интервале температур 55 – 75 °С кондуктометрическим методом впервые изучена кинетика реакции окисления резорцина персульфатом калия. В исследованном температурном интервале установлен порядок реакции и определены константы скоростей реакций. По температурной зависимости констант скоростей реакции определена энергия активации.

Ключевые слова: резорцин, персульфат калия, кинетика окисления, удельная электропроводность, кондуктометрический метод.

STUDY OF THE KINETICS OF RESORCINOL OXIDATION BY POTASSIUM PERSULFATE IN AQUEOUS SOLUTION BY THE CONDUCTOMETRIC METHOD

Gorokhovskaya E.A., Mezhuiev Ya.O., Shcherbakov V.V.

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia,

In the temperature range of 55 – 75 °C, the kinetics of the reaction of resorcinol oxidation with potassium persulfate was first studied by the conductometric method. The reaction order is established and the reaction rate constants are determined in the studied temperature range. From the temperature dependence of the reaction rate constants, the activation energy is determined.

Keywords: resorcinol, potassium persulfate, oxidation kinetics, electrical conductivity, conductometric method.

Введение. В современном мире перспективным и важным направлением развития медицинской науки является изучение различных заболеваний, которые возникают из-за старения человеческого организма, а также снижения или увеличения содержания определенных веществ в человеческом организме. Важную роль в жизнедеятельности человека играют гормоны и нейромедиаторы. Одним из таких веществ, представляющих интерес для исследований, является дофамин. Несмотря на ряд работ, которые проведены в области изучения свойств дофамина и его превращений под действием различных химических веществ, до сих пор не выяснена его роль в болезни Паркинсона, а также в других заболеваниях. В предыдущих работах [1-3] нами была показана возможность применения кондуктометрического метода для исследования кинетики окисления дофамина персульфатом калия при одинаковом соотношении веществ [1], при избытке [2] (при соотношении веществ 1:2 и 1:4) и недостатке окислителя (при соотношении веществ 2:1 и 4:1) [3]. В результате был определен порядок реакции окисления, который равен единице, вычислена энергия активации E_A окисления дофамина (при соотношении веществ 1:1 $E_A = 63,4$ кДж/моль). Из полученной величины E_A следует, что реакция протекает в кинетической области.

Для более полного представления о процессах окисления дофамина и других биологически активных веществ (таких как гормоны и нейромедиаторы) представляет также интерес

изучить кинетику окисления веществ близких по строению к дофамину, в частности, гормонов – производных некоторых аминокислот. К их числу относятся адреналин (эпинефрин) и норадреналин (норэпинефрин), которые являются гормонами надпочечников, а также тироксин и трийодтиронин – гормоны щитовидной железы. Все эти биологически активные вещества – производные тирозина [4]. Таким образом, изучение кинетики окисления двухатомных фенолов является неотъемлемой частью научных исследований, которые проводятся для установления изменения концентрации гормонов и нейромедиаторов в организме человека.

Одновременно фенолы вызывают повышенный интерес как сырье для производства лекарств, так и как вещества, оказывающие вредное воздействие на окружающую среду. Двухатомные фенолы относятся к 4-му классу опасности и являются одними из распространенных загрязнителей природы. Резорцин (РЗЦ) является одним из изомеров дигидроксibenзола, его ПДК равно 0,001 мг/дм³. Фенолы со сточными водами различных предприятий поступают в поверхностные воды. В природе эти фенолы превращаются в вещества, которые могут представлять существенную опасность для жизни. В частности, под действием гидроксильных радикалов и солнечного света фенолы образуют высокотоксичные вещества – бензохиноны и дикарбонилы [5,6].

Для продолжения изучения кинетики окисления биологически активных веществ нами проводятся

исследования двухатомных фенолов. В настоящей работе была изучена кинетика окисления резорцина (РЗЦ) персульфатом калия (ПК) при одинаковом соотношении веществ. Среди трех изомеров гидроксibenзола резорцин является наиболее устойчивым к окислению и для него невозможно образование хинона [7], а его окисление приводит к образованию сложной смеси продуктов [8]. Поэтому эксперименты проводились при повышенных (55–75 °C) температурах.

Методика измерений. Для исследований были приготовлены двусантимольные растворы исходных веществ. Перед началом эксперимента исходные 0,02 М растворы выдерживали в течение пяти минут в термостате при температуре эксперимента. После этого растворы смешивали, заливали в термостатируемую кондуктометрическую ячейку и проводили измерение удельной электропроводности (ЭП) реакционной смеси. В процессе окисления резорцина персульфатом калия из персульфат-аниона происходит образование двух гидросульфат-ионов, поэтому удельная электропроводность (ЭП) реакционной смеси увеличивается. Типичная зависимость изменения ЭП в процессе окисления резорцина при одинаковом соотношении компонентов приведена на рис. 1.

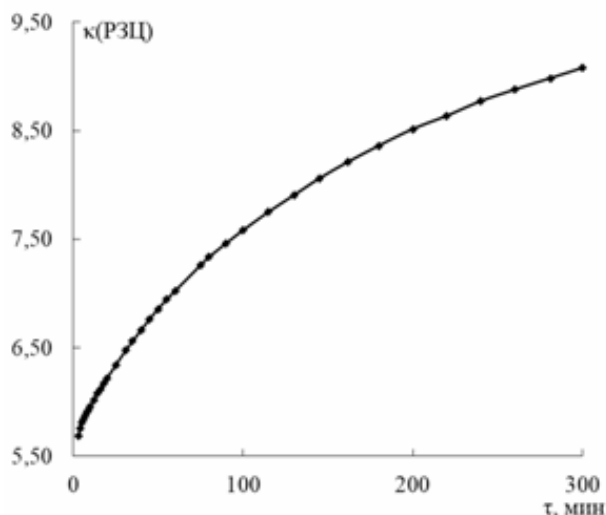


Рис. 1. Возрастание удельной проводимости в процессе окисления резорцина персульфатом калия при температуре 75 °C; соотношение РЗЦ:ПК=0,01:0,01

Для определения порядка реакции окисления резорцина персульфатом калия был проведен анализ зависимостей концентрации, логарифма концентрации и обратной концентрации окисляемого вещества от времени. Было установлено, что реакция взаимодействия резорцина с персульфатом калия протекает по первому порядку, поскольку зависимость логарифма концентрации двухатомного фенола от времени представляет собой прямую линию (рис. 2). На этом рисунке приведена зависимость $\ln C - \tau$ при соотношении концентраций РЗЦ:ПК=0,01:0,01 при температуре 60 °C.

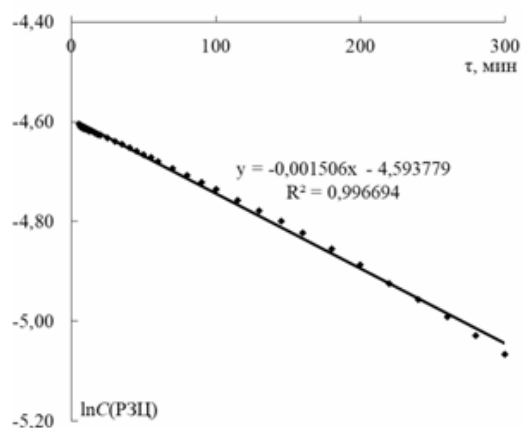


Рис. 2. Зависимость логарифма концентрации резорцина ($\ln C$) от времени (τ) для реакции окисления при температуре 60 °C; соотношение концентраций 0,01 М и 0,01

Резорцин не проводит электрический ток, поэтому его электропроводность не вносит вклад в электропроводность реакционной смеси. Исходные значения удельной ЭП смеси равны ЭП 0,01 М раствора ПК, поскольку концентрации после смешения уменьшились в два раза. Конечный раствор смеси РЗЦ и ПК, полученный в ходе реакции окисления, анализировался в интервале температур 55–75 °C. Исходные и конечные значения удельной электропроводности смеси растворов и значения электропроводности персульфата калия приведены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты определения удельной электропроводности κ (См/см) исходных и конечных растворов в интервале температур 55 – 75 °C

$t, ^\circ\text{C}$	$10^3 \kappa_{\text{исх.}}$	$10^3 \kappa_{\text{кон.}}$
55	4,481	9,212
60	4,749	9,360
65	5,130	9,485
70	5,469	9,589
75	5,810	9,675

На основе анализа зависимостей $\ln C$ от времени τ в интервале температур 55 – 75 °C были определены величины констант скоростей реакции k была построена зависимость логарифма константы скорости $\ln k$ от обратной абсолютной температуры $1/T$, рис. 3.

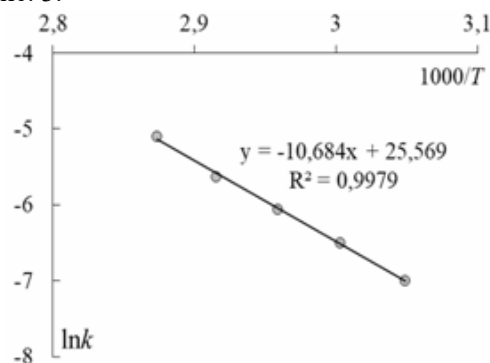


Рис. 3. Зависимость логарифма константы скорости реакции окисления резорцина перхлоратом калия от обратной температуры при соотношении концентраций РЗЦ:ПК=0,01:0,01

На основе анализа этой зависимости энергия активации реакции окисления резорцина перхлоратом калия равна $10,684 \cdot 8,314 = 88,8$ кДж/моль.

Заключение. В результате проведенных исследований установлено, что порядки реакции окисления дофамина [1,2] и резорцина персульфатом калия совпадают и равны единице. Однако есть различия в характере изменения электропроводности растворов. Поскольку гидрохлорид дофамина является солью, которая в отличие от резорцина проводит электрический ток, эта проводимость должна учитываться при анализе экспериментальных данных. Значение энергии активации реакции окисления дофамина персульфатом калия (63,4 кДж/моль) меньше, чем в процессе взаимодействия резорцина с этим окислителем (88,8 кДж/моль). Для установления механизма протекания реакции окисления резорцина персульфатом калия необходимы дальнейшие исследования, включающие анализ полученных продуктов реакции окисления.

Работа выполнена на кафедре общей и неорганической химии РХТУ им. Д.И. Менделеева в рамках программы "Приоритет-2030".

Список литературы

1. Гороховская Э. А., Межуев Я. О., Щербаков В. В. Применение кондуктометрического метода для изучения кинетики окисления дофамина персульфатом калия в водном растворе //Успехи в химии и химической технологии. 2020. Т. 34. №7. С. 20-22.
2. Гороховская Э. А., Межуев Я. О., Щербаков В. В. Изучение кинетики окисления дофамина персульфатом калия в водном растворе кондуктометрическим методом //Успехи в химии и химической технологии. 2021. Т. 35. №8. С. 50-52.
3. Гороховская Э. А., Межуев Я. О., Щербаков В. В. Изучение кинетики окисления дофамина в водном растворе при избытке восстановителя кондуктометрическим методом //Успехи в химии и химической технологии. 2022. Т. 36. №8. С. 23-24.
4. Савинова А. А., Фалынская Н. П. Фенолы в структуре биологически активных веществ //Символ науки. 2020. №11. С. 20-23.
5. Некрасова Л. П., Малышева А. Г., Абрамов Е. Г. Трансформация фенола и двухатомных фенолов в поверхностной воде под действием природных физико-химических факторов //Гигиена и санитария. 2019. Т. 98. №11. С. 1206-1211.
6. Хорохордина Е.А., Харитоновна Л.А., Рудакова Л.В. Селективное цветометрическое определение двухатомных фенолов в водоемах //Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация. – 2015. – №. 4. – С. 41- 45.
7. Лингебек В. Органические катализаторы и их отношение к ферментам. М.: Издательство иностранной литературы. 1961. 192 с.
8. Кислицина М. Н. Влияние экзогенных фенольных соединений на структурно-функциональные характеристики высших водных растений: диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. Уральский федеральный университет имени первого президента России Б.Н. Ельцина. Екатеринбург. 2017. -168 с.

УДК 544.013

Кроль И.М., Безменов А.И.

Легкоплавкое стекло $\text{Li}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3$, легированное кобальтом. Получение и спектральные свойства

Кроль Игорь Михайлович, ассистент кафедры общей технологии силикатов, e-mail: krol_2.0@mail.ru;

Безменов Артём Игоревич, доцент кафедры общей технологии силикатов.

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Миусская пл., 9, Москва, 125047.

Данная статья посвящена получению и исследованию спектров поглощения в видимой и инфракрасной областях стекловидного материала в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3:0,05\text{CoO}$. Показано влияние состава на интенсивность полос поглощения, связанных с тетраэдрически координированными ионами кобальта с структуре исследованных стёкол. Использование ионов кобальта в качестве спектроскопического зонда позволило определить координацию ионов цинка в структуре стёкол. Показано, что высокие содержания оксидов щелочных металлов способствуют формированию структуры стекла содержащие группы $[\text{ZnO}_4]$ и $[\text{CoO}_4]$.

Ключевые слова: кобальт, щелочное цинкборатное стекло, спектры поглощения.

LOW-MELTING GLASS $\text{Li}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3$, DOPED WITH COBALT. SYNTHESIS AND OPTICAL PROPERTIES

Krol I.M.,

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

This article is devoted to obtaining and studying the spectra of groups in the visible and infrared groups of glassy material in the $\text{Li}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3:0,05\text{CoO}$ system. The strength of the composition in the lower groups of the group is shown, based on tetrahedrally coordinated cobalt ions with the limits of the study of glasses. The use of cobalt ions as a spectroscopic probe determines the coordination of zinc ions during the glass process. It has been shown that a high content of alkali metal oxides allows the formation of a glass structure containing $[\text{ZnO}_4]$ and $[\text{CoO}_4]$ groups.

Key words: cobalt, alkali zinc borate glass, absorption spectra.

Введение

Внимание множества исследователей привлекают легкоплавкие стёкла, содержащие ионы переходных металлов, которые обеспечивают разнообразные оптические и физико-химические свойства [1 - 3]. В частности боросиликатные стёкла могут находить применение в различных инновационных приложениях [4, 5]. Боросиликатные стекла демонстрируют высокие физические свойства, такие как прочность при высоких температурах, механическая и химическая стойкость [6].

Светофильтры и лазерные материалы часто изготавливают на основе стёкол и стеклокристаллических материалов [7 - 9]. Более доступная технология получения и масштабируемость делает их достойной альтернативой монокристаллическим материалам [7, 8]. Благодаря своей легкоплавкости, а также широкой области прозрачности, боросиликатные стекла перспективны для матриц для легирования переходными металлами.

Экспериментальная часть

Шихта готовилась из реактивов Li_2CO_3 (хч), Na_2CO_3 (хч), K_2CO_3 (хч), ZnO (ч), H_3BO_3 (ч), SiO_2 (хч), CoCO_3 (чда) которые предварительно взвешивались и тщательно перемешивались. Варка стекла осуществлялась в электрической печи в корундовых тиглях. Составы полученных стекловидных материалов приведены в таблице 1. Варку стекла осуществляли при температуре 900°C в течение 35 минут, затем стекло вырабатывалось на

металлическую поверхность. Полученные стёкла подвергались термической обработке от закалочных напряжений в электропечи SNOL 7,2/1100 (Umega Group, Ukmergė, Lithuania) при температуре 500°C в течение 1 часа. Для контроля наличия напряжений в полученных стёклах использовали полярископ-поляриметр ПКС-250М. Спектры поглощения в диапазоне 400 - 800 нм исследовали с помощью спектрофотометра JASCO V-770 (JASCO Corporation, Tokyo, Japan).

Обсуждение результатов

Стёкла, полученные в данной работе (составы стёкол см. Таблица 1) были прозрачные и не содержали видимых дефектов. Полученные образцы полировались до толщины ~ 3 мм с использованием планшайбы с зернистостью 40/28.

Выбор составов для исследования обусловлен хорошо известным свойством щелочных металлов существенно модифицировать структуру боросиликатных стёкол, изменяя координацию бора с трёх до четырёх. В структуре стеклянной сетки образуются различные виды структурных групп, такие как метаболит, диборат, триборат, пентаборат, дипентаборат. Разумеется, такие изменения влияют на координационное окружение переходных металлов в структуре боросиликатных стёкол.

Контролировать некоторые структурные особенности стёкол и стеклокристаллических материалов можно путём введения в состав спектроскопических зондов – ионов переходных металлов, обладающих интенсивными полосами

поглощения в диапазоне от 200 до 1700 нм. Состав стекла оказывает прямое влияние на координационное окружение таких ионов. По спектрам образцов стёкол содержащих ионы переходных металлов можно получать информацию о строении стёкол.

Таблица 1. Состав и маркировка полученных стёкол

	Маркировка			
	1	2	3	4
	Моль %			
Li_2O	7	8	9	10
Na_2O	7	8	9	10
K_2O	7	8	9	10
ZnO	28	22	16	11
B_2O_3	41	47	53	58
SiO_2	11	8	5	2

В данной работе, в качестве спектроскопического зонда для исследования координации цинка, использовали ионы кобальта. Это обусловлено близостью ионных радиусов и одинаковым валентным состоянием ионов Zn^{2+} и Co^{2+} . Выбор кобальта в таком качестве обусловлен ещё и тем, что за счёт высокой красящей способности его количество в составе для получения интенсивной окраски, не составляет, как правило, более 0,1 моль %. Иными словами, ионы кобальта незначительно влияют на структуру стекла. Цинк не имеет в видимой области полос поглощения, что не позволяет напрямую, с помощью разложения спектров поглощения на гауссианы, исследовать его координацию и влияние на неё состава стекла. Кобальт напротив – обладает высокоинтенсивными полосами поглощения в видимой и ИК областях, что позволяет, даже при небольших концентрациях, анализировать спектры поглощения легированных кобальтом стёкол и устанавливать координационное положение ионов кобальта в них. Спектры, характерные для кобальтсодержащих матриц, для всех составов, исследованных в данной работе стёкол, были сопоставлены друг с другом. Выявлено увеличение интенсивности сложной полосы поглощения, состоящей из пяти полос (Рисунок 1), относящихся к электронным переходам $^4\text{A}_2(^4\text{F}) \rightarrow ^4\text{T}_1(^4\text{P})$, $^4\text{A}_2(^4\text{F}) \rightarrow ^2\text{T}_1(^2\text{G})$, $^4\text{A}_2(^4\text{F}) \rightarrow ^2\text{T}_2(^2\text{G})$, $^4\text{A}_2(^4\text{F}) \rightarrow ^2\text{A}_1(^2\text{G})$ и $^4\text{A}_2(^4\text{F}) \rightarrow ^2\text{E}(^2\text{G})$ в зависимости от состава (Рисунок 2). Сопоставление результатов с диаграммой Танабе-Сугано показывает, что напряженность кристаллического поля соотносится с легированными кобальтом стеклокристаллическими и монокристаллическими силикатными материалами [10, 11].

Поскольку концентрация кобальта составляла 0,05 моль. % для всех составов, можно говорить об увеличении доли тетраэдрического кобальта в стёклах с увеличением доли щёлочных металлов в составе стекла (Рисунок 2).

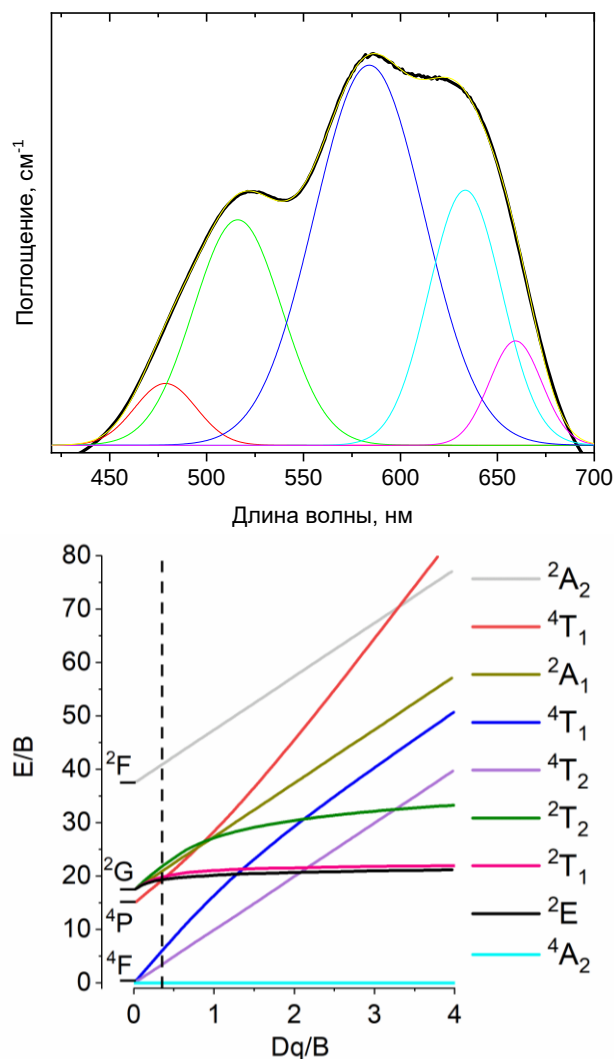


Рисунок 1. Разложение спектра стекла состава $10\text{Li}_2\text{O}-10\text{Na}_2\text{O}-10\text{K}_2\text{O}-11\text{ZnO}-2\text{SiO}_2-58\text{B}_2\text{O}_3:0,05\text{CoO}$ и сопоставление результатов с диаграммой Танабе-Сугано для d^7

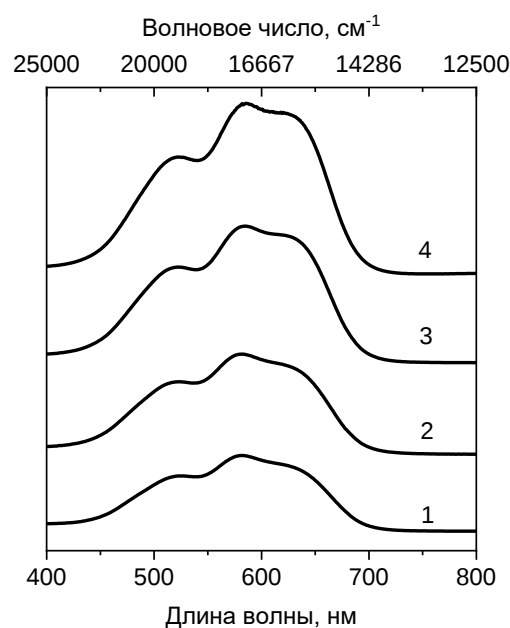


Рисунок 2. Спектры поглощения в видимой области полученных стёкол $\text{Li}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3:0,05\text{CoO}$

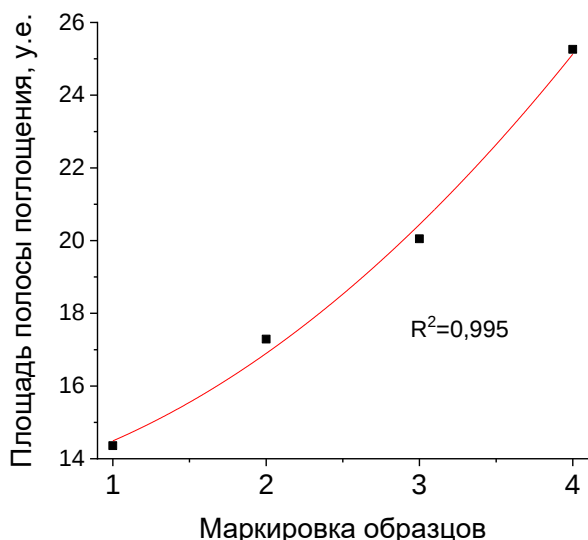


Рисунок 3. Изменение относительной площади поглощения сложной полосы в видимой области стёкол $\text{Li}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3:0,05\text{CoO}$

Увеличение интенсивности поглощения стёкол $\text{Li}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3:0,05\text{CoO}$ связано с увеличением доли $[\text{ZnO}_4]$ в структуре стёкол, что в свою очередь выявлено по поведению ионов кобальта, которые образуют преимущественно группы $[\text{CoO}_4]$, что видно из спектров поглощения.

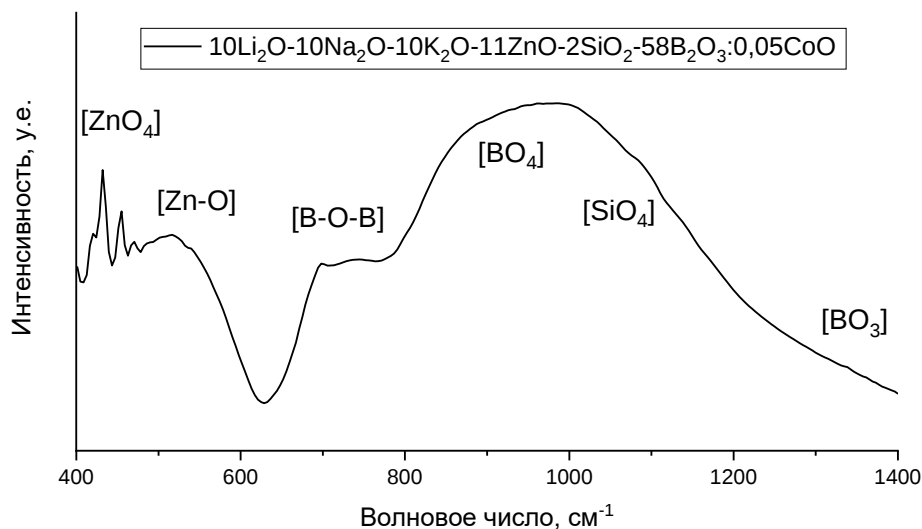


Рисунок 4. ИК спектры стекла состава $10\text{Li}_2\text{O}-10\text{Na}_2\text{O}-10\text{K}_2\text{O}-11\text{ZnO}-2\text{SiO}_2-58\text{B}_2\text{O}_3:0,05\text{CoO}$

Таким образом, получено легкоплавкое стекло в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3:0,05\text{CoO}$. Стеклянная сетка образована тетраэдрами $[\text{SiO}_4]$ и $[\text{BO}_4]$. Группы $[\text{BO}_3]$ практически отсутствуют. Ионы кобальта, подобно ионам цинка, в структуре данного стекла занимают тетраэдрически координированные позиции.

Выводы

1. Получены легкоплавкие, легированные кобальтом стёкла в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3:0,05\text{CoO}$ при температуре 900°C .
2. Произведён анализ сложной полосы поглощения, состоящей из пяти полос, относящихся к

Полученные стёкла представляют интерес в качестве матриц для легирования ионами переходных металлов, как матрица, содержащая группы $[\text{ZnO}_4]$.

Анализ стекла с максимальной интенсивностью полосы поглощения методом ИК-Фурье подтверждает это предположение (Рисунок 4). Полосу поглощения $600-800\text{ см}^{-1}$ следует отнести к деформационным колебаниям В-О-В в группе $[\text{BO}_3]$. Данная полоса наиболее выражена для составов с высоким содержанием оксида бора, который в большей части составов данных стёкол формирует группы $[\text{BO}_3]$.

В исследуемых ИК спектрах полосу поглощения в диапазоне $704-820\text{ см}^{-1}$, даёт симметричное растяжение Si-O-Si. Ассиметричные колебания связей Si-O в группах $[\text{SiO}_4]$ обуславливает наличие полос $892, 937, 976\text{ см}^{-1}$. Ассиметричное растяжение Si-O-Si формирует полосу поглощения в области 1188 см^{-1} . В области 1020 см^{-1} располагается полоса поглощения, связанная с растяжением связей тетраэдра $[\text{BO}_4]$. Растяжение связи В-О тетраэдрических $[\text{BO}_4]$ даёт полосу поглощения $800-1200\text{ см}^{-1}$; асимметричное валентное колебание полосы В-О тригональных групп $[\text{BO}_3]$ – $1200-1600\text{ см}^{-1}$. По данным в диапазоне $1200-1600\text{ см}^{-1}$ находится пик валентных колебаний В-О $[\text{BO}_3]$, а 1280 см^{-1} – это асимметричное растяжение этой же связи.

электронным переходам ионов кобальта в полученных стёклах $^4\text{A}_2(^4\text{F}) \rightarrow ^4\text{T}_1(^4\text{P})$, $^4\text{A}_2(^4\text{F}) \rightarrow ^2\text{T}_1(^2\text{G})$, $^4\text{A}_2(^4\text{F}) \rightarrow ^2\text{T}_2(^2\text{G})$, $^4\text{A}_2(^4\text{F}) \rightarrow ^2\text{A}_1(^2\text{G})$ и $^4\text{A}_2(^4\text{F}) \rightarrow ^2\text{E}(^2\text{G})$.

3. Выявлена зависимость интенсивности полосы поглощения для полученных стёкол в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3:0,05\text{CoO}$ от состава. Увеличение интенсивности полосы поглощения при равной концентрации указывает на возрастание доли тетракоординированного кобальта в стекле.

4. Показано наличие $[\text{ZnO}_4]$ в структуре данных стёкол, что подтверждено ИК-Фурье анализом и результатами обработки спектров в видимой области

с применением ионов кобальта как спектроскопического зонда.

5. Данный состав может быть перспективным в качестве легкоплавкого покрытия, обладающего интенсивным поглощением в видимой и ИК областях спектра, для погашения паразитных мод лазеров, ламп Вуда и насыщающихся поглотителей.

Список литературы:

1. Terczyńska-Madej A., Cholewa-Kowalska K., Łączka M. Coordination and valence state of transition metal ions in alkali-borate glasses //Optical Materials. – 2011. – Т. 33. – №. 12. – С. 1984-1988.
2. Wen H., Cheng B. M., Tanner P. A. Optical properties of selected 4d and 5d transition metal ion-doped glasses //RSC advances. – 2017. – Т. 7. – №. 42. – С. 26411-26419.
3. Fuxi G., Huimin L. Spectroscopy of transition metal ions in inorganic glasses //Journal of non-crystalline solids. – 1986. – Т. 80. – №. 1-3. – С. 20-33.
4. Abe T. Borosilicate glasses //Journal of the American Ceramic Society. – 1952. – Т. 35. – №. 11. – С. 284-299.
5. Abd El-Fattah Z. M., Ahmad F., Hassan M. A. Tuning the structural and optical properties in cobalt oxide-doped borosilicate glasses //Journal of Alloys and Compounds. – 2017. – Т. 728. – С. 773-779.
6. Paul A. Chemistry of glasses. – Springer Science & Business Media, 1989.
7. Sigrist M. W. Laser: Theorie, Typen und Anwendungen. – Berlin; Springer Spektrum, 2018. – С. 452.
8. Пашук А. В., Вилькин Е. Г. Солнечно-слепые светофильтры ультрафиолетового спектрального диапазона //Приборы и техника эксперимента. – 2005. – №. 4. – С. 154-155.
9. Sanghera J. et al. Ceramic laser materials //Materials. – 2012. – Т. 5. – №. 2. – С. 258-277.
10. Nelson C., White W. B. Transition metal ions in silicate melts. IV. Cobalt in sodium silicate and related glasses //Journal of Materials Research. – 1986. – Т. 1. – №. 1. – С. 130-138.
11. Tetrahedrally coordinated Co^{2+} in oxides and silicates: Effect of local environment on optical properties / M. Ardit, M. Dondi, G. Cruciani, C. Zanelli // American Mineralogist. – 2014. – Т. 99. – № 8-9. – С. 1736-1745.

УДК 541.183.022

Мамонов М.Д., Аракчеев А.В., Кройтор А.П., Дмитриенко А.А., Мартынов А.Г., Селектор С.Л.

Влияние свойств аксиальных и периферийных заместителей на структурообразование в смешанных монослоях порфиринов никеля и фталоцианинов рутения**Мамонов Михаил Дмитриевич**, студент 3 курса, Факультет естественных наук, РХТУ им. Д.И. Менделеева, e-mail: asmetechnologic@gmail.com**Аракчеев Андрей Владимирович**, студент 1 курса магистратуры, Факультет естественных наук, РХТУ им. Д.И. Менделеева, инженер-исследователь, ИФХЭ РАН**Кройтор Андрей Петрович** к.х.н., младший научный сотрудник ИФХЭ РАН**Дмитриенко Александр Александрович** техник ИФХЭ РАН**Мартынов Александр Германович**, д.х.н., ведущий научный сотрудник ИФХЭ РАН**Селектор София Львовна**, д.х.н., главный научный сотрудник ИФХЭ РАН¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия, 125047, Миусская пл., д. 9²Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия, 119071, Ленинский пр-т д. 31, корп. 4³МГУ им. М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

В данной работе продемонстрировано структурообразование в смешанных монослоях производных порфирина никеля и фталоцианина рутения с различными периферийными заместителями и координирующими аксиальными лигандами. Наблюдаемое изменение спектров поглощения монослоев, по-видимому, связано со спин-кроссовером атома никеля, индуцированным его принудительной аксиальной координацией с образованием координационного полимера на границе раздела воздух/вода.

Ключевые слова: монослои Ленгмюра, спин-кроссовер, порфирины, фталоцианины, переходные металлы, аксиальная координация, электронные спектры поглощения, координационные полимеры.

EFFECT OF AXIAL AND PERIFERAL SUBSTITUENT PROPERTIES ON STRUCTURE FORMATION IN MIXED MONOLAYERS OF NICKEL PORPHYRINATES AND RUTHENIUM PHTHALOCYANINATESMamonov M.D.¹, Arakcheev A.V.^{1,2}, Kroitor A.P.², Dmitrienko A.A.^{2,3}, Martynov A.G.², Selektor S.L.²¹Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russian Federation²A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of RAS, Moscow, Russian Federation³Department of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, Leninskie Gory, Moscow, Russia

In this work, structure formation in mixed monolayers of nickel porphyrinate and ruthenium phthalocyaninate derivatives with different peripheral substituents and coordinating axial ligands is demonstrated. Monolayer UV-Vis spectral changes are evidently related to the nickel atom spin-crossover induced by its forced axial coordination followed by the coordination polymer formation at the air/water interface.

Keywords: Langmuir monolayers, spin crossover, porphyrins, phthalocyanines, transition metals, axial coordination, UV-Vis absorption spectra, coordination polymers.

В настоящее время, координационные полимеры (КП), в силу специфики своего строения, представляют собой перспективный класс функциональных материалов для создания устройств молекулярной электроники и техники благодаря своим уникальным свойствам: окислительно-восстановительным, люминесцентным, нелинейно-оптическим, магнитным, сорбционным, каталитическим, ионообменным и т.д. [1]. Поэтому определение условий формирования координационных полимеров, а также изучение их свойств представляют собой важные задачи супрамолекулярной химии.

При синтезе КП важным основным фактором является дополнительная координация, которая сопровождается перестройкой полиэдра в комплексах, и, как следствие, изменением расщепления уровней энергии d-орбиталей. При аксиальной координации атома никеля в квадратном низкоспиновом комплексе, проявляющем диамагнитные свойства, образуется комплекс с октаэдрическим строением с парамагнитным атомом никеля в высокоспиновом состоянии [2]. Спин-кроссовер атома никеля,

индуцированный аксиальной координацией также должен приводить и к изменениям электронного строения порфиринового лиганда в комплексе, поэтому спин-кроссовер в таких системах, может быть зарегистрирован с помощью UV-Vis спектроскопии поглощения [2].

В предыдущих работах нашей лаборатории изучались смешанные ленгмюровские монослои производных порфирина никеля и фталоцианина рутения, содержащего два аксиальных лиганда — линкера, обеспечивающих связывание с атомом никеля [3]. При исследовании таких систем в UV-Vis спектрах поглощения монослоев наблюдались изменения, соответствующие предполагаемому переходу атома никеля в высокоспиновое состояние вследствие принудительной координации на границе раздела воздух/вода [3]. В смешанном ленгмюровском монослое NiTPP — (15-C-5)₄PcRu(Pyz)₂ (тетрафенилпорфириноват никеля и дипиразин-тетра-(15-краун-5)фталоцианинат рутения) наблюдался обратимый батохромный сдвиг положения пика полосы Core порфирина с 433 нм в 455 нм при сжатии до 33 мН/м (рис. 1 – (b)). Подобное

изменение полосы Соре может быть интерпретировано, как спин-кроссовер атома никеля в порфиринате.

В данной работе поставлена задача определения влияния свойств аксиальных и периферийных заместителей в исследуемых металлокомплексах на реализацию спин-кроссовера атома никеля и формирование КП в монослоях на поверхности раздела воздух/вода. Объектами исследования являются смешанные монослои Ленгмюра следующего состава: **I** NiTPP – (15-C-5)₄PcRu(Pyz)₂, **II** NiTPP – (15-C-5)₄PcRu(DABCO)₂, **III** NiFTPP – (15-C-5)₄PcRu(DABCO)₂

Монослои и плёнки Ленгмюра-Блоджетт (ПЛБ) исследуемых комплексов были получены с помощью установки ванны Ленгмюра Kibron Microtrough G2. Оптические свойства ультратонких плёнок на поверхности воды изучали с помощью

оптоволоконного спектрофотометра с рефлектометрическим зондом AvaSpec 2048, Avantes. Для изучения свойств смешанных монослоёв в ПЛБ монослой исследуемого комплекса были перенесены на твёрдые подложки (скорость переноса 1 мм/мин). Электронные спектры поглощения ПЛБ на кварцевых подложках записывали с помощью спектрофотометра Shimadzu UV 2450 PC

На изотерме сжатия-разжатия смешанного монослоя **I** NiTPP – (15-C-5)₄PcRu(Pyz)₂ наблюдается петля гистерезиса, свидетельствующая об обратимости процессов, происходящих в системе при латеральном сжатии (рис. 1 (a)). Полученные данные позволяют предположить частично-обратимое образование КП на границе раздела воздух/вода за счёт принудительной аксиальной координации, сопровождающейся спин-кроссовером атома никеля.

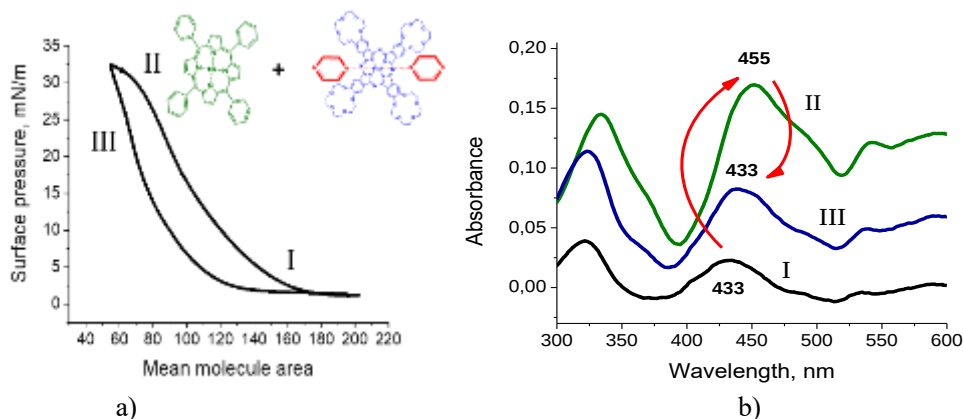


Рис. 1 а) гистерезис сжатия-разжатия смешанного монослоя **I** NiTPP – (15-C-5)₄PcRu(Pyz)₂, римскими цифрами обозначены области разных фаз на изотерме, соответствующие разным формам спектров поглощения, на врезке показаны структурные формулы компонентов монослоя; б) UV-Vis спектры поглощения монослоя NiTPP – (15-C-5)₄PcRu(Pyz)₂ для разных фазовых состояний плёнки.

Следующим этапом работы было выявление зависимости свойств образующегося КП от нуклеофильных свойств аксиального лиганда во фталоцианинате рутения. В качестве более нуклеофильного чем пиразин линкера был выбран 1,4-диазабицикло[2.2.2]октан (DABCO). На изотерме сжатия наблюдается плато, при прохождении которого происходит необратимый сдвиг полосы Соре на спектрах поглощения монослоя от 430 нм к 455 нм (рис. 2 (b)). При последующем разжатии монослоя наблюдается гораздо более выраженный гистерезис,

свидетельствующий о необратимых структурных изменениях в системе в процессе сжатия, что может быть связано с устойчивостью образовавшегося полимера (рис. 2 (a)). За счет более подвижной неподелённой электронной пары (НЭП) на атоме азота в DABCO по сравнению с пиразиновыми группами при сближении молекул на поверхности раздела происходит образование более прочных координационных связей DABCO и NiTPP, не разрывающихся при разжатии монослоя.

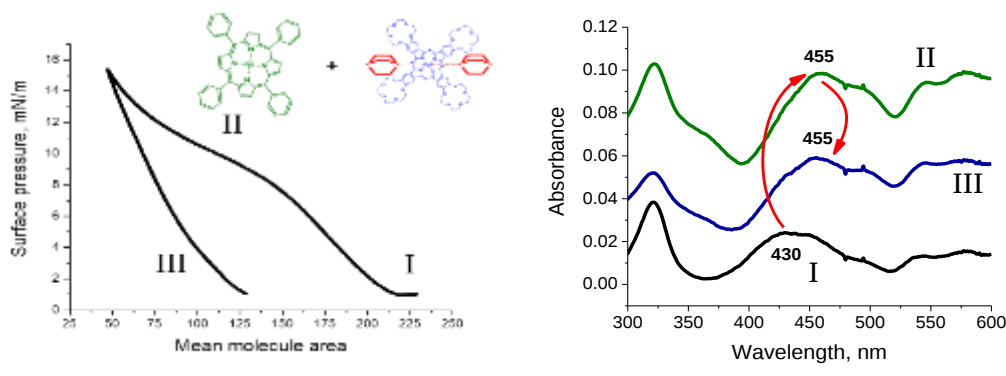


Рис. 2 а) гистерезис сжатия-разжатия смешанного монослоя **II** NiTPP – (15-C-5)₄PcRu(DABCO)₂, римскими цифрами обозначены области разных фаз на изотерме, соответствующие разным формам спектров поглощения, на врезке показаны структурные формулы компонентов монослоя; б) UV-Vis спектры поглощения монослоя NiTPP – (15-C-5)₄PcRu(DABCO)₂ для разных фазовых состояний плёнки.

Однако, даже при условии сохранения КП на границе раздела воздух/вода, неразрушающий перенос координационного полимера на поверхность твёрдой подложки методом плёнок Ленгмюра-Блоджетт (ПЛБ) оказался невозможен, полоса поглощения NiTPP в спектре ПЛБ смещалась обратно к положению 430 нм. По-видимому, механические деформации, происходящие при переносе монослоя, приводят к нарушению целостности координационных связей. Поэтому, с целью дальнейшего увеличения прочности координационной связи никель-DABCO было предложено введение акцепторных периферийных заместителей в NiTPP. В связи с этим, тетрафенилпорфирилат никеля был заменён на перфторированный тетрафенилпорфирилат никеля – NiFTPP. Предполагалось, что увеличение акцепторных свойств металлоцентра за счёт введения электроотрицательных атомов в периферию лиганда должно ещё больше стабилизировать координационную связь центрального атома с DABCO. Такая замена привела к гипсохромному смещению полосы Соре комплекса в монослое в положение около 404 нм, причём сжатие индивидуального монослоя не сопровождается спектральными изменениями.

Смешанные монослои **III** NiFTPP - (15-C-5)₄PcRu(DABCO)₂ изучались при двух соотношениях компонентов: 1-1 и 1-2. Уже в процессе формирования монослоя в эквимольном соотношении компонентов на UV-Vis спектрах наблюдалось расщепление пика полосы Соре с появлением длинноволновой компоненты около 430 нм, которая предположительно соответствует порфирилату никеля с металлоцентром в высокоспиновом состоянии. Однако, при этом в спектрах поглощения монослоя интенсивность коротковолновой компоненты 404 нм, характерной для исходного вещества, значительно превышала длинноволновую компоненту 430 нм. Стоит подчеркнуть, что в данном случае спектральный переход частично наблюдается сразу после формирования монослоя на поверхности воды, а также тот факт, что при латеральном сжатии изменяется только общая интенсивность полос в спектре поглощения, но не их относительные интенсивности. По-видимому, в случае эквимольной смеси компонентов, процесс координации порфирилат никеля происходит не полностью и на него не влияет степень латерального сжатия. В связи с этим можно предположить присутствие в системе побочного процесса, мешающего координации. Процессом, который частично блокирует образование КП, может являться агрегация перфторированного порфирилат никеля.

В связи с этим, было предложено создать избыток координирующих лигандов в смешанном монослое **III** NiFTPP - (15-C-5)₄PcRu(DABCO)₂ с соотношением компонентов 1:2. В спектре поглощения монослоя сразу же после его формирования наблюдалось аналогичное расщепление полосы Соре с практически полным

исчезновением коротковолновой компоненты 404 нм (рис. 3 – 2). Таким образом при создании избытка координирующего лиганда в этой системе наблюдается количественное связывание порфирилат никеля. Дополнительным доказательством увеличения прочности координационных связей является возможность переноса образовавшегося КП на твёрдые подложки методом Ленгмюра-Блоджетт (рис. 3 – 3).

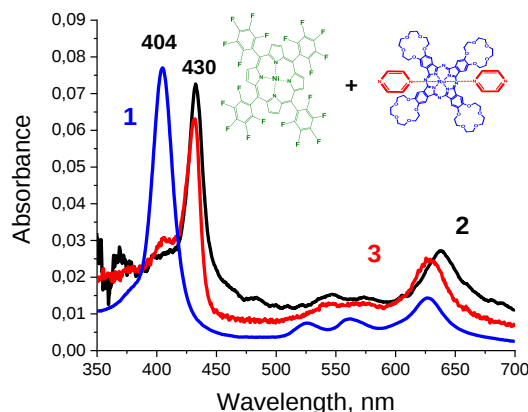


Рис. 3 Спектр поглощения раствора в CHCl_3 смеси NiFTPP – (15-C-5)₄PcRu(DABCO)₂ с соотношением компонентов 1:2 – 1, спектр поглощения смешанного монослоя **III** NiFTPP – (15-C-5)₄PcRu(DABCO)₂ при 10 мН/м – 2, спектр ПЛБ NiFTPP – (15-C-5)₄PcRu(DABCO)₂, сформированной при 10 мН/м на кварцевой подложке – 3, на врезке показаны структурные формулы компонентов монослоя.

Полученные результаты дают основания полагать, что в смешанных монослоях порфирилат никеля и фталоцианината рутения с аксиальными координирующими лигандами увеличение донорной способности линкеров и акцепторной способности периферийных заместителей порфирилат никеля приводит к образованию более устойчивых координационных полимеров на границе раздела воздух/вода.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФН, грант № 23-73-00037

Литература

1. Kitagawa S., Kitaura R., Noro S. Functional porous coordination polymers // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2004. – V. 43. – №. 18. – P. 2334-2375.
2. Thies S. et al. Coordination-induced spin crossover (CISCO) through axial bonding of substituted pyridines to nickel-porphyrins: σ -donor versus π -acceptor effects // *Chemistry—A European Journal*. – 2010. – V. 16. – №. 33. – P. 10074-10083.
3. Shokurov A. V. et al. Spin crossover in nickel (II) tetraphenylporphyrinate via forced axial coordination at the air/water interface // *Molecules*. – 2021. – V. 26. – №. 14. – P. 4155.

УДК 544

Мрачковская Д.А., Курьяков В.Н., Киенская К.И., Гудкова Е.Г.

Оценка концентрации примесей наноразмерных частиц, неконтролируемо вносимых в процессе приготовления образцовМрачковская Дана Андреевна – студент; danamrachkovskaya@yandex.ru

Курьяков Владимир Николаевич – к.ф.-м.н., ведущий научный сотрудник;

ФГБУН «Институт проблем нефти и газа Российской академии наук»,

Россия, Москва, 119333, ул. Губкина, дом 3.

Киенская Карина Игоревна – доцент, к.х.н., доцент кафедры;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Гудкова Елизавета Геннадьевна – студент.

В статье рассмотрена важность контроля чистоты воды, используемой в научных исследованиях, особенно в областях, требующих высокой точности и надежности данных. Имеющиеся в настоящий момент средства контроля за наноразмерными примесями с низкой концентрацией недостаточно развиты. Для контроля содержания наноразмерных примесей предлагается метод ультрамикроскопии. Рассмотрено влияние ультразвукового диспергирования и фильтрации через шприцевые фильтры на содержание наноразмерных примесей. Также подчеркивается необходимость регулярного мониторинга и анализа воды на наличие примесей для предотвращения потенциальных источников загрязнения.

Ключевые слова: пробоподготовка, коллоидные частицы, ультразвуковое диспергирование, фильтрация, кавитация, ультрамикроскопия.

ESTIMATION OF THE CONCENTRATION OF IMPURITIES OF NANO-SIZED PARTICLES INTRODUCED UNCONTROLLED DURING THE PROCESS OF SAMPLE PREPARATIONMrachkovskaya D.A.¹, Kuryakov V.N.², Kienskaya K.I.¹, Gudkova E.G.¹¹ D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation² Institute of Oil and Gas Problems of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

The article discusses the importance of monitoring the purity of water used in scientific research, especially in areas requiring high accuracy and reliability of data. Currently available controls for low concentration nano-sized impurities are underdeveloped. To control the content of nano-sized impurities, an ultramicroscopy method is proposed. The influence of ultrasonic dispersion and filtration through syringe filters on the content of nano-sized impurities is considered. It also emphasizes the need to regularly monitor and test water for contaminants to prevent potential sources of contamination.

Key words: sample preparation, colloidal particles, ultrasonic dispersion, filtration, cavitation, ultramicroscopy.

Введение

Контроль чистоты воды является критически важным аспектом при приготовлении образцов для научных исследований, особенно в областях, требующих высокой точности и надежности данных. Вода, используемая в лабораторных условиях, может содержать наноразмерные примеси, частицы и пылинки, которые способны значительно исказить результаты экспериментов. Наноразмерные примеси могут влиять на физико-химические свойства образцов, такие как проводимость, pH, а также вступать в химические реакции, приводя к образованию нежелательных побочных продуктов. Это особенно актуально для исследований в таких областях, как биология, химия, материалы и нанотехнологии, где чистота воды может определять точность и воспроизводимость результатов.

Контроль содержания наноразмерных примесей требует применения современных методов фильтрации и аналитических технологий, таких как ультрафильтрация, использование обратного осмоса и атомно-абсорбционная спектроскопия. Эти методы позволяют эффективно удалять даже мельчайшие загрязнения, обеспечивая высокий уровень чистоты

воды. Более того, регулярный мониторинг и анализ воды на наличие примесей способствует выявлению и предотвращению потенциальных источников загрязнения, что особенно важно в лабораториях с высоким уровнем стандартизации.

Пылинки и микрочастицы, присутствующие в воде, могут выступать в роли нуклеационных центров, инициируя нежелательные химические реакции и процессы кристаллизации. Это особенно важно в исследовательских проектах, где критична точность измерений на нанометровом уровне. Пренебрежение контролем чистоты воды может привести к значительным погрешностям в данных и, как следствие, к неверным научным выводам.

Таким образом, контроль чистоты воды и содержания в ней наноразмерных примесей, частиц и пылинок является неотъемлемой частью подготовки образцов для научных исследований, обеспечивающей надежность и воспроизводимость получаемых данных. При этом методики контроля за содержанием наноразмерных примесей с низкой концентрацией недостаточно хорошо развиты и актуальной является задача разработки такого рода методик и оборудования.

Материалы и методы

Измерения концентрации наноразмерных механических примесей в воде проводили на приборе NPcounter (ООО НП ВИЖН, Россия) [1]. Данный прибор позволяет детектировать металлические

частицы размером до 10 нм, латексные частицы и частицы SiO₂ размером (диаметр) до 90 нм. Характерный вид поля зрения ультрамикроскопа представлен на рисунке 1.



Рис. 1 - Характерный вид поля зрения ультрамикроскопа. Наночастиц SiO₂ ($R=55$ нм) в воде. Каждая светящаяся точка на рисунке – рассеяние от отдельной наночастицы.

Для проведения исследований использовали медицинскую воду для инъекций SOLOPHARM (Россия). Данная вода по паспорту соответствует первому типу воды по чистоте. В поле зрения ультрамикроскопа в такой воде не наблюдается частиц, что говорит о том, что концентрация наноразмерных механических примесей в данной воде не превышает 106 частиц на мл.

Ультразвуковое (УЗ) диспергирование образцов чистой воды объемом 10 мл в стеклянной виае проводили при помощи диспергатора УЗДН-А (Россия, 300 Вт, 22 кГц) с погружным титановым активатором.

Для исследований неконтролируемого загрязнения воды при фильтровании использовали шприцевые фильтры CHROMAFIL Xtra PET (Macherey-Nagel GmbH & Co. Germany) с размером пор 0,45 мкм и 0,20 мкм. 5 мл воды несколько раз профильтровали через шприцевые фильтры, измеряя концентрацию наночастиц в воде каждый раз после фильтрования.

Результаты и обсуждение

На рисунке 2а представлены результаты измерений концентрации наночастиц в воде при многократном УЗ диспергировании. Длительность каждого диспергирования – 30 секунд. Хорошо видно, что каждая итерация диспергирования приводит к росту числа наночастиц в воде. Зависимость концентрации от числа итераций диспергирования линейно возрастает – процесс УЗ диспергирования привносит частицы в образец. Вследствие эффекта кавитации от титанового активатора самого диспергатора и от стенок виалы отрываются частицы и диспергируются в воде. Схожие результаты были получены ранее при исследованиях влияния УЗ диспергирования на чистую воду методом динамического рассеяния света

[2], где было показано, что образующиеся в воде в результате УЗ диспергирования частицы имеют средний размер (радиус) около 100 нм.

УЗ диспергирование используют для гомогенизации образцов, при этом не контролируют число привносимых в образец наночастиц. При небольших временах обработки и невысоких мощностях диспергатора число частиц, привнесенных в образец, незначительно. Однако при длительной обработке УЗ высокой мощности число частиц может быть существенным, и они могут оказать влияние на свойства обрабатываемых УЗ образцов. Например, приводить к формированию эмульсии Пикеринга [3]. Важно учитывать такого рода влияние на образец в процессе пробоподготовки, как УЗ диспергирование.

На рис. 2б представлены результаты измерений концентрации наночастиц в воде при многократном фильтровании воды через шприцевой фильтр. Из рис. 2б видно, что процесс фильтрования воды через шприцевой фильтр с диаметром пор 0,45 мкм при первых трех итерациях приводит к линейному росту числа наночастиц в воде и увеличение концентрации частиц, приблизительно, на порядок. При дальнейших итерациях фильтрования того же образца воды число частиц значительно не меняется. Можно предположить, что при первых циклах фильтрования из фильтра постепенно вымываются частицы, имеющиеся там изначально. Поскольку число частиц в образце воды при последующих итерациях фильтрования не меняется, можно предположить, что размер этих частиц менее размера пор фильтра, т.е. менее 450 нм. Для фильтра 0,20 мкм получены схожие результаты, но рост концентрации происходит лишь на полпорядка, а не на порядок, как для фильтра 0,45 мкм.

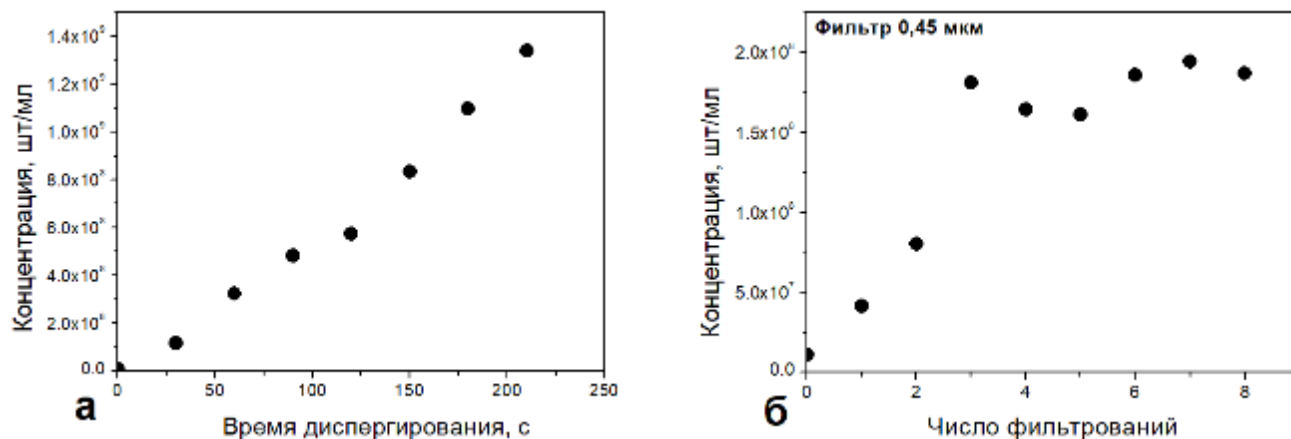


Рис. 2 - Зависимость концентрации наноразмерных частиц в воде. А – при многократном ультразвуковом диспергировании. Б – при нескольких циклах фильтрования через шприцевой фильтр.

Заключение

Показано, что при использовании УЗ диспергирования и фильтрования образцов в процессе пробоподготовки в образцы неконтролируемо попадают наноразмерные частицы. Сделана оценка концентрации такого рода частиц.

Применение метода ультрамикроскопии позволяет в лабораторных условиях улучшить контроль чистоты жидких сред при приготовлении образцов.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИПНГ РАН (тема №122022800364-6)

Список литературы

1. Измеритель концентрации наночастиц в жидких средах [Электронный ресурс] // Описание метода ультрамикроскопии - URL: <http://npcounter.ru/> (дата обращения: 01.05.2024).
2. D.D. Ivanova, M. V Gorbachevskii, A.A. Novikov, V.N. Kuryakov, The formation of nanoparticles in the process of ultrasonication of the pure water, IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. 921 (2020) 012010. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/921/1/012010>.
3. F.B. de Carvalho-Guimarães, K.L. Correa, T.P. de Souza, J.R. Rodríguez Amado, R.M. Ribeiro-Costa, J.O.C. Silva-Júnior, A Review of Pickering Emulsions: Perspectives and Applications, Pharmaceuticals. 15 (2022) 1413. <https://doi.org/10.3390/ph15111413>.

УДК 544.33

Одинаев У.Н., Артемкина Ю.М., Дзюба В.Ю., Артемкина И.М., Щербаков В.В.

Влияние растворителя на энергию активации удельной электропроводности растворов ионных жидкостей в ацетонитриле, диметилформамиде и диметилсульфоксиде**Одинаев Умарходжа Нозимходжаевич**, аспирант факультета естественных наук, e-mail: u99odinaev@gmail.com.**Артемкина Юлия Михайловна**, кандидат химических наук, доцент кафедры общей и неорганической химии, e-mail: artemkina.iu.m@muctr.ru**Дзюба Владимир Юрьевич**, студент магистратуры факультета естественных наук, e-mail: vdzuba809@mail.ru**Артемкина Ирина Михайловна**, кандидат химических наук, доцент кафедры общей и неорганической химии, e-mail: artemkina.i.m@muctr.ru.**Щербаков Владимир Васильевич**, доктор химических наук, профессор кафедры общей и неорганической химии, e-mail: shcherbakov.v.v@muctr.ru.*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия.**Проанализирована температурная и концентрационная зависимости энергии активации E_k удельной электропроводности растворов бис(трифторметилсульфонил)имида бутилтриметиламмония и тетрафторбората 1-бутил-4-метилпиридиния в ацетонитриле, диметилформамиде и диметилсульфоксиде. Установлено, что уменьшение E_k растворов происходит прямо пропорционально обратному квадрату абсолютной температуры. При уменьшении концентрации величина E_k стремится к некоторому пределу E_k^0 , который представляет собой вклад растворителя в E_k раствора и определяется температурной зависимостью его диэлектрических свойств.***Ключевые слова:** энергия активации, удельная электропроводность, растворы, бис(трифторметилсульфонил)имид бутилтриметиламмония, тетрафторборат 1-бутил-4-метилпиридиния, ацетонитрил, диметилформамид, диметилсульфоксид.**INFLUENCE OF SOLVENT ON THE ACTIVATION ENERGY OF SPECIFIC CONDUCTIVITY OF SOLUTIONS OF IONIC LIQUIDS IN ACETONITRILE, DIMETHYLFORMAMIDE AND DIMETHYL SULPHOXIDE**

Odinaev U.N., Artemkina Yu.M., Dzuba V.Yu., Artemkina I.M., Shcherbakov V.V.

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

*The temperature and concentration dependences of the activation energy E_k of the specific electrical conductivity of solutions of butyltrimethylammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide and 1-butyl-4-methylpyridinium tetrafluoroborate in acetonitrile, dimethylformamide and dimethyl sulfoxide were analyzed. It has been established that the decrease in E_k of solutions occurs in direct proportion to the inverse square of the absolute temperature. As the concentration decreases, the value of E_k tends to a certain limit E_k^0 , which represents the contribution of the solvent to the E_k of the solution and is determined by the temperature dependence of its dielectric properties.***Key words:** activation energy, specific electrical conductivity, solutions, butyltrimethylammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, 1-butyl-4-methylpyridinium tetrafluoroborate, acetonitrile, dimethylformamide, dimethyl sulfoxide.

Введение. Для практического применения ионных жидкостей (ИЖ) и их растворов в различных электрохимических устройствах нужны сведения об их удельной электропроводности (ЭП) и её температурной зависимости. Температурная зависимость удельной ЭП κ определяется её относительным температурным коэффициентом β_k , который связан с энергией активации ЭП E_k соотношением [1]:

$$E_k = RT^2\beta_k. \quad (1)$$

Энергия активации удельной ЭП может быть определена на основе результатов измерений удельной ЭП при трех температурах с шагом 5 – 10 градусов [1]:

$$E_{k,(T_2)} = \frac{RT_2^2}{T_3 - T_1} \frac{\kappa_3 - \kappa_1}{\kappa_2}. \quad (2)$$

В уравнении (2) κ_1 , κ_2 и κ_3 – величины удельной ЭП при температурах T_1 , T_2 и T_3 . Погрешность расчета энергии активации зависит от величины разности температур $\Delta T = T_3 - T_1$. Если относительная ошибка δ_k определения удельной ЭП равна 0,5 %, то при шаге температур 10 градусов ($\Delta T = 20$ градусов) $\delta(E_k)$ составляет 4 – 6 %. При шаге температур 5 градусов ($\Delta T = 10$ градусов) величина $\delta(E_k)$ увеличивается практически в два раза за счет возрастания погрешности разности $\kappa_3 - \kappa_1$.

Проведенные в работе [1] исследования температурной зависимости удельной ЭП водных растворов электролитов показали, что при данной температуре наибольшая энергия активации имеет

место для растворов неорганических солей, а наименьшая – для растворов неорганических кислот. Энергия активации ЭП растворов неорганических оснований занимает промежуточное положение между E_k неорганических солей и неорганических кислот [1]. При комнатной температуре E_k разбавленных растворов неорганических солей составляет 13-15, неорганических оснований – 8-10, а неорганических кислот – 5-6 кДж/моль [1]. При этом, при повышении концентрации наблюдается тенденция увеличения энергии активации, а при повышении температуры – снижение.

Энергия активации ЭП разбавленных водных растворов ИЖ совпадает с величиной E_k водных растворов неорганических солей [2]. При этом, величина E_k водных растворов совпадает со значением энергии активации предельной высокочастотной ЭП $E_{k\infty}$ воды, которая определяется уравнением [3]:

$$\kappa_{\infty} = \frac{\varepsilon \varepsilon_0}{\tau} \quad (3)$$

В уравнении (3) ε – относительная диэлектрическая проницаемость (ДП) растворителя, ε_0 – абсолютная ДП вакуума ($\varepsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}$ Ф/м), τ – время дипольной диэлектрической релаксации растворителя.

Представляет научный и практический интерес установить величину E_k неводных растворов ИЖ в неводных растворителях, выяснить природу этой величины и определить её температурную и

концентрационную зависимости. Рассмотрению этих вопросов и посвящена данная работа.

Экспериментальная часть. В настоящей работе исследована температурная и концентрационная зависимость растворов бис(трифторметилсульфонил)имида бутилтриметиламмония (ИЖ-1) и тетрафторбората 1-бутил-4-метилпиридиния (ИЖ-2) в ацетонитриле (АН), диметилформамиде (ДМФА) и диметилсульфоксиде (ДМСО). Методика приготовления растворов и проведения измерений описана в работе [4].

В результате проведенных исследований установлено, что при данной температуре и при одинаковой концентрации ИЖ максимальная энергия активации удельной ЭП имеет место в диметилсульфоксидных растворах, и минимальная – в ацетонитрильных. E_k растворах исследуемых ИЖ в ДМФА занимает промежуточное положение между энергией активации ЭП растворов ИЖ в АН и в ДМСО. При этом при повышении температуры во всех растворах наблюдается монотонное снижение величины энергии активации, рис. 1.

Повышение концентрации приводит к возрастанию энергии активации удельной ЭП, рис. 2. При этом, до концентраций 1,5 – 2,0 моль/л происходит не существенное (не более, чем в 1,3 – 1,5 раза) увеличение величины E_k . При концентрациях, превышающих 2,0 моль/л происходит резкий подъем энергии активации, которая для чистой ИЖ в 3 – 4 раза больше, чем для разбавленных растворов ИЖ.

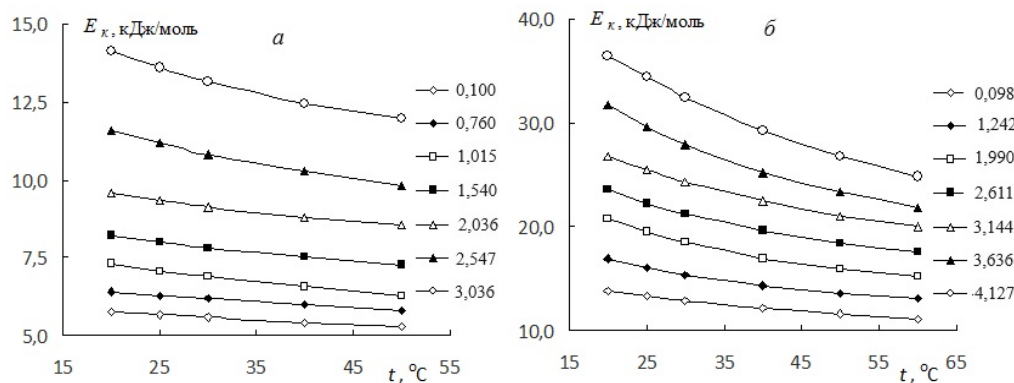


Рис. 1. Зависимость энергии активации удельной ЭП растворов ИЖ-2 в ацетонитриле и в диметилсульфоксиде (б) от температуры; концентрации (моль/л) указаны на графиках

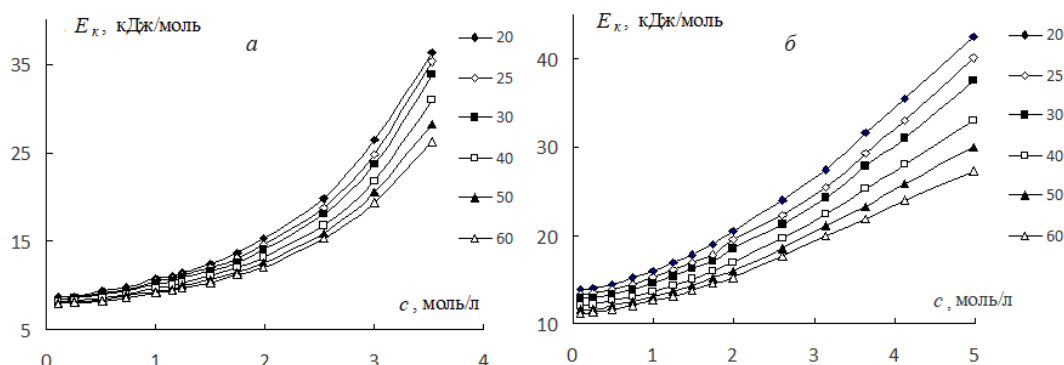


Рис. 2. Зависимость энергии активации удельной ЭП растворов ИЖ-1 в диметилформамиде (а) и ИЖ-2 в диметилсульфоксиде (б) от концентрации

При концентрации стремящейся к нулю кривые E_k – с отсекают на оси ординат некоторое значение энергии активации, которое является вкладом растворителя E_k^0 в энергию активации удельной ЭП. В ацетонитрильных растворов E_k^0 составляет 5-6, в ДМФА – 8-10, а в ДМСО – 13-16 кДж/моль. Полученные величины E_k^0 совпадают с опубликованными в литературе и приведенными в работе [4] значениями E_k^0 (5,5-5,9; 9,1-10,3 и 13,8 кДж/моль соответственно для растворов в АН, ДМФА и ДМСО). Рассматриваемые величины E_k^0 полярных растворителей определяются температурной зависимостью диэлектрических свойств растворителя [4], в частности, определяемой выражением (3) зависимостью от температуры отношения абсолютной ДП $\epsilon\epsilon_0$, к времени дипольной релаксации τ .

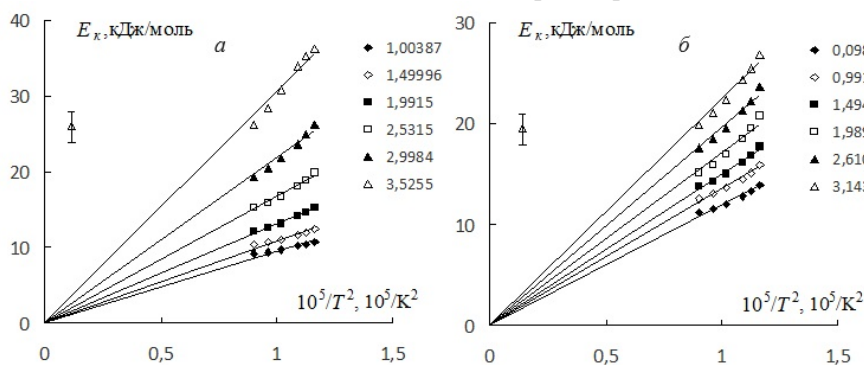


Рис. 3. Зависимость энергии активации удельной ЭП растворов ИЖ-1 в диметилформамиде (а) и ИЖ-2 в диметилсульфоксиде (б) от квадрата обратной температуры

Уменьшение при повышении температуры энергии активации транспортных свойств растворов происходит в результате усиления теплового движения молекул [5], а также в результате разрушения при нагревании структуры раствора.

Заключение. В результате проведенных исследований установлено, что энергия активации E_k исследованных растворов ионных жидкостей в АН, ДМФА и ДМСО уменьшается с ростом температуры и повышается при возрастании концентрации ИЖ. Уменьшение E_k с ростом температуры происходит пропорционально квадрату обратной абсолютной температуры и происходит в результате усиления теплового движения молекул [5]. При уменьшении концентрации величина E_k стремится к некоторому пределу E_k^0 , который представляет собой вклад растворителя в энергию активации ЭП и определяется температурной зависимостью его диэлектрических свойств. Величина E_k^0 , минимальна (5-6 кДж/моль) в ацетонитрильных растворах и максимальна (13-16 кДж/моль) в диметилсульфоксидных.

Работа выполнена в рамках программы "Приоритет-2030" РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Список литературы

1. Artemkina Yu.M., Shcherbakov V.V., Akimova I.A. The Temperature Dependence of the Electrical Conductivity Activation Energy of the of Aqueous

Electrolyte Solutions. //Materials Science Forum. 2021. Vol. 1031. P. 228-233. DOI:10.4028/www.scientific.net/MSF.1031.228.

$$E_A = \frac{B_L}{T^2}. \quad (4)$$

На рис. 3 приведены зависимости энергии активации E_k ИЖ-1 в ДМФА и ИЖ-2 в ДМСО от $1/T^2$. Мы видим, что в пределах погрешности измерений удельной ЭП к (0,5 %) и связанной с этой погрешностью точности расчета энергии активации E_k зависимости $E_k=f(1/T^2)$ проходят через начало координат. Аналогичный вид имеют эти зависимости и для растворов ИЖ-2 в АН и ДМФА.

2. Artemkina Ю.М., Карпунчикова И.А., Плешкова Н.В., Щербаков В.В. Электропроводность концентрированных растворов 1-бутил-3-метилпиридиний бис{(трифторметил)сульфонил}имида в ацетонитриле, диметилсульфоксиде и диметилформамиде. Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки, 2023, № 5 (110), с. 90–121. DOI: <https://doi.org/10.18698/1812-3368-2023-5-90-121>.

3. Щербаков В.В., Ермаков В.И., Artemkina Ю.М. Диэлектрические характеристики воды и электропроводность водных растворов электролитов //Электрохимия. 2017. Т. 53, № 12. С. 1554 – 1561. DOI: 10.7868/S0424857017120015.

4. Pleshkova N.V., Karpunichkina I.A., Artemkina Yu.M., Shcherbakov V.V. Activation energy of electrical conductivity for 1-butyl-3-methylimidazolium bis{(trifluoromethyl)sulfonyl}amide and 1-butyl-3-methylpyridinium bis{(trifluoromethyl)sulfonyl}amide and their solutions in acetonitrile, dimethyl sulfoxide, and dimethylformamide. ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]. 2023. V. 66. N 12. P. 82-90. DOI: 10.6060/ivkkt.20236612.6830.

5. Litovitz T.A. Temperature dependence of the viscosity of associated liquids. J. Chem. Phys. 1952, 20, pp. 1088-1089. <https://doi.org/10.1063/1.1700671>.

УДК 544.33

Павлова С.В., Артемкина Ю.М., Одинаев У.Н., Свириденкова Н.В., Щербаков В.В.

Теплоты сгорания растворов тетрафторбората 1-бутил-4-метилпиридиния в ацетонитриле и диметилсульфоксиде**Павлова Софья Владимировна**, студент магистратуры факультета естественных наук, e-mail: sofya-pavlova@bk.ru.**Артемкина Юлия Михайловна**, кандидат химических наук, доцент кафедры общей и неорганической химии, e-mail: artemkina.iu.m@muctr.ru.**Одинаев Умарходжа Нозимходжаевич**, аспирант факультета естественных наук, e-mail: u99odinaev@gmail.com.**Свириденкова Наталья Васильевна**, кандидат химических наук, зав. кафедрой общей и неорганической химии, декан факультета естественных наук, e-mail: sviridenkova.n.v@muctr.ru.**Щербаков Владимир Васильевич**, доктор химических наук, профессор кафедры общей и неорганической химии, e-mail: shcherbakov.v.v@muctr.ru.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия.

*С использованием изопериболического калориметра ИКА С 6000 определена теплота сгорания растворов тетрафторбората 1-бутил-4-метилпиридиния в ацетонитриле и диметилсульфоксиде. Рассчитаны отклонения теплот сгорания от их аддитивных значений δ и проанализированы величины этих отклонений от концентрации раствора. Установлено, что экстремумы на зависимостях δ от концентрации совпадают с концентрационным максимумом удельной электропроводности исследованных растворов.***Ключевые слова:** теплоты сгорания, тетрафторборат 1-бутил-4-метилпиридиния, ацетонитрил, диметилсульфоксид.**HEAT OF COMBUSTION OF SOLUTIONS OF 1-BUTYL-4-METHYLPYRIDINIUM TETRAFLUOROBORATE IN ACETONITRILE AND DIMETHYLSULPHOXIDE**

Pavlova S.V., Artemkina Yu.M., Odinaev U.N., Sviridenkova N.V., Shcherbakov V.V.

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

*Using an IKA C 6000 isoperibol calorimeter, the heat of combustion of solutions of 1-butyl-4-methylpyridinium tetrafluoroborate in acetonitrile and dimethyl sulfoxide was determined. The deviations of the heats of combustion from their additive values δ are calculated and the magnitudes of these deviations from the concentration of the solution are analyzed. It was established that the extrema in the dependences of δ on concentration coincide with the concentration maximum of the specific electrical conductivity of the studied solutions.***Key words:** heats of combustion, 1-butyl-4-methylpyridinium tetrafluoroborate, acetonitrile, dimethyl sulfoxide.

Введение. Ионные жидкости характеризуются высокой термической стабильностью, широким электрохимическим окном и широким диапазоном температур жидкого состояния. Кроме того, ИЖ обладают рядом уникальных свойств, таких как не летучесть, не горючесть, не токсичность, не взрывоопасность. Высокая вязкость и связанное с этим недостаточно высокое значение удельной электропроводности ИЖ затрудняют их практическое применение. Поэтому для практики перспективными являются растворы ИЖ в полярных растворителях, вязкость которых существенно ниже, а удельная ЭП – выше, чем в чистых ИЖ.

Несмотря на значительное число работ, посвященных исследованию взаимодействий растворенное вещество-растворитель природа межмолекулярных и ион-молекулярных процессов в растворах ИЖ в полярных растворителях и их структура окончательно не выяснена. При повышении концентрации ИЖ в полярном растворителе, например, удельная электропроводность проходит через максимум: в разбавленных растворах эта ЭП возрастает, а в концентрированных (при $c > 1,5 - 2,5$ моль/л) уменьшается с ростом содержания ИЖ [1].

В настоящей работе для изучения взаимодействия ИЖ с растворителем использована калориметрия сгорания. Путем экспериментального определения теплот сгорания $Q_{\text{эсп}}$ и их сравнения с теоретически рассчитанными по правилу аддитивности величинами $Q_{\text{адд}}$ предпринята попытка выявить характер взаимодействия ИЖ с растворителем на примере растворов тетрафторбората 1-бутил-4-метилпиридиния ($[\text{BMPy}][\text{BF}_4]$) в ацетонитриле и в диметилсульфоксиде.

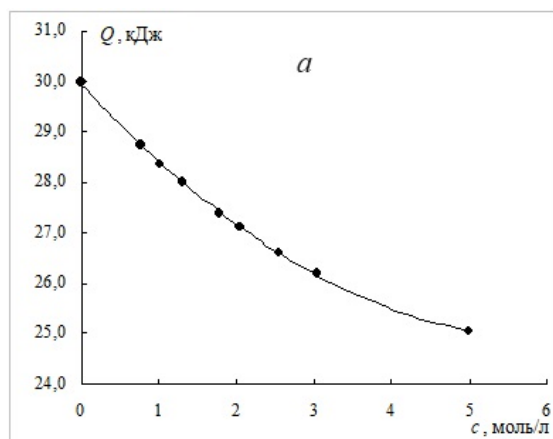
Ограниченная горючесть ИЖ была впервые отмечена в работе Веревкина с сотр. [2]. Первый опыт горения ИЖ в этой работе показал, что образец, помещенный в платиновый тигель, прогорел с явными следами копоти. Поэтому для повышения эффективности сгорания ИЖ в качестве контейнера для жидких проб ИЖ в работе [2] использовали полиэтиленовые колбы (Fa. NeoLab, Гейдельберг, Германия) объемом 1 см³. Полнота сгорания образца ИЖ обеспечивалась в работе [2] только помещением ИЖ в полиэтиленовую ампулу. Такая комбинация дала возможность поддерживать в процессе эксперимента более высокую температуру, что приводит к полному сгоранию ИЖ. Этот подход к проведению термохимического эксперимента с

использованием полиэтиленовых ампул для повышения температуры в процессе сжигания ИЖ [2] использовался и в данной работе.

Экспериментальная часть. В настоящей работе проведены термохимические эксперименты по сжиганию тетрафторбората 1-бутил-4-метилпиридиния ($[\text{BMPy}][\text{BF}_4]$) в ацетонитриле (АН) и в диметилсульфоксиде (ДМСО). Сжигание раствора происходило в полиэтиленовых ампулах с использованием калориметра ИКА С 6000 при температуре 25°C и давлении кислорода 30 бар. Калориметр был откалиброван с использованием бензойной кислоты (Германия NBS-Standard Sample 39J). Тепловое значение калориметра составляло 8015 Дж/К. Методика проведения калориметрического эксперимента описана в работе [3].

Перед приготовлением растворов ионная жидкость девять часов подвергалась сушке в вакуумном сушильном шкафу при температуре 60°C. Содержание воды в растворах и растворителях определялось титрованием по Фишеру и не превышало 0,5 %.

Для определения характера взаимодействия ИЖ и растворителя, необходимо знать значения теплот сгорания полиэтиленовых ампул, чистой ИЖ и чистых растворителей, а также растворов $[\text{BMPy}][\text{BF}_4]$ в ДМСО и АН. Во всех экспериментах была установлена линейная (проходящая через начало координат) зависимость теплоты сгорания Q



веществ от массы m . Для девяти образцов полиэтиленовых ампул эта зависимость имеет вид:

$$Q = (46,293 \pm 93) \cdot m, \text{ кДж.} \quad (1)$$

Для чистой ИЖ было проведено десять экспериментов, а для растворителей и растворов были проведены по три эксперимента для становления зависимости Q от m , и получены следующие уравнения:

$$[\text{BMPy}][\text{BF}_4]: Q = (25,041 \pm 40) \cdot m, \text{ кДж.} \quad (2)$$

$$\text{ДМСО}: Q = (25,694 \pm 44) \cdot m, \text{ кДж.} \quad (3)$$

$$\text{АН}: Q = (29,984 \pm 33) \cdot m, \text{ кДж.} \quad (4)$$

Погрешность расчета величин Q по формулам (1 – 4) не превышала 0,2 %.

Полученные из уравнений (1 – 4) величины Q использовались при определении аддитивных теплот сгорания $Q_{\text{адд}}$, которые рассчитывались на основании величин для растворителей ($m_{\text{р-ля}}$ и $Q_{\text{р-ля}}$) и ИЖ:

$$Q_{\text{адд}} = m_{\text{р-ля}} \cdot Q_{\text{р-ля}} + m_{\text{ИЖ}} \cdot Q_{\text{ИЖ}}. \quad (5)$$

На основании полученных экспериментально величин $Q_{\text{эсп}}$ и их аддитивных значений $Q_{\text{адд}}$ были рассчитаны относительные отклонения теплот сгорания от их аддитивных значений:

$$\delta, \% = 100(Q_{\text{адд}} - Q_{\text{эсп}}) / Q_{\text{адд}}. \quad (6)$$

Зависимости теплот сгорания растворов ИЖ от концентрации приведены на рис. 1а и рис. 2а. Приведенные на этих рисунках кривые отличаются своей формой. В случае растворов ИЖ в АН мы получили вогнутую кривую (рис. 1а), в ДМСО – выпуклую (рис. 2а).

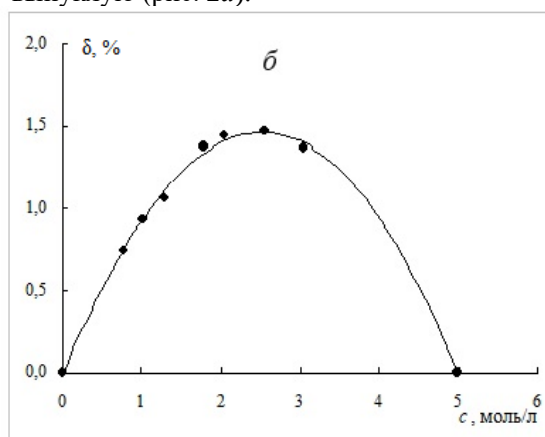


Рис. 1. Зависимость теплоты сгорания растворов $[\text{BMPy}][\text{BF}_4]$ (а) и относительного отклонения δ теплоты сгорания от аддитивности (б) в ацетонитриле от концентрации ИЖ

В результате различной формы кривых (рис. 1а и рис. 2а) получены отличающиеся друг от друга кривые относительного отклонения δ теплоты сгорания от аддитивности: с положительным отклонением для растворов $[\text{BMPy}][\text{BF}_4]$ в ацетонитриле (рис. 1б) и с отрицательным – в ДМСО (рис. 2б).

Различный знак величин δ свидетельствуют, по-видимому, о различном характере взаимодействия ИЖ с растворителем. В ацетонитрильных растворах $Q_{\text{адд}} > Q_{\text{эсп}}$. При сгорании раствора выделяется меньше теплоты чем дает расчетное значение ($Q_{\text{адд}}$) для сгорания таких же навесок чистых компонентов.

Разница ($Q_{\text{адд}} - Q_{\text{эсп}}$) может быть отнесена к энергии взаимодействия ИЖ-АН.

В диметилсульфоксидных растворах $Q_{\text{адд}} < Q_{\text{эсп}}$. При сгорании раствора выделяется больше теплоты чем дает расчетное значение ($Q_{\text{адд}}$) для сгорания таких же навесок чистых компонентов. Энергия взаимодействия в этой системе, по-видимому, меняет свой знак по сравнению с растворами ИЖ в АН. Такой вывод нужно делать с осторожностью, поскольку величины δ в системе $[\text{BMPy}][\text{BF}_4]$ – ДМСО в пять раз меньше, чем в смеси $[\text{BMPy}][\text{BF}_4]$ – АН. Существенное (в пять раз) отличие величин δ связано с близостью величин Q сгорания $[\text{BMPy}][\text{BF}_4]$ и ДМСО (25,041 и 25,694 кДж/г), уравнения (2) и (3). В

результате ошибка расчета δ по уравнению (6) может существенно увеличиться для растворов ИЖ в ДМСО за счет уменьшения разности $Q_{\text{адл}} - Q_{\text{эсп}}$.

Несмотря на возможные погрешности определения относительных отклонений δ все-таки

экстремумы на кривых рис. 16 и рис. 26 можно связать с ион-молекулярными процессами в исследуемых растворах. В этих растворах возникает максимум на концентрационной зависимости удельной электропроводности (ЭП), рис.3.

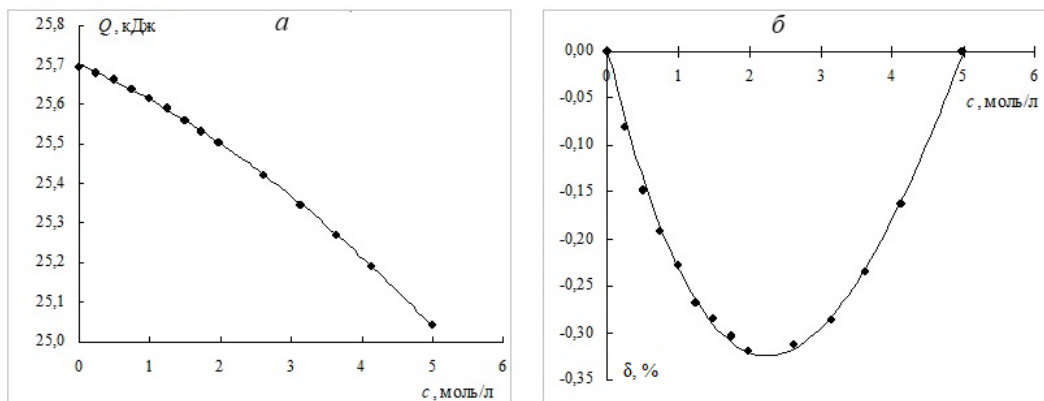


Рис. 2. Зависимость теплоты сгорания растворов $[\text{BMPy}][\text{BF}_4]$ (а) и относительного отклонения δ теплоты сгорания от аддитивности (б) в диметилсульфоксиде от концентрации ИЖ

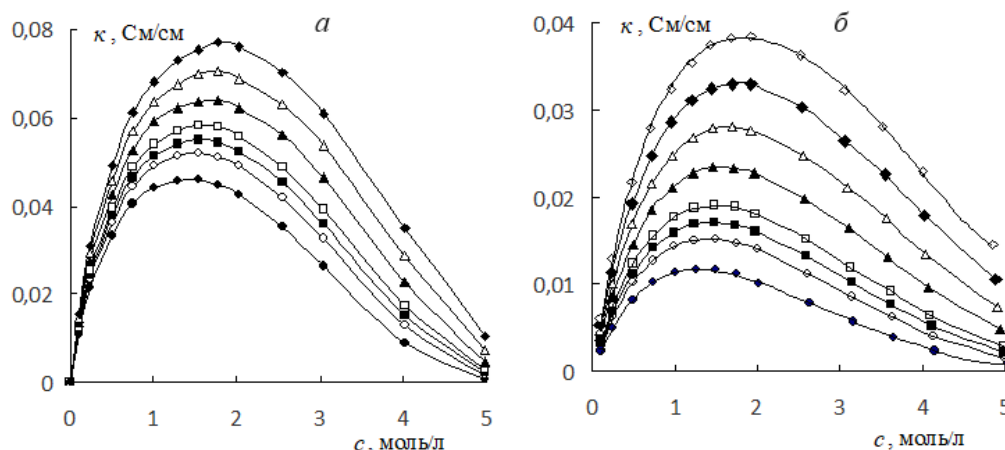


Рис. 3. Зависимость удельной ЭП растворов $[\text{BMPy}][\text{BF}_4]$ в АН (а) и ДМСО (б) от концентрации в интервале температур (10 – 60) (а) и (10 – 70 °С) (б)

Существование максимума на зависимостях удельной ЭП от концентрации объясняется ассоциацией ионов в растворах ИЖ с образованием контактных ионных пар [1], образование которых, по-видимому, и приводит к появлению экстремумов на зависимостях рис. 16 и рис. 26.

Закключение. На основании проведенных термохимических экспериментов по сжиганию растворов ионной жидкости $[\text{BMPy}][\text{BF}_4]$ в АН и ДМСО можно сделать следующие выводы относительно характера взаимодействия ИЖ-растворитель: экстремумы на зависимостях относительного отклонения теплот сгорания от аддитивности δ (рис. 16 и рис. 26) обусловлены образованием контактных ионных пар и наблюдаются в области концентраций, отвечающих максимуму на зависимостях удельной электропроводности от концентрации ИЖ, рис. 3.

Работа выполнена в рамках программы "Приоритет-2030" РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Список литературы

1. Артемкина Ю.М., Карпунчикова И.А., Плешкова Н.В., Щербаков В.В. Электропроводность концентрированных растворов 1-бутил-3-метилпиридиний бис{(трифторметил)сульфонил}имида в ацетонитриле, диметилсульфоксиде и диметилформамиде. Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки, 2023, № 5 (110), с. 90–121. DOI: <https://doi.org/10.18698/1812-3368-2023-5-90-121>
2. Emel'yanenko V. N., Verevkin S. P., Heintz A. The gaseous enthalpy of formation of the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium dicyanamide from combustion calorimetry, vapor pressure measurements, and ab initio calculations //Journal of the American Chemical Society. – 2007. – Vol. 129. – №. 13. – P. 3930-3937.
3. Павлова С.В., Артемкина Ю.М., Свириденкова Н.В., Щербаков В.В. Теплоты сгорания некоторых ионных жидкостей. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. //Успехи в химии и химической технологии. 2023. Т. 37. № 8. с. 29-32.

УДК 541.183.022

Соболев А.А., Аракчеев А.В., Мартынов А.Г., Селектор С.Л.

Влияние периферийных заместителей бис-фталоцианинатов иттербия на редокс-изомеризацию в монослоях Ленгмюра

Соболев Александр Анатольевич, студент 3 курса МИТХТ, РТУ МИРЭА

Аракчеев Андрей Владимирович, студент 1 курса магистратуры, Факультет естественных наук, РХТУ им Д.И. Менделеева, инженер-исследователь, ИФХЭ РАН

Мартынов Александр Германович, д.х.н., ведущий научный сотрудник ИФХЭ РАН

Селектор София Львовна, д.х.н., главный научный сотрудник ИФХЭ РАН

¹«МИРЭА — Российский технологический университет», Москва, Россия, 119454, пр-т Вернадского, д. 78²Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия, 125047, Миусская пл., д. 9³Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия, 119071, Ленинский пр-т д. 31, корп. 4

В данной работе показана возможность редокс-изомеризации гомолептически $\text{Yb}[\text{Pc}(\text{R}1)_4]_2$ ($\text{R}1 = (\text{BuO})_2$) и гетеролептически $[\text{Pc}(\text{R}2)_4]\text{Yb}[\text{Pc}(\text{R}1)_4]$ ($\text{R}2 = 15\text{-краун-5}$) замещённых бис-фталоцианинатов иттербия при переходе от раствора к границе раздела воздух/вода. Выявлены закономерности формирования монослоёв исследуемых комплексов с разной симметрией периферийных заместителей. Установлено, что появляющееся в монослое новое редокс-изомерное состояние с двухвалентным ионом иттербия наиболее стабильно для гетеролептически замещённого комплекса $[\text{Pc}(\text{R}2)_4]\text{Yb}[\text{Pc}(\text{R}1)_4]$.

Ключевые слова: плёнки Ленгмюра-Блоджетт, редокс-изомерия, фталоцианины, лантаниды.

EFFECT OF PERIPHERAL SUBSTITUENTS OF YTTERBIUM BIS-PHTHALOCYANINATES ON REDOX ISOMERIZATION IN LANGMUIR MONOLAYERSSobolev A.A.¹, Arakcheev A.V.^{2,3}, Martynov A.G.³, Selektor S.L.³¹MIREA — RUSSIAN TECHNOLOGICAL UNIVERSITY, Moscow, Russian Federation²Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russian Federation³Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of RAS, Moscow, Russian Federation

In this work the possibility of redox isomerization of homoleptically $\text{Yb}[\text{Pc}(\text{R}1)_4]_2$ ($\text{R}1 = (\text{BuO})_2$) and heteroleptically $[\text{Pc}(\text{R}2)_4]\text{Yb}[\text{Pc}(\text{R}1)_4]$ ($\text{R}2 = 15\text{-crown-5}$) substituted ytterbium bis-phthalocyaninates upon the transition from solution to the air/water interface is shown. The monolayers formation behavior of complexes with different peripheral substituents symmetry has been established. The new redox isomeric state appearing in the monolayer was found to be the most stable for the heteroleptically substituted complex $[\text{Pc}(\text{R}2)_4]\text{Yb}[\text{Pc}(\text{R}1)_4]$.

Keywords: Langmuir-Blodgett films, redox-isomerism, phthalocyanines, lanthanides.

Разработка и изучение молекулярных переключателей лежит в основе создания новых материалов для молекулярной электроники. Системы, способные к редокс-изомеризации (валентной таутомеризации) — внутримолекулярному переносу электрона между лигандом и металлоцентром в координационных соединениях, представляют интерес в данной области благодаря изменению широкого круга свойств при переключении. Наиболее известным из литературы примером соединений, в которых реализуется редокс-изомерия, являются диоксоленовые комплексы кобальта, в которых валентная таутомеризация может быть реализована с помощью изменения локального окружения молекулы (смены растворителя) и изменения температуры [1-3]. Однако примеры комплексов электронно богатых f-элементов в литературе встречаются редко [4]. В свою очередь, бис-фталоцианинаты лантанидов, обладающие сопряжённым макроциклическим лигандом и металлоцентром переменной валентности, могут стать перспективной платформой для создания супрамолекулярных редокс-изомеризующихся систем [5, 6]. Важно отметить, что для представителей данного класса соединений

проведение синтетических модификаций (периферийные заместители лиганда и ион металла), позволяет контролировать условия реализации таутомерных превращений.

В данной работе объектами исследования являются монослои Ленгмюра и организованные ультратонкие плёнки Ленгмюра-Блоджетт (ПЛБ) бис-фталоцианинатов иттербия с различными периферийными заместителями, синтезированных в лаборатории новых физико-химических проблем ИФХЭ РАН (рис. 1): **I** $\text{Yb}[\text{Pc}(\text{R}1)_4]_2$, **II** $[\text{Pc}(\text{R}2)_4]\text{Yb}[\text{Pc}(\text{R}1)_4]$, где **R1** = (BuO)₂, **R2** = 15-краун-5. В данной работе монослои и ПЛБ исследуемых комплексов были получены с помощью установки ванны Ленгмюра Kibron Microtrough G2. Оптические свойства монослоёв на поверхности воды изучали с помощью оптоволоконного спектрофотометра с рефлектометрическим зондом AvaSpec 2048, Avantes по методике, описанной в работе [7]. Для изучения свойств комплекса в ПЛБ монослои исследуемых соединений были перенесены на твёрдые подложки (скорость переноса 1 мм/мин) при разном поверхностном давлении. Электронные спектры поглощения ПЛБ на кварцевых подложках

записывали с помощью спектрофотометра Shimadzu UV 2450 PC.

Ранее в работе нашей лаборатории [8] было показано, что при нанесении раствора $\text{Yb}[(\text{OBu})_8\text{Pc}]_2$ на поверхность воды ванны Ленгмюра наблюдаются спектральные изменения (рис. 2 (а)), интерпретируемые, как редокс-изомеризация комплекса $[\text{Yb}^{3+}(\text{R}_4\text{Pc}^{2-})(\text{R}_4\text{Pc}^-)]^0 \rightarrow [\text{Yb}^{2+}(\text{R}_4\text{Pc}^-)_2]^0$,

обусловленная изменением локального окружения в результате *face-on* ориентации молекулы на асимметричной межфазной поверхности после испарения хлороформа. При латеральном сжатии монослоя наблюдался обратный спектральный переход (рис. 2), интерпретируемый как обратная редокс-изомеризация $[\text{Yb}^{2+}(\text{R}_4\text{Pc}^-)_2]^0 \rightarrow [\text{Yb}^{3+}(\text{R}_4\text{Pc}^{2-})(\text{R}_4\text{Pc}^-)]^0$.

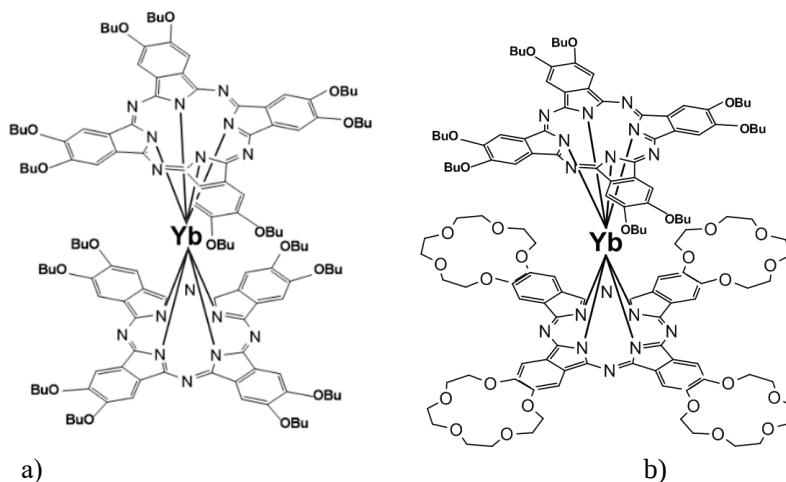


Рис. 1 Структурные формулы бис-фталочианинатов иттербия с различными периферийными заместителями: а) **I** гомолептически замещённый $\text{Yb}[(\text{OBu})_8\text{Pc}]_2$, б) **II** гетеролептически замещённый $[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]\text{Yb}[(\text{OBu})_8\text{Pc}]$

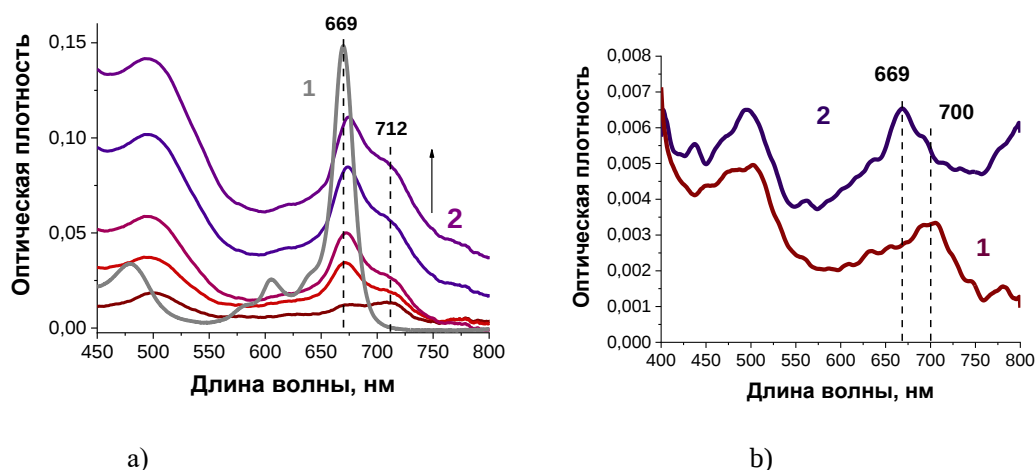


Рис. 2 а) 1 – спектр поглощения раствора $\text{Yb}[(\text{OBu})_8\text{Pc}]_2$ в хлороформе, 2 – спектры поглощения монослоя, стрелка указывает направление изменения спектров поглощения монослоя при сжатии от 0 до 30 мН/м; б) спектры поглощения ПЛБ $\text{Yb}[(\text{OBu})_8\text{Pc}]_2$, сформированные при 10 мН/м – 1, 20 мН/м – 2.

В рамках текущей работы нестабильность редокс-изомерной формы $[\text{Yb}^{2+}(\text{R}_4\text{Pc}^-)_2]^0$ при повышении поверхностного давления была подтверждена при изучении спектральных характеристик плёнок Ленгмюра-Блоджетт $\text{Yb}[(\text{OBu})_8\text{Pc}]_2$ на кварцевой подложке. Спектр ПЛБ, перенесённой при давлении 10 мН/м, аналогичен спектру поглощения монослоя при этом давлении, в нём присутствует длинноволновая компонента Q полосы около 710 нм, характерная для нового редокс-изомерного состояния, образующегося в разреженном монослое (рис. 2 (b) – 1). В свою очередь, спектр ПЛБ, сформированной при 20 мН/м, характеризуется расщеплённой Q-полосой, что соответствует смеси редокс-изомерных состояний комплекса в составе плёнки (рис. 2 (b) – 2). Обратный

редокс-изомерный переход при латеральном сжатии индуцируется переориентацией молекул относительно субфазы в положение *edge-on*. Существовавшее в разреженном монослое энергетическое неравенство двух фталочианиновых лигандов (один окружен молекулами воды, другой – молекулами воздушной фазы) при латеральном сжатии исчезает, т.к. влияние воды на перевёрнутую «на ребро» молекулу распределено на два фталочианиновых кольца одновременно. Предположительно, из-за этого редокс-изомерное состояние $[\text{Yb}^{2+}(\text{R}_4\text{Pc}^-)_2]^0$ дестабилизируется и происходит обратное превращение, регистрируемое спектрофотометрически как в монослое на поверхности воды, так и в ПЛБ.

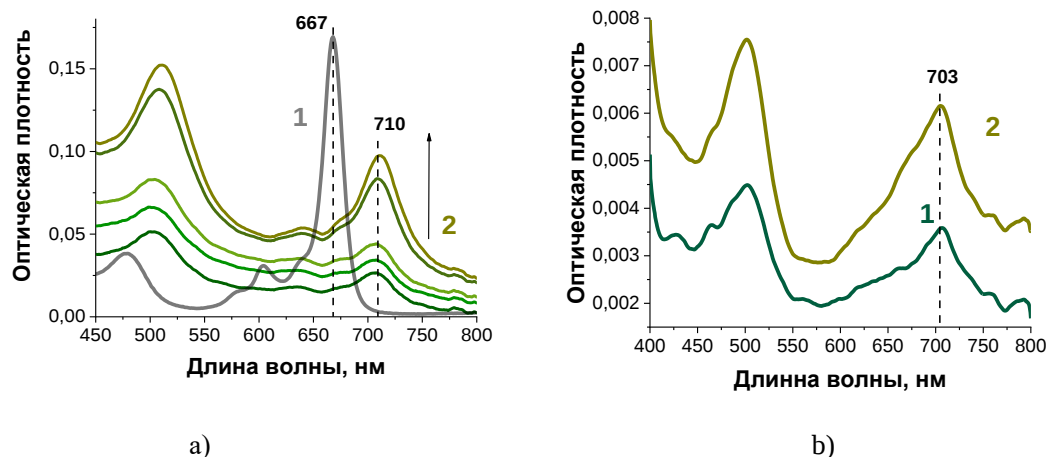


Рис. 3 а) 1 – спектр поглощения раствора $[(15C5)_4Pc]Yb[(OBu)_8Pc]$ в хлороформе, 2 – спектры монослоя, стрелка указывает направление изменения спектров поглощения монослоя при сжатии от 0 до 30 мН/м; б) спектры поглощения ПЛБ $[(15C5)_4Pc]Yb[(OBu)_8Pc]$, сформированные при 10 мН/м – 1, 2 – 20 мН/м.

С целью стабилизации в монослое редокс-изомерного состояния с двухвалентным металлоцентром $[Yb^{2+}(R_4Pc)_2]^0$ была предложена синтетическая модификация комплекса, заключающаяся в асимметричном периферийном замещении фталоцианиновых макроциклов (Рис. 1 (b)). Подобная структура обладает большей дифильностью, чем её гомолептически замещённый аналог. При нанесении раствора $[(15C5)_4Pc]Yb[(OBu)_8Pc]$ на поверхность воды происходит аналогичная предыдущему случаю эволюция спектра поглощения. Однако, смещение Q-полосы в положение 710 нм оказалось необратимым даже при латеральном сжатии до высоких значений поверхностного давления (рис. 3 (a)). Дополнительным подтверждением стабилизации новой редокс-изомерной формы служат спектры ПЛБ, сформированных при 10 и 20 мН/м (рис. 3 (b)), которые аналогичны спектрам монослоя. По-видимому, более выраженная дифильность нового гетеролептически замещённого комплекса стабилизирует новое редокс-изомерное состояние $[Yb^{2+}(R_4Pc)_2]^0$ даже при сжатии до 30 мН/м.

Таким образом, в работе были изучены закономерности редокс-изомерных превращений в монослоях гомо- и гетеролептически замещённых бис-фталоцианинатов итербия. Показана большая стабильность $[Yb^{2+}(R_4Pc)_2]^0$ таутомерного состояния в асимметрично замещённом комплексе по сравнению с симметрично замещённым. Эффект стабилизации обусловлен большей дифильностью нового комплекса $[(15C5)_4Pc]Yb[(OBu)_8Pc]$ и наличием собственной асимметрии в его молекулах, что, по-видимому, приводит к повышению активационного барьера процесса обратной редокс-изомеризации из состояния с двухвалентным металлоцентром в стабильное в растворе состояние, в котором ион итербия имеет степень окисления +3. Дополнительно стабильность редокс-изомерного состояния с двухвалентным металлоцентром была

подтверждена при переносе монослоёв на твёрдые подложки.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, грант № 23-73-00037

Список литературы

1. Mörtel M. et al. A valence tautomeric cobalt–dioxolene complex with an anchoring group for prospective chemical grafting to metal oxides //Dalton Transactions. – 2020. – Т. 49. – №. 48. – С. 17532-17536.
2. Lohmeyer L., Kaifer E., Himmel H. J. Solvent-Induced Redox Isomerism of Cobalt Complexes with Redox-Active Bisguanidine Ligands //Inorganic Chemistry. – 2022. – Т. 61. – №. 22. – С. 8440-8454.
3. Fleming C. et al. Valence tautomerism in a cobalt-verdazyl coordination compound //Chemical communications. – 2020. – Т. 56. – №. 32. – С. 4400-4403.
4. Lukina D. A. et al. Gradual solid-state redox-isomerism in the lanthanide series //Dalton Transactions. – 2024.
5. Martynov A. G. et al. Functional molecular switches involving tetrapyrrolic macrocycles //Coordination Chemistry Reviews. – 2019. – Т. 387. – С. 325-347. Martynov, A. G.; Horii, Y.; Katoh,
6. Martynov A. G. et al. Rare-earth based tetrapyrrolic sandwiches: chemistry, materials and applications //Chemical Society Reviews. – 2022. – Т. 51. – №. 22. – С. 9262-9339.
7. Stuchebryukov S. D. et al. Peculiarities of the reflection-absorption and transmission spectra of ultrathin films under normal incidence of light //Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. – 2013. – Т. 49. – С. 189-197.
8. Kutsyala D. S. et al. Interface Asymmetry Induced and Surface Pressure Controlled Valence Tautomerism in Monolayers of bis-Phthalocyaninates of Lanthanides //Symmetry. – 2022. – Т. 14. – №. 2. – С. 340.

УДК 541.64; 551.464.797.9

Цыклинская А.М., Тимохова Н.В., Поливановская Д.А., Бирин К.П., Грамматикова Н.Э., Жаворонок Е.С., Сенчихин И.Н.

Влияние тетраарилпорфиринов на физико-химические и антибактериальные свойства модифицированных ими эпокси-аминных покрытий

Цыклинская Анастасия Михайловна, студент 1 курса магистратуры, факультет естественных наук, РХТУ им. Д.И. Менделеева, техник 1 категории, ИФХЭ РАН, e-mail: Ka1iby@yandex.ru

Тимохова Надежда Викторовна, студент 4 курса бакалавриата, факультет биотехнологии и промышленной фармация, РТУ МИРЭА

Поливановская Дарья Андреевна, к.х.н., научный сотрудник ИФХЭ РАН

Бирин Кирилл Петрович, д.х.н., ведущий научный сотрудник ИФХЭ РАН

Грамматикова Наталия Эдуардовна, к.б.н., старший научный сотрудник ФГБНУ НИИНА

Жаворонок Елена Сергеевна, д.х.н., доц. каф. факультета биотехнологии и промышленной фармация, РТУ МИРЭА

Сенчихин Иван Николаевич, к.х.н., зав. лаб. ведущий научный сотрудник ИФХЭ РАН

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия,

125047, Миусская пл., д. 9

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия, 119071, Ленинский пр-т д. 31, корп. 4

Российский технологический университет, московский институт радиотехники, электроники и автоматики, Москва, Россия, 119454, Проспект Вернадского, 86

Научно-исследовательский институт по изысканию новых антибиотиков им. Г. Ф. Гаузе, Москва, Россия, 119435, Большая пироговская ул. 11, стр. 1.

Получены полностью отвержденные эпокси-аминные пленки, модифицированные тетраарилпорфиринами. Изучено влияние полимерной матрицы на фотофизические свойства порфиринов, также были исследованы полнота отверждения материалов и влияние модификаторов на теплофизические и термохимические характеристики матрицы. Впервые была продемонстрирована антибактериальная активность полученных модифицированных материалов по отношению Staphylococcus aureus при содержании порфирина 0,002 массовых %.

Ключевые слова: эпоксидные олигомеры, порфирины, антибактериальная активность, полимерные сетки, полимерные покрытия

EFFECT OF TETRAARYLPORPHYRINS ON THE PHYSICO-CHEMICAL AND ANTIBACTERIAL PROPERTIES OF EPOXY-AMINE COATINGS MODIFIED WITH THEM

Tsyklinskaya A.M., Timokhova N.V., Polivanovskaya D.A., Birin K.P., Grammatikova N.E., Zhavoronok E.S., Senchikhin I.N.

Mendelev University of Chemical Technology, Moscow, Russian Federation

A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of RAS, Moscow, Russian Federation

Russian Technological University, Moscow Institute of Radio Engineering, Electronics and Automation, Moscow, Russian Federation

G.F. Gauze Research Institute of New Antibiotics, Moscow, Russian Federation

Fully cured epoxy-amine films modified with tetraarylporphyrins were obtained. The effect of the polymer matrix on the photophysical properties of porphyrins is studied, as is the completeness of the curing of materials and the effect of modifiers on the thermophysical and thermochemical characteristics of the matrix. For the first time, it was demonstrated that the modified materials exhibited antibacterial activity against Staphylococcus aureus at a porphyrin content of 0.002 wt. %.

Keywords: epoxy oligomers, porphyrins, antibacterial activity, polymer networks, polymer coatings

Полимеры являются одними из наиболее востребованных материалов для создания различных функциональных покрытий. Одними из наиболее востребованных из них являются системы на основе эпоксидных олигомеров (ЭО) ввиду их хорошей адгезии к поверхности, высоким механическим свойствам и химической стойкости. Однако эпоксидные материалы имеют, как правило, ограниченную устойчивость к микроорганизмам. Поэтому полимеры на основе ЭО модифицируют

различными добавками [1]. Однако, помимо того, что добавки могут влиять на характер отверждения, эпоксидная матрица также может влиять на бактерицидную активность модификаторов. Поэтому не менее важным является подбор модификатора. Перспективными антибактериальными модификаторами полимерных материалов являются порфирины. Механизм их действия заключается в генерации синглетного кислорода при облучении светом определенной длины волны.

В настоящей работе в качестве основных объектов исследования были выбраны эпоксидный олигомер ЭД-20 (ГОСТ 10587-84; $M_n=380$, $f_{\text{эп}}=1.99$, $m=0.12$) и аминный отвердитель Jeffamine D-230 (J230) («Huntsman», США; $M_n=230$, $f_{\text{NH}}=3.99$, $n=2.5$). В качестве модификаторов использовали мезо-тетра-(4-

бутоксифенил)-порфирин ((BuO) $_4$ TPP), мезо-тетра-(4-октилоксифенил)-порфирин ((OctO) $_4$ TPP) и мезо-тетра-(4-бутоксифенил)-порфирилат цинка (Zn-(BuO) $_4$ TPP), синтезированные нами в ИФХЭ РАН (рис.1).

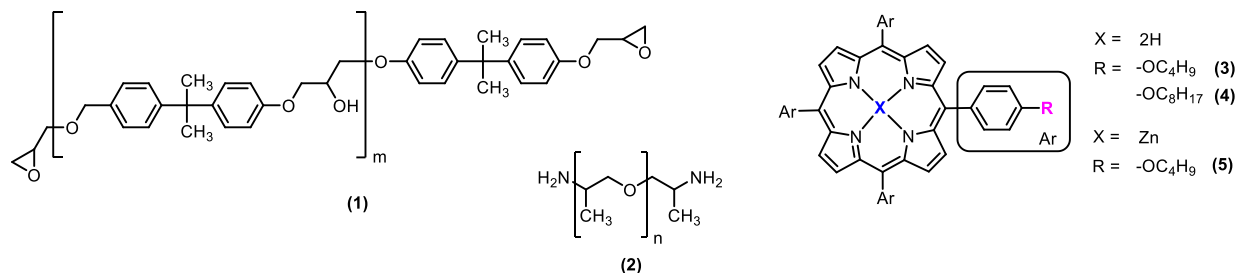


Рис. 1. Структурные формулы объектов исследования: ЭД-20 (1), J230 (2), (BuO) $_4$ TPP (3), (OctO) $_4$ TPP (4), Zn-(BuO) $_4$ TPP (5)

Приготовление составов немодифицированных полимерных пленок проводили путем смешивания эпоксидного олигомера со стехиометрическим количеством отвердителя. Модифицированные составы получали путем добавления заданного количества раствора порфиринов в J230 и тщательно перемешивали до получения визуально гомогенной смеси. Полученный состав смешивали с стехиометрическим количеством ЭО. Дополнительно, в качестве контрольных образцов, готовили немодифицированные пленки на основе эпокси-аминных смесей и такого же количества растворителя, что и в случае составов с порфиринами. Все образцы готовили в виде пленок толщиной 0.8 мм методом полива на подложку. Оптимальный режим отверждения рассчитывали на основании ТТТ-диаграмм [3,4]. Для исследуемых систем использовали двухстадийный режим:

- 1) предотверждение в течение 109 мин при 60 °С,
- 2) доотверждение в течение 133 мин при 87 °С.

Концентрация порфиринов в отвержденных эпокси-аминных системах составляла от 4.28 до 21.4 мкМ.

Взаимодействие тетраарилпорфиринов с эпокси-аминными сетками было исследовано методами УФ-видимой (Evolution 220, Thermo Scientific) и флуоресцентной (Cary Eclipse, Agilent) спектроскопии. Для этого измеряли спектры как растворов чистых порфиринов в хлороформе, так и отвержденных эпокси-аминных полимеров. Методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) (DSC Q-100, TA Instruments), и термогравиметрии (ТГА) (TGA Q-500, TA Instruments) в инертной атмосфере были исследованы полнота отверждения материалов и влияние модификаторов на теплофизические и термохимические характеристики матрицы. Также была изучена антибактериальная активность полученных модифицированных материалов по отношению к *Staphylococcus aureus* по аналогии с методикой [2].

В связи с плохим растворением (BuO) $_4$ TPP в компонентах отверждаемой системы, были предложены 2 метода улучшения растворимости. А

именно, увеличение углеводородного радикала фенильного заместителя в порфирине ((OctO) $_4$ TPP) и использование металлокомплекса (Zn-(BuO) $_4$ TPP). Тем не менее, первый вариант не привел к существенному увеличению растворимости, а второй, наоборот, показал наилучшую растворимость (в олигоамине) среди выбранных порфиринов благодаря аксиальной координации аминогрупп отвердителя на цинке. В связи с этим, введение модификаторов в эпокси-аминную систему осуществляли путем предварительного растворения порфиринов в хлороформе. Для исследования антибактериальной активности Zn-(BuO) $_4$ TPP вводили без использования растворителя.

Влияние эпокси-аминной матрицы на фотофизические свойства модификаторов можно оценить по смещению полос поглощения и флуоресценции порфиринов (рис. 2).

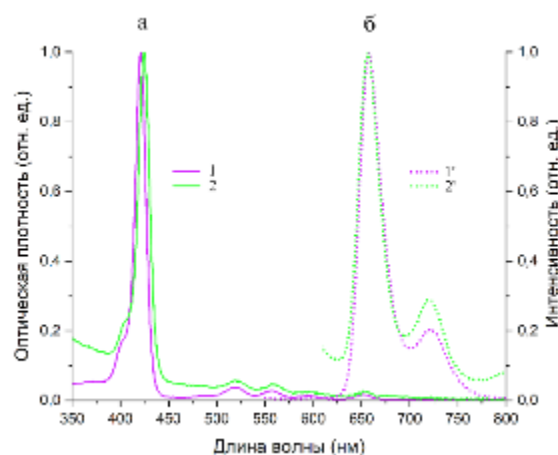


Рис. 2. Типичные спектры поглощения (а) и флуоресценции (б) порфирина в хлороформе (1, 1') и в отвержденных эпокси-аминных системах (2, 2') на примере (OctO) $_4$ TPP с концентрацией порфирина 21.4 мкМ

Для всех макрогетероциклов, иммобилизованных в полимерной матрице, наблюдается небольшой (несколько нм) батохромный сдвиг полос поглощения (таблица 1), что вызвано изменением среды, в которой находится порфирин [5] и не является следствием

структурных изменений молекулы. Этот факт подтверждается сохранением положения полос в спектрах флуоресценции для отвержденных композиций (рис. 2б, таблица 1). Исключение составляет Zn-(BuO)₄TPP. В данном случае смещение полос флуоресценции является следствием

координации аминогрупп J230 на цинке. Таким образом, полимерная матрица не оказывает влияния на фотофизические свойства порфиринов, что позволяет использовать их как биоцидные модификаторы эпокси-аминных систем.

Таблица 1. Длины волн поглощения и флуоресценции исследуемых порфиринов

Соединение	Длины волн поглощения (нм)	
	В хлороформе	В отвержденной эпокси-аминной системе
(BuO) ₄ TPP	421, 519, 558, 595, 653	425, 521, 559, 596, 653
(OctO) ₄ TPP	422, 520, 558, 595, 652	425, 522, 558, 595, 651
Zn-(BuO) ₄ TPP	426, 556, 602	433, 567, 610
	Длины волн флуоресценции (нм)	
	В хлороформе	В отвержденной эпокси-аминной системе
(BuO) ₄ TPP	658, 721	658, 721
(OctO) ₄ TPP	658, 721	658, 721
Zn-(BuO) ₄ TPP	611, 657	615, 662

Исследование термостабильности полученных пленок проводили методом термогравиметрии. Типичные ТГА-термограммы модифицированных систем приведены на рис. 3, обобщенные результаты представлены в табл.2. Из таблицы видно, что введение свободных порфиринов, а также увеличение длины углеводородного хвоста в мезо-заместителях порфирина, не влияет на температуру начала деструкции T_д (изменение T ± 1°C), но прослеживается небольшое уменьшение температуры, соответствующей 5% потери массы, T_{-5%}. В случае металлокомплекса влияние более выражено, однако проявляется в пределах нескольких градусов. Вероятно, это связано, прежде всего, с низкой концентрацией порфиринов, но также может косвенно указывать на отсутствие каталитического влияния порфиринов на процессы термической деструкции эпокси-аминных сеток, которые обусловлены, преимущественно, реакциями радикального характера [6,7]. Также следует отметить малое различие между T_д и T_{-5%} в эпокси-аминных системах, отвержденных без хлороформа и в его присутствии. Это указывает на минимальное

влияние остаточного хлороформа на закономерности термодеструкции эпокси-аминных пленок.

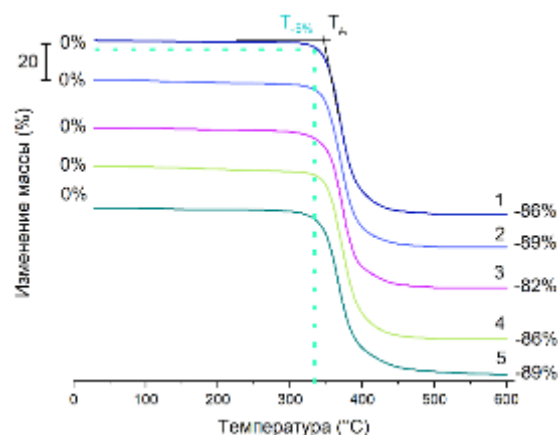


Рис. 3. Типичные ТГА-термограммы модифицированных эпокси-аминных систем с концентрацией порфирина 21.4 мкМ на примере (BuO)₄TPP (3), (OctO)₄TPP (4), Zn-(BuO)₄TPP в сравнении с системой ЭД-20/J230 (1) и ЭД-20/J230+CHCl₃ (2) в атмосфере аргона

Таблица 2. Результаты исследования модифицированных эпокси-аминных систем методами ДСК и ТГА

Концентрация порфирина в эпокси-аминной системе, мкМ	Результаты ТГА		Результаты ДСК		
	T _д , °C аргон	T _{-5%} , °C аргон	T _{g0} , °C	ΔH, Дж/г	T _{g∞} , °C
ЭД-20/J230*					
0	350	339	-50	410	75
ЭД-20/J230					
0	349	335	-54	384	72
ЭД-20/J230/(BuO) ₄ TPP					
21.4	351	333	-52	402	77
ЭД-20/J230/(OctO) ₄ TPP					
21.4	351	336	-53	345	77
ЭД-20/J230/(Zn-BuO) ₄ TPP					
21.4			-47	383	81
58.7*	347	331			

*система без использования растворителя

Типичные кривые ДСК для исследованных систем представлены на рис.4, а обобщенные результаты приведены в табл.2. Термограммы ДСК, полученные в результате первого прогрева (рис.4а), характеризуются единственной областью расстекловывания T_{g0} (около $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$), а также наличием экзотермического пика в области $50\text{--}200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Этот пик, очевидно, связан с выделением тепла в результате химического взаимодействия эпоксидных групп ЭО с аминогруппами отвердителя [4]. При повторном прогреве всех образцов (рис.4б) тепловые эффекты доотверждения отсутствуют, что свидетельствует о полном отверждении пленок. Согласно данным табл. 2 наличие хлороформа в немодифицированной эпокси-аминной системе заметно снижает ΔH (напомним, температура кипения хлороформа $61\text{ }^{\circ}\text{C}$), однако этот эффект в некоторой степени нивелируется при добавлении в систему макрогетероциклов. Введение в систему порфирина также снижает ΔH , причем тем сильнее, чем длиннее углеводородный радикал в мезо-заместителях, а результат действия металлокомплекса сопоставим с действием чистого хлороформа.

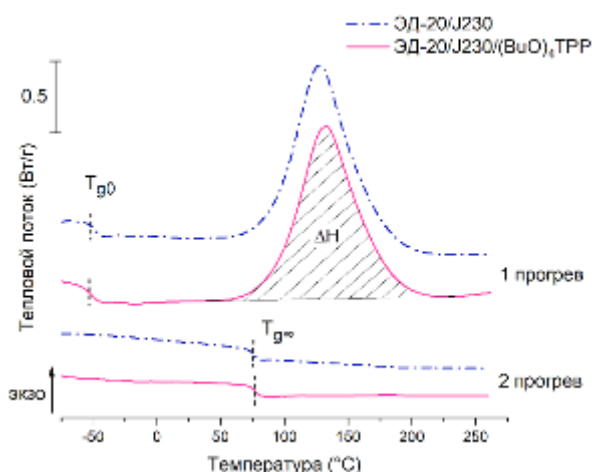


Рис. 4. Типичные ДСК-термограммы, полученные в результате первого и второго прогрева, на примере исходной эпокси-аминной композиции ЭД-20/J230 без хлороформа и модифицированной $(\text{BuO})_4\text{TPP}$

С другой стороны, T_{g0} при введении свободных порфиринов в термореактивную эпокси-аминную систему начинает постепенно понижаться. При этом температура стеклования полностью отвержденных систем $T_{g\infty}$, модифицированных порфиринами, слабо увеличивается (в пределах $6\text{ }^{\circ}\text{C}$) (табл.2). Принимая во внимание низкую концентрацию порфиринов ($<0.002\text{ мас.}\%$), можно предполагать, что их присутствие снижает молекулярную подвижность фрагментов эпокси-аминной сетки. Это вполне объяснимо, учитывая достаточно жесткую структуру порфиринового кольца.

Оценка антибактериальной активности проводилась при облучении синим (400–410 нм) и «розовым» светом (430–480 нм и 530–780 нм). Степень

угнетения жизнеспособности γ микроорганизмов рассчитывали по следующей формуле:

$$\gamma = \frac{N_R - N_S}{N_R} \cdot 100\%,$$

где N_R и N_S – среднее число клеток в контрольном и исследуемом образце, соответственно. Значения N_R и N_S считали различающимися при $\gamma \geq 50\%$ [8]. Результаты представлены на рисунке 5.

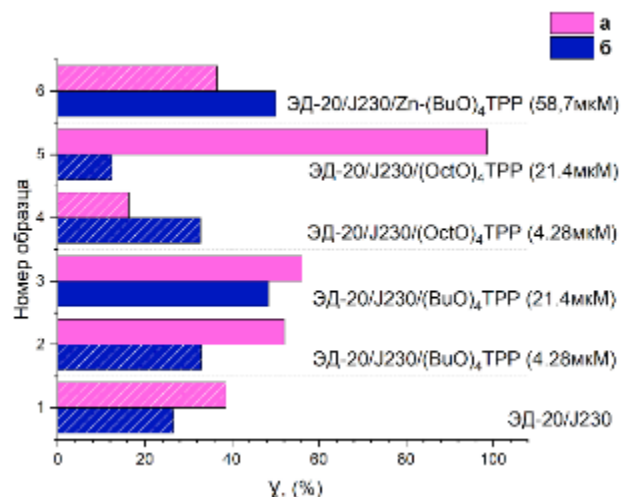


Рис. 5. Подавление жизнеспособности *Staphylococcus aureus* относительно контроля при облучении синим (а) и «розовым» (б) светом соответственно. Незначимые результаты, сопоставимые с контролем, заштрихованы.

При облучении образцов синим светом, наблюдалось умеренное подавление роста бактерий для всех образцов, содержащих порфирины. Наибольшей биоцидной активностью в этом случае обладали системы, модифицированные $(\text{BuO})_4\text{TPP}$ и $\text{Zn}-(\text{BuO})_4\text{TPP}$, причем в случае свободного порфирина активность увеличивалась с повышением концентрации макрогетероцикла (рис. 5а) в полимерной матрице. При облучении «розовым» светом (рис.5б), системы, содержащие $(\text{BuO})_4\text{TPP}$, проявляли антибактериальную активность лучше, чем при облучении синим, однако эффективность практически не зависит от концентрации. Для образцов, содержащих $(\text{OctO})_4\text{TPP}$ при минимальной концентрации угнетение бактерий практически не наблюдалось. Однако при максимальной концентрации $(\text{OctO})_4\text{TPP}$ наблюдается явное подавление жизнеспособности микроорганизмов ($>90\%$). Таким образом, наиболее выраженным биоцидным действием по отношению к *Staphylococcus aureus* среди исследованных материалов обладает система ЭД-20/J230/ $(\text{OctO})_4\text{TPP}$, содержащая 21.4 мкМ ($0.002\text{ мас.}\%$) порфирина при облучении «розовым» светом (430–480 и 530–780 нм) в течение 30 минут.

Таким образом, была исследована возможность модифицирования эпокси-аминных систем тетраарилпорфиринами для создания новых биоцидных полимерных покрытий. Предложен метод

введения порфиринов в эпокси-аминные системы, предполагающий получение раствора порфирина в общем с неотвержденной эпокси-аминной системой растворителе. В результате отверждения получены эпокси-аминные полимерные материалы, модифицированные 4.28–21.4 мкМ тетраарилпорфиринов. Введение этих количеств модификаторов не ухудшает теплофизические и термохимические характеристики полимерной матрицы, а также предложенный метод позволяет сохранить фотофизические свойства порфиринов. Продemonстрировано что полученные материалы обладают выраженным биоцидным действием по отношению к *Staphylococcus aureus* ATCC 29213 при содержании порфиринов ≈ 21.4 мкМ (или 0.002 мас.%). Таким образом, полученные в работе результаты могут быть востребованными при создании новых биоцидных полимерных покрытий и функциональных материалов на основе эпоксидных систем и порфиринов.

Список литературы

1. Khasanova R.R. et al. Synthesis of silver nanoparticles in liquid reactive oligomers for the development of biocidal composites // *Mater. Today Commun.* 2021. Vol. 28. 102476.
2. Grammatikova N.E. et al. Zinc phthalocyanine activated by conventional indoor light makes a highly efficient antimicrobial material from regular cellulose // *J. Mater. Chem. B.* 2019. Vol. 7, № 28. P. 4379-4384.
3. Zhavoronok E.S. et al. Defining an Optimal Mode of Curing of Epoxy–Amine Systems by TTT Diagrams // *Polym. Sci. - Ser. B.* 2018. Vol. 60, № 2. P. 188-194.
4. Zhavoronok E.S., Senchikhin I.N. A new approach to estimate the curing mode of thermosetting polymer films with regard to physical aging and slow chemical processes // *J. Appl. Polym. Sci.* 2020. Vol. 137, № 44. 49373.
5. Ghosh M. et al. Photophysics of Soret-excited free base tetraphenylporphyrin and its zinc analog in solution // *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 2013. Vol. 116. P. 466-472.
6. Zarkhina T.S. et al. Thermal breakdown mechanism of crosslinked polymers based on diepoxides and aromatic and aliphatic amines // *Polym. Sci. U.S.S.R.* 1982. Vol. 24, № 11. P. 2793-2808.
7. Zhorina L.A. et al. Thermal and thermal oxidative degradation of crosslinked polymers based on epoxides and aromatic amines // *Polym. Sci. U.S.S.R.* 1981. Vol. 23, № 12. P. 3040-3054.
8. SNT ISO 11930. Cosmetics - Microbiology: Evaluation of the antimicrobial protection of a cosmetic product. 2019.

УДК 544.33

Чертин Д.П., Гаврилова Н.Н.

Разработка способа синтеза золей полиоксомолибдатов с применением ионного обмена**Чертин Дмитрий Петрович**, ассистент кафедры коллоидной химииEmail: chertin.d.p@muctr.ru**Гаврилова Наталья Николаевна**, д.х.н., зав. кафедрой коллоидной химии

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия,

125047, Миусская пл., д. 9

В данной работе разработан метод синтеза золей кислородосодержащих соединений молибдена с применением ионного обмена. Для аскорбиновой кислоты в качестве восстановителя определен интервал мольных отношений $[Mo]/[R]$, необходимый для образования кристаллической и аморфной фазы. Синтезированные гидрозолы сохраняют свою агрегативную устойчивость более 6 месяцев.

Ключевые слова: ионный обмен, полиоксомолибдаты, полиоксометаллаты, молибденовые сини, золь

DEVELOPMENT OF THE POLYOXOMOLYBDATE SOLS ION EXCHANGE SYNTHESIS

Chertin D.P., Gavrilova N.N.

Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russian Federation

A method for oxygen-containing molybdenum compounds sols synthesis using ion exchange has been developed. The range of molar ratios $[Mo]/[R]$ necessary for the formation of a crystalline and amorphous phases with ascorbic acid as a reducing agent phase has been determined. Synthesized hydrosols retain their aggregative stability for more than 6 months.

Keywords: ion exchange, polyoxomolybdates, polyoxometallates, molybdenum blues, sol

Полиоксометаллаты (ПОМ) – это класс многоядерных металлооксидных кластеров с отличительной степенью молекулярной и электронной устойчивости, нашедшие своё применение во многих областях, включая катализ, энергетику, электронику, медицину и материаловедение [1]. В данных структурах кластеры оксидов основаны на переходных металлах в их наивысших степенях окисления, таких как Mo^{VI} , W^{VI} и V^{V} , с различными гетероатомами в центральной тетраэдрической координации. Благодаря богатому составу и структурному разнообразию ПОМ стали важным классом твердых материалов, сходных по своим свойствам с оксидами металлов.

Некоторые ПОМ (типа I по классификации Поупа) [2] могут быть восстановлены путем введения дополнительных электронов в анионный кластер. Эти восстановленные ПОМ со смешанной валентностью (V, VI) могут сохранять исходные структуры своих окисленных исходных соединений и приобретают темно-синий цвет, поэтому такие восстановленные ПОМ обычно называются гетеро-поли-синими (англ. – hetero-poly-blues) [3]. Дополнительные электроны в гетеро-поли-синих (далее - ГПС) могут быть либо локализованы в определенном металлическом центре, либо делокализованы по всей структуре ПОМ. В результате электронная плотность на внешних атомах кислорода в данных кластерах претерпевает очевидные изменения. Следовательно, такая модификация может повлиять не только на их координационную способность в широком диапазоне составов, но и на их электронные и молекулярные свойства.

К основным способам получения ПОМ относят электролиз, фотохимические реакции и облучение γ -излучением [5, 6]. Однако, наиболее распространённым методом считается метод

химического восстановления соединений молибдена. В качестве восстановителей могут использоваться как органические (глюкоза, сахароза, гидрохинон, аскорбиновая кислота и др.), так и неорганические соединения (Al, SO_2 , H_2S , Zn, $SnCl_2$, Cd, H_2 , CO и др.) [7].

Среди многих синтетических подходов синтез золей с помощью ионного обмена является универсальным методом, открывающим новые возможности для создания сложных структур, которые недоступны при традиционных вариантах синтеза [8]. Ионный обмен позволяет получить дисперсную систему, не содержащую следов электролита, легко поддается масштабированию и может упростить существующие методы синтеза.

Цель данной работы заключалась в разработке способа синтеза золей полиоксомолибдатов с применением ионного обмена.

В качестве источника молибдена использовался гептамолибдат аммония (ГМА), в качестве ионита – катионит КУ-2-8, восстановитель – аскорбиновая кислота. Методика синтеза заключалась в пропускании исходного раствора ГМА (0,05 моль/л) через ионообменную колонку с катионитом, после чего в полученный элюат при постоянном перемешивании добавлялся восстановитель. Мольное соотношение $[R]/[Mo]$ – варьировалось в интервале от 0,01 до 5.

Полученные образцы изучались методами электронной спектроскопии в УФ и видимой области (Leki SS2110 UV, MEDIORA OY, Финляндия), морфология частиц золей оценена при помощи просвечивающей электронной микроскопии (JEM-2100, JEOL, Япония), степень кристаллической фазы определена по электронограммам, полученным с использованием ПЭМ.

В рамках эксперимента были синтезированы несколько серий образцов с различным мольным

соотношением $[R]/[Mo]$ от 0,01 до 5. Образование золя происходит в течение нескольких минут после добавления восстановителя, о чём свидетельствует появление тёмно-синего окраса системы (см. рис. 1). На рис. 2. приведены характерные спектры поглощения синтезированных образцов.

Для всех образцов с соотношением $[R]/[Mo]$ менее 0,1 на спектрах поглощения (рис. 2) наблюдается два пика в районе 750 нм и 1100 нм, что является характерным для молибденовых синей. На образцах с соотношением $[R]/[Mo]$ более 0,1

присутствует один ярко выраженный пик при 750 нм, для образца с соотношением $[R]/[Mo]=0,1$ максимум поглощения соответствует длине волны 770 нм. Также стоит отметить более высокое значение оптической плотности для образца $[R]/[Mo]=0,1$ (см. рис. 2).

Наличие частиц в системах было подтверждено данными ФКС (рис. 3). На основании данных об изменении pH определено время установления равновесия в системе. Оно составило 10-15 суток в зависимости от соотношения $[R]/[Mo]$.



Рис.1. Внешний вид полученных образцов с различным мольным соотношением $[R]/[Mo]$ (разбавление – 400 раз) слева направо: 0,01; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 1; 3; 5

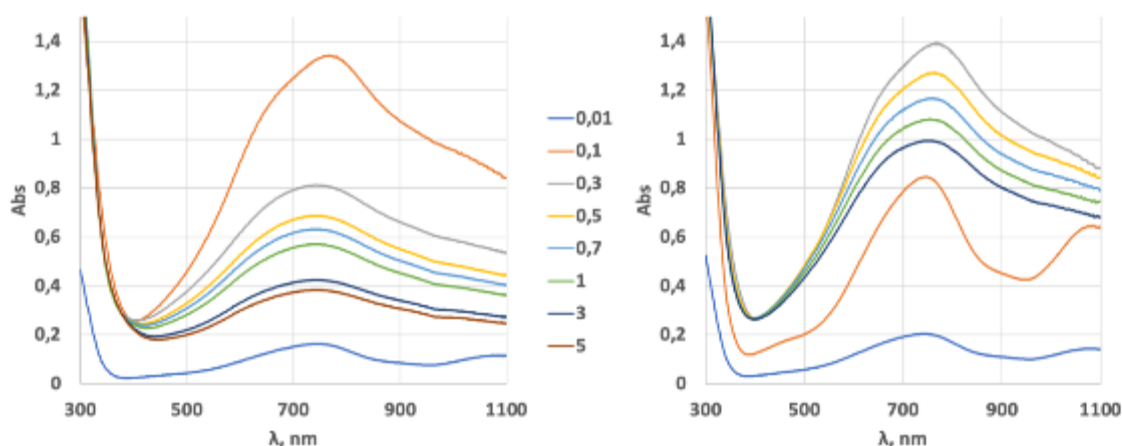


Рис.2. Спектры поглощения для золь молибденовых синей с различным мольным соотношением $[R]/[Mo]$ (разбавление – 400 раз)

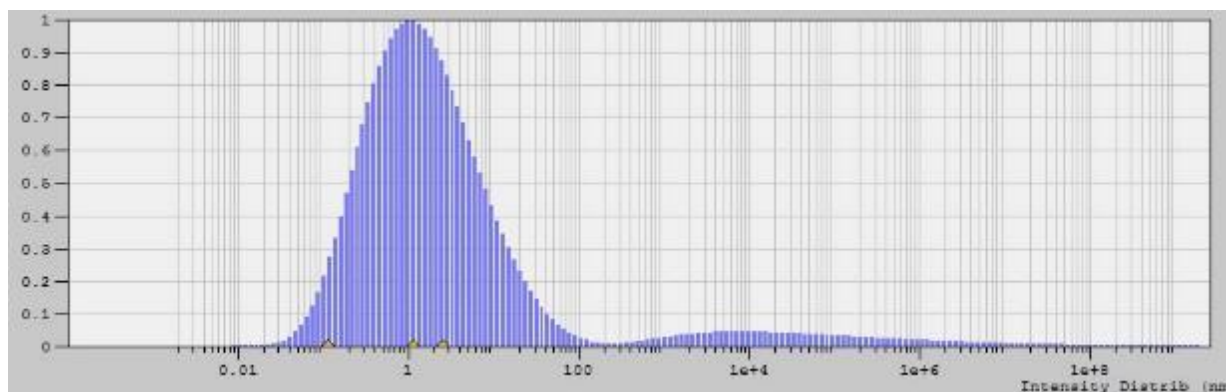


Рис.3. Характерное распределение частиц молибденовых синей по гидродинамическому радиусу

По данным просвечивающей электронной микроскопии для систем с соотношением $[R]/[Mo]$ менее 0,1 на электронограммах присутствует аморфная фаза, а на фотографиях не удалось выявить чётких частиц или агломератов, что может также соответствовать о молибденовой сини, как дисперсной фазе. На образцах с соотношением

$[R]/[Mo]$ более 0,1 присутствует кристаллическая фаза, что подтверждается видом электронограмм и наличием кристаллов на фотографиях. Причём, чем выше соотношение, тем выше кристалличность. Для образца с соотношением $[R]/[Mo]=0,1$ присутствует и кристаллическая и аморфная фаза.

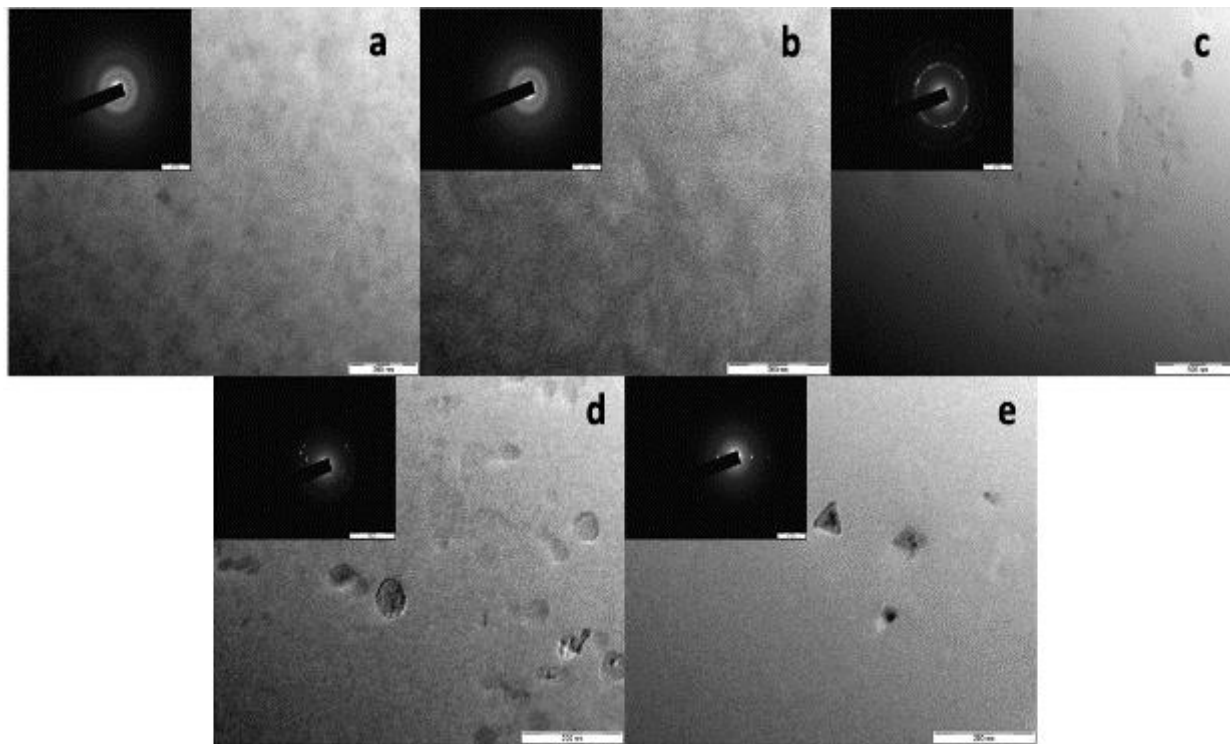


Рис.4. Фотографии образцов, полученным просвечивающей электронной микроскопией и электронограммы, полученных при $[R]/[Mo]$: a - 0,01; b - 0,05; c - 0,1; d - 0,5; e - 1

В данной работе при помощи ионного обмена были получены золи полиоксомолибдаты различного состава. Полученные золи обладают агрегативной устойчивостью в течение более 6 месяцев. Использование ионного обмена позволило синтезировать золи, не содержащие электролит. В результате анализа полученных данных можно судить о том, что разработанный способ синтеза позволяет получить как аморфную, так и кристаллическую фазу полиоксометалатов. Дальнейшие исследования данных систем позволят определить конкретный состав и структуру получившихся частиц. Однако, уже сейчас можно сделать вывод о том, что использование ионного обмена расширяет возможности синтеза ПОМ, открывая потенциальные пути разработки технологий получения различных кислородосодержащих соединений молибдена.

Библиографические ссылки

1. S. K. Parayil, Y. M. Lee and M. Yoon, *Electrochem. Commun.*, 2009, 11, 1211–1216
2. M. T. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer-Verlag, Berlinю.1983. p. 101–117.

3. Yuchao Wang, Fengyan Li, Ning Jiang, Xizheng Liu and Lin Xu. A “directed precursor self-assembly” strategy for the facile synthesis of heteropoly blues: crystal structures, formation mechanism and electron distribution // *Dalton Trans.* 2019. V. 48. p. 14347–14353.
4. T. Akutagawa, F. Kudo, R. Tsunashima, S. Noro, L. Cronin and T. Nakamura, *Inorg. Chem.* 2011. V. 50. p. 6711–6718.
5. Koyun O., Gorduk S., Besir Arvas M., Sahin Yu. Direct, one-step synthesis of molybdenum blue using an electrochemical method, and characterization studies // *Synthetic metals.* 2017. V. 233. p. 111–118.
6. Miras H.N., Wilson E.F., Cronin L. Unravelling the complexities of inorganic and supramolecular self-assembly in solution with electrospray and criospray mass spectroscopy // *Chemical Communications.* 2009. p. 1297–1311.
7. Cotton F.A., Wilkinson G. *Advanced Inorganic Chemistry*. 3-d edition. Wiley-Interscience. NY. 1972.
8. Geonhee Cho, Yoonsu Park, Yun-Kun Hong and Don-Hyung Ha, Ion exchange: an advanced synthetic method for complex nanoparticles // *Nano Convergence.* 2019. p. 6 – 17.

УДК 544.6.018

Шмакова Е.В., Стаханова С.В.

Синтез тетрафторобората N,N-диметилпирролидиния

Шмакова Елизавета Викторовна, студент 4 курса кафедры тонкого органического синтеза и химии красителей, e-mail: shmakova.veta@mail.ru.

Стаханова Светлана Владленовна, кандидат химических наук, доцент, зав. кафедрой аналитической химии, e-mail: stakhanova.s.v@muctr.ru.

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Данная работа посвящена синтезу тетрафторобората N,N-диметилпирролидиния, являющегося перспективным ионогеном для органических электролитов в суперконденсаторах. Были отработаны различные лабораторные методики, среди которых выбраны две наиболее оптимальные. Полученные вещества были охарактеризованы посредством ИК- и ЯМР-спектроскопии.

Ключевые слова: тетрафтороборат N,N-диметилпирролидиния, синтез, суперконденсатор, ионоген, органический электролит.

SYNTHESIS OF N,N-DIMETHYLPYRROLIDINIUM TETRAFLUOROBORATE

Shmakova E.V., Stakhanova S.V.

Mendelev University of Chemical Technology of Russia. Miusskaya Square, 9. Moscow, 125047, Russia.

This work is devoted to the synthesis of N,N-dimethylpyrrolidinium tetrafluoroborate, which is a perspective ionogen for organic electrolytes in supercapacitors. Various laboratory techniques were tested, among which the two most optimal ones were selected. The resulting substances were characterized by IR- and NMR-spectroscopy.

Keywords: N,N-dimethylpyrrolidinium tetrafluoroborate, synthesis, supercapacitor, ionogen, organic electrolyte.

Введение Суперконденсаторы являются перспективными устройствами для накопления энергии, так как характеризуются широким интервалом рабочих температур (от -20°C до 70°C) [1], высокой удельной мощностью, быстрым процессом заряда-разряда, долговечностью ввиду отсутствия химических и фазовых изменений (до 10⁶ циклов), и безопасностью [2]. На данный момент суперконденсаторы находят применения в различных областях: от систем рекуперации энергии в транспорте до источников бесперебойного питания [3].

Электрохимические конденсаторы обладают высокими значениями ёмкости электродов (от 0,043 до 2700 Ф), в основном, за счет большой площади поверхности [4]. Одним из основных минусов является низкая плотность энергии E , которая пропорциональна ёмкости C и квадрату напряжения U (1).

$$E = \frac{C \cdot U^2}{2} \quad (1)$$

Данная проблема в основном решается изменением электролита, входящего в состав суперконденсатора. Таким образом, электролиты должны удовлетворять нескольким требованиям: высокие электрическая проводимость, электрохимическая стабильность, двойнослойная ёмкость, а также широкий диапазон рабочих температур. Среди жидких электролитов различают водные и неводные системы. Водные характеризуются высокой проводимостью, но сравнительно малой электрохимической устойчивостью, что ограничивает рабочее напряжение (до 0,8 В) и, соответственно, плотность

энергии. Органические электролиты, в свою очередь, имеют более широкое окно стабильности, отчего на данный момент используются чаще.

Неводный электролит представляет собой ионоген, растворенный в ацетонитриле или пропиленкарбонате. Ионогеном является, чаще всего, органическая соль тетрафторборной кислоты, катионом которой выступает четвертичный аммоний или фосфоний. Основным коммерческим ионогеном является тетрафтороборат тетраэтиламмония, сравнительно с которым рассматриваемый в данной работе тетрафтороборат N,N-диметилпирролидиния обладает лучшими характеристиками.

Так, он более электрохимически стабилен, что увеличивает максимальное рабочее напряжение, отличается большей растворимостью (растворимость в ацетонитриле 4,17 М, в пропиленкарбонате – 2,97 М) [5]. Известно, что меньший ионный радиус способен обеспечивать большую ёмкость суперконденсатора из-за более активной адсорбции на электроде. Катион N,N-диметилпирролидиния имеет меньший ионный радиус (0,304 нм) по сравнению с катионом тетраэтиламмония (0,343 нм) [6].

Растворы данного ионогена в пропиленкарбонате ранее рассматривались в работе Пунтусовой Л. А. [7], в которой был сделан вывод об обеспечении ими больших ёмкостных характеристик суперконденсаторов.

Экспериментальная часть В литературе было найдено несколько методик синтеза тетрафторобората N,N-диметилпирролидиния, среди которых для отработки были выбраны наиболее осуществимые в лабораторной практике. Первая методика одностадийная, основана на реакции N-

алкилирования диметиламина 1,4-дибромбутаном, с последующим ионным обменом с неорганической солью тетрафторборной кислоты [8].

К раствору 1,4-дибромбутана, кислотосвязывающего агента и тетрафторбората в ацетонитриле по каплям добавляли эквимольное количество 43% раствора диметиламина в воде. По окончании добавления реакцию массу при температуре 50-60°C перемешивали в течение 6-7 часов. По истечении времени выпавшие в осадок неорганические соли отфильтровывали при

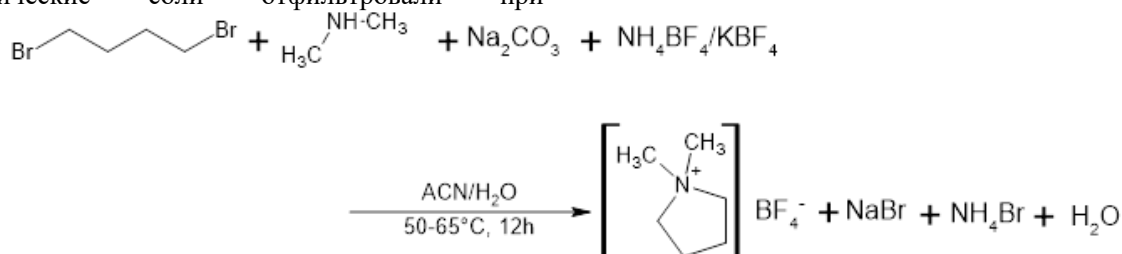


Рисунок 1. Схема реакции первой методики синтеза

Вторая методика синтеза двухстадийная. Первая стадия заключается в избыточном алкилировании пирролидина диметиламином и основана на методике, описанной в статье М. Г. Марино [9], изучавшего устойчивость четвертичных аммонийных катионов к щелочи. К раствору пирролидина и карбоната калия в пропанол-2 при сильном охлаждении по каплям добавляли двухкратный избыток метилиодида. Затем реакцию массу перемешивали в течение 6-12 часов. Растворитель отгоняли при пониженном давлении, осадок промывали н-гептаном.

Вторая стадия заключалась в ионообменной реакции с тетрафторборной кислотой или ее солью.

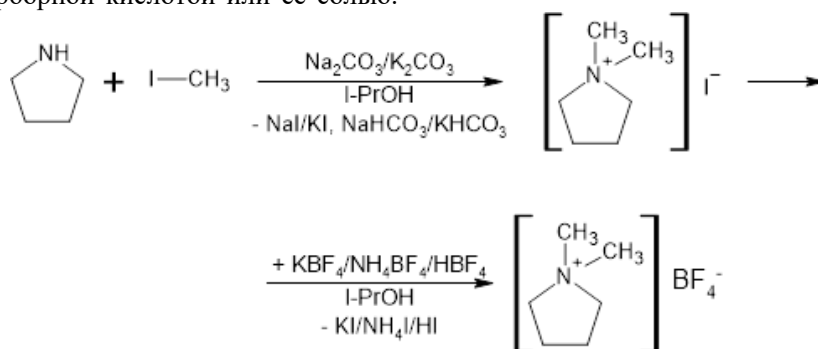


Рисунок 2. Общая схема второй методики синтеза

Обсуждение результатов Полученные по одностадийной методике кристаллы были подвержены дополнительной очистке методом колоночной хроматографии в элюенте вода-ацетон 3:1. Первая методика отличается низкими выходами (до 30%), однако наибольшей чистотой вещества, что было доказано методом ИК-спектроскопии полученного твердого образца. Приведем данные записанного спектра: IR, ν [см⁻¹]: 3330, 2984, 1475, 1429, 1285, 1249, 1019, 931, 819, 797, 727. Группа сильных полос 1019-931 говорят о наличии связи N-C, колебания которой перекрывают колебания BF₄⁻, что выходит плечом около 1000 см⁻¹. Большинство

пониженном давлении, получив раствор тетрафторбората N,N-диметилпирролидиния в пропанол-2 и воде. Пропанол-2 отгоняли при пониженном давлении, а оставшуюся от раствора диметиламина воду упаривали при 60-70°C. Полученные осадок очищали перекристаллизацией из пропанол-2 и ацетонитрила. Были получены белые кристаллы. Схема реакции приведена на рисунке 1. Полученное вещество сушили в сушильном шкафу при 70°C в течение 3 часов.

Реакцию с тетрафторборатами проводили в изопропанол-2 в течение 2-3 часов. Реакцию с тетрафторборной кислотой проводили в водной среде, в присутствии кислотосвязывающего агента. Оба синтеза проводили аналогично приведенному в литературе [10] [6]. От растворителей избавлялись методами отгонки при пониженном давлении и упаривания при 60-70 в случае пропанол-2 и воды соответственно. Полученный осадок подвергался перекристаллизации из пропанол-2. Общая схема обеих стадий приведена на рисунке 2. Полученные кристаллы сушили в сушильном шкафу при 70°C в течение 2 часов

полос поглощения совпадают с эталонным образцом. Полученный спектр приведен на рисунке 3.

Для доказательства строения катиона с полученной соли был записан так же ЯМР-спектр в дейтерированном ДМСО. Приведем данные пиков: ¹H NMR (600 MHz, DMSO-d₆) δ 3.48 – 3.39 (m, 4H), 3.07 (s, 6H), 2.09 (dt, J = 4.9, 3.2, 1.6 Hz, 4H). Синглет на 3.07 соответствует водородам двух метильных групп, мультиплет на 3.48-3.39 соответствует 4 водородам метиленовых групп, связанных с атомом азота, а мультиплет 2.09 – 4 водородам метиленовых групп, связанных с атомом углерода.

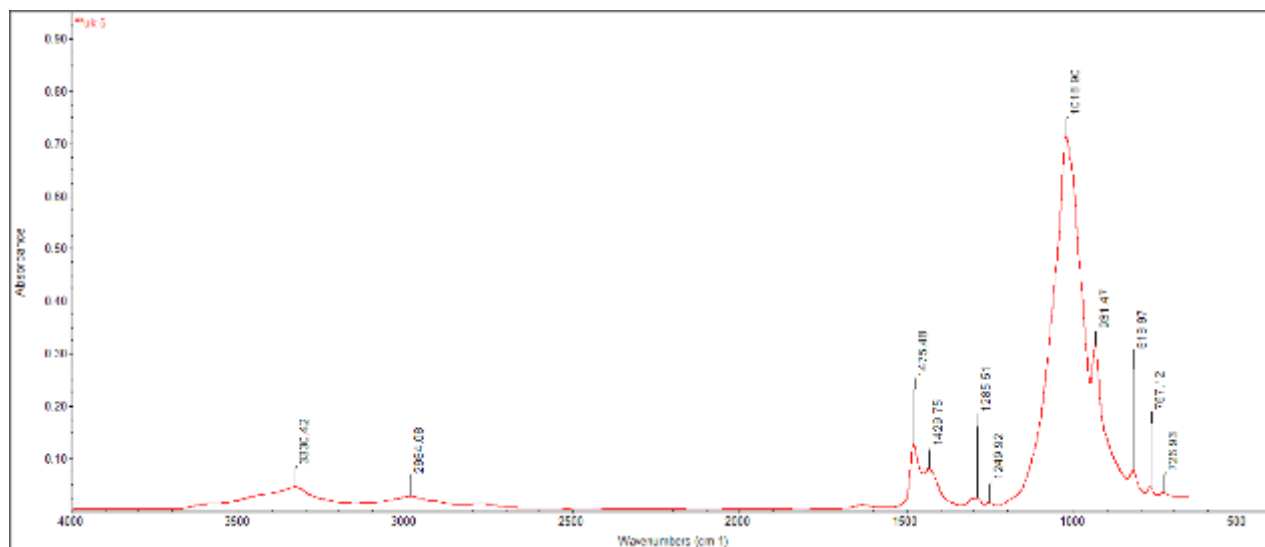


Рисунок 3. ИК-спектр продукта одностадийного синтеза, обозначение - uk 5

Двухстадийная методика характеризуется сравнительно лучшими выходами: 70% на первой стадии и до 50% в среднем на второй. Для доказательства строения катиона с полученного вещества так же был записан ЯМР-спектр в дейтерированном ДМСО. Данные пиков: ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ 3.50 – 3.42 (m, 4H), 3.10 (s, 6H), 2.09 (qt, J = 4.0, 1.6 Hz, 4H). Мультиплет на 3.50-3.42 показывает наличие двух метиленовых групп, связанных с атомом азота, мультиплет на 2.09 – двух групп, связанных с атомом углерода. Синглет на 3.10 отображает две метильные группы, связанные с азотом.

В обоих случаях большого внимания и дальнейшей разработки требуют стадии очистки.

Заключение

Проведенные синтезы выгодно отличаются от иных литературных методик ввиду схожести характеристик полученного продукта с эталонным спектром и относительно высоких выходов в случае одностадийной и двухстадийной методик соответственно. Однако обе требуют дальнейшего улучшения и разработки. Одностадийная методика – по увеличению выходов целевого продукта, а двухстадийная – как по увеличению выходов, так и по очистке.

Список литературы

1. Electrolytes for electrochemical supercapacitors. / Zhong C., Deng Y., Hu W., et al. – CRC press, 2016. – 337 p. <https://doi.org/10.1201/b21497>
2. Conway B. E., Electrochemical supercapacitors: scientific fundamentals and technological applications / B. E. Conway– Kluwer Academic: Plenum Publishers, 1999. – 697 p. <http://dx.doi.org/10.1007/978-1-4757-3058-6>
3. Şahin M. E., Blaabjerg F., Sangwongwanich A. A comprehensive review on supercapacitor applications and developments // Energies. – 2022. – V. 15. – №. 3. – p. 674. <https://doi.org/10.3390/en15030674>

4. Ue M. Chemical capacitors and quaternary ammonium salts // Electrochemistry. – 2007. – V. 75. – №. 8. – pp. 565-572.

<https://doi.org/10.5796/electrochemistry.75.565>

5. Koh A. R., Hwang B., Roh K. C., et al. The effect of the ionic size of small quaternary ammonium BF 4 salts on electrochemical double layer capacitors // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2014. – V. 16. – №. 29. – pp. 15146-15151. <https://doi.org/10.1039/C4CP00949E>

6. Nguyen H. V. T., Kwak K., Lee K. K. 1, 1-Dimethylpyrrolidinium tetrafluoroborate as novel salt for high-voltage electric double-layer capacitors // Electrochimica Acta. – 2019. – V. 299. – pp. 98-106. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2018.12.155>

7. Пунтусова Л. А., Стаханова С. В., Лисицын А. В., Астахов М. В. Растворы тетрафтороборатов спиро-(1,1')-бипирролидиния и N,N-диметилпирролидиния в смесях пропиленкарбоната со сложными эфирами для суперконденсаторов // Успехи в химии и химической технологии. – 2021. – Т. 35. – №. 8 (243). – С. 56-59.

8. Patent CN114573525A China IPC C07D295/037; H01G11/62. Preparation method and application of cyclic quaternary ammonium salt electrolyte: №. CN202011372638.XA: app. 11/30/2020: publ. 06/03/2022 / Tang T.; Ji Y.; Zhang T; Gao D. Im J.-D.; Xiong K. – 8 p.

9. Marino M. G., Kreuer K. D. Alkaline stability of quaternary ammonium cations for alkaline fuel cell membranes and ionic liquids // ChemSusChem. – 2015. – V. 8. – №. 3. – pp. 513-523. <https://doi.org/10.1002/cssc.201403022>

10. Wang C., Wang J., Xiao X., et al. Facile cyclic ammonium salt with the smallest size for high performance electric double layer capacitors // Chinese Chemical Letters. – 2019. – V. 30. – №. 6. – pp. 1269-1272. <https://doi.org/10.1016/J.CCLET.2019.01.007>

УДК 544.527.22

Спицын Н.Ю., Митянов В.С., Кутасевич А.В., Райтман О.А.

Фотохромизм галогензамещенных производных дифильных спиропиранов

Спицын Николай Юрьевич – аспирант кафедры физической химии РХТУ им. Д.И. Менделеева, e-mail: spitsynnik@gmail.com

Митянов Виталий Сергеевич – к.х.н., доцент кафедры технологии тонкого органического синтеза и химии красителей, E-mail: mitianov.v.s@muctr.ru

Кутасевич Антон Викторович – ассистент кафедры технологии тонкого органического синтеза и химии красителей, E-mail: kutasevich.a.v@muctr.ru

Райтман Олег Аркадьевич – к.х.н., заведующий кафедрой физической химии РХТУ им. Д.И. Менделеева, E-mail: raitman.o.a@muctr.ru

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия, 125047, Миусская пл., д. 9

²Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия, 119071, Ленинский пр-т д. 31, корп. 4

В данной работе изучены спектральные свойства, а также исследованы кинетические характеристики спиропиранов, модифицированных галогеновыми заместителями в различных положениях хроменовой части.

Ключевые слова: фотохромизм, сольватохромизм, спиропиран, галогены, кинетика

PHOTOCHROMISM OF HALOGEN-SUBSTITUTED DERIVATIVES OF DIPHILIC SPIROPYRANS

Spitsyn N.Y.¹, Raitman O.A.^{1,2}

¹ D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, 9, Miusskaya sq, Moscow, 125047, Russia.

² A. N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of RAS, 31, Leninsky Prospekt, Moscow, 119071, Russia.

In this work, the spectral properties have been studied and the kinetic characteristics of spiropyrans modified with halogen substituents in different positions of the chromene moiety have been investigated.

Keywords: photochromism, solvatochromism, spiropyran, halogens, kinetics

Разработка наноразмерных систем на основе фотохромных материалов в настоящее время является актуальной и быстро развивающейся областью химии [1]. В этой связи перспективным классом органических фотохромов являются спиропираны, способные обратимо менять цвет, а также фотофизические, фотоэлектрические и физико-химические свойства под действием электромагнитного излучения (рис. 1). Интенсивное изучение таких соединений обусловлено, в частности, перспективностью их применения в молекулярной фотовольтаике, сенсорике, электронике и т.д. [2].

К достоинствам систем на основе спиропиранов стоит, в первую очередь, отнести их относительно высокую термическую стабильность, высокий активационный барьер реакции изомеризации, выраженную спектральную различимость изомеров и возможность стабилизации фотовозбужденной молекулы [3].

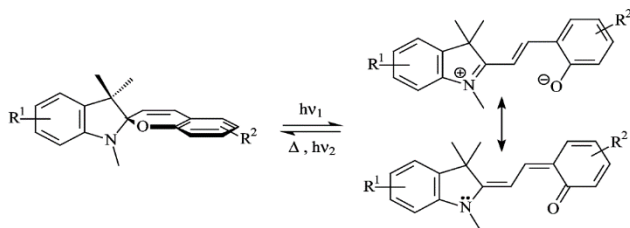


Рис.1. Фотохромные превращения спиропирана под действием света

В настоящей работе в качестве объектов исследования были выбраны: 1'-гексадецил-3',3'-

диметилспиро[хромен-2,2'-индолин] (SP), 6-бromo-1'-гексадецил-3',3'-диметилспиро[хромен-2,2'-индолин] (SP-Br), 6,8-диbromo-1'-гексадецил-3',3'-диметилспиро[хромен-2,2'-индолин] (SP-2Br), 6,8-диiodo-1'-гексадецил-3',3'-диметилспиро[хромен-2,2'-индолин] (SP-2I), представленные на рис. 2.

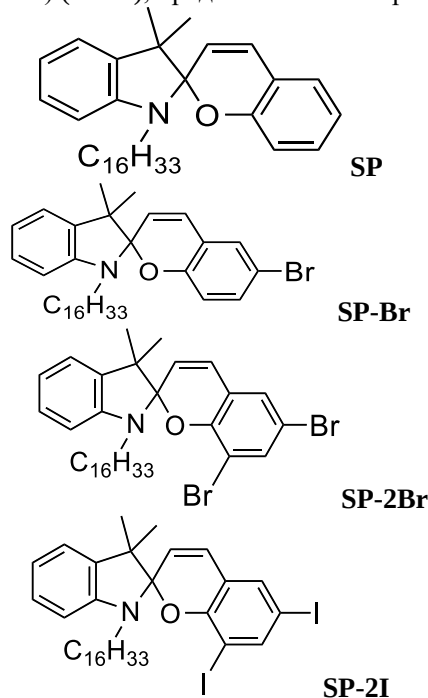


Рис.2. Длинноцепочечные спиропираны, модифицированные галогенами в хроменовой части

Для изучения фотохромных свойств длинноцепочечных производных спиропирана, модифицированных по хроменовому кольцу, были записаны спектры поглощения их закрытых и открытых форм в различных растворителях. При облучении раствора дифильного спиропирана (**SP**) в ацетонитриле УФ-светом (305 нм) в его спектре поглощения появляется новая полоса в области 580

нм, характерная для мероцианиновой формы этого соединения. Модификация этой молекулы бромом в положение 6' (**SP-Br**) смещает максимум поглощения в 589 нм, в то время как модификация двумя бромами в положения 6' и 8' хроеновой части (**SP-2Br**), или двумя йодами (**SP-2I**), смещают полосу мероцианина в длинноволновую область – 600 нм и 605 нм, соответственно (рис.3).

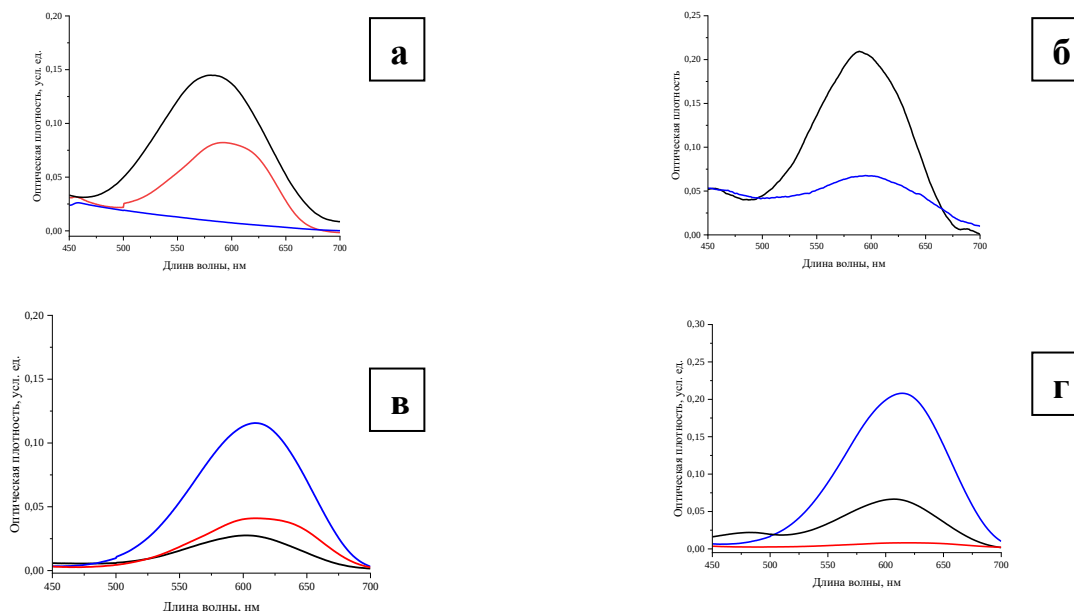


Рис.3. Спектры поглощения производных **SP** в различных растворителях (черный – ацетонитрил, синий – ацетон, красный – хлороформ): **а-SP**; **б-SP-Br**; **в-SP-2Br**; **г-SP-2I**.

Данная закономерность сохраняется и в других органических растворителях (ацетон, хлороформ), что показано на рисунке 3. После прекращения облучения через определённое время происходит спонтанное обесцвечивание растворов вследствие протекания обратной термической реакции рециклизации мероцианинов в исходные спироформы. Равновесие циклических и мероцианиновых изомеров изученных спиропиранов в основном состоянии смещено в существенной степени в сторону циклических форм. Известно, что смещению равновесия в сторону циклических изомеров способствует введение в хроменую часть спиропирана электронодонорных заместителей [4]. Введение же электроноакцепторных групп (NO_2 , Hal , CO , CN и др.) наряду с повышением полярности растворителей повышает термодинамическую устойчивость мероцианиновых форм, в связи с чем скорость темновой релаксации мероцианина в спироформу снижается. При увеличении полярности

растворителя в спектрах поглощения изучаемых соединений наблюдается гипсохромный сдвиг полосы мероцианиновой формы молекулы, обусловленный диполь-дипольным взаимодействием молекул растворителя и полярной части фотохрома (таблица 1).

Очевидно, что с понижением полярности среды происходит уменьшение разности энергий электронных переходов в открытой и закрытой формах, в результате чего полярные растворители стабилизируют открытую форму вследствие её сольватации. Таким образом, было выявлено, что все представленные в работе соединения обладают отрицательным сольватохромизмом.

Для определения кинетических характеристик фотохимических процессов, протекающих в результате темновой релаксации, проведен анализ временных зависимостей интенсивности поглощения «открытых» форм соединений после прекращения облучения (рис.4).

Таблица 1- Максимумы поглощений открытых форм спиропиранов в различных растворителях

Растворитель Фотохром	Ацетонитрил ($\mu=3,94$)	Ацетон ($\mu=2,85$)	Хлороформ ($\mu=1,15$)
SP	580 нм	-	592 нм
SP-Br	589 нм	594 нм	-
SP-2Br	600 нм	605 нм	610 нм
SP-2I	605 нм	612 нм	616 нм

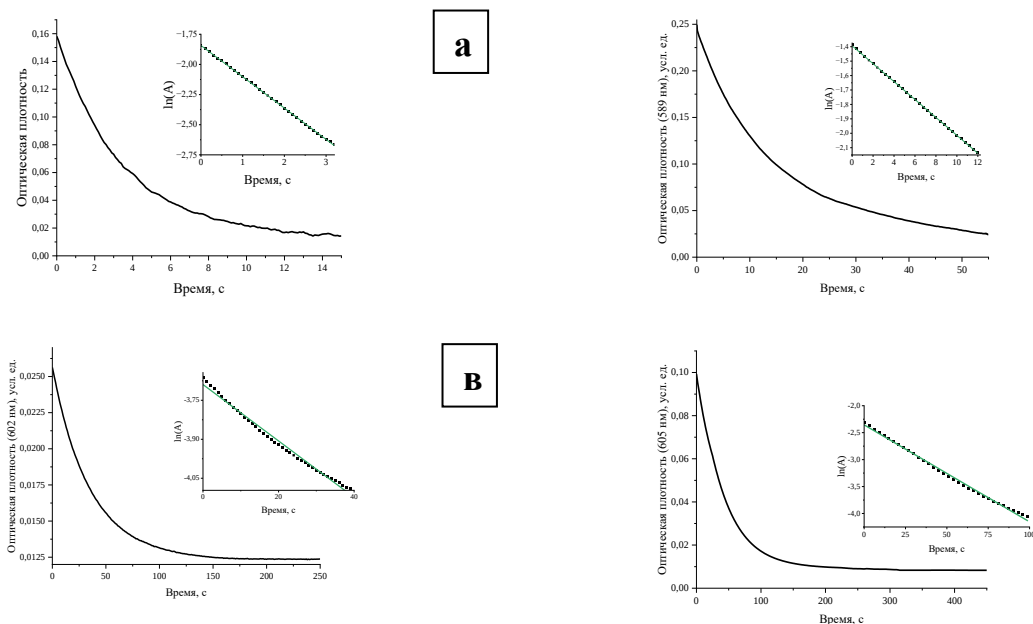


Рис. 4. Изменения во времени полосы поглощения растворов: *а-SP*; *б-SP-Br*; *в-SP-2Br*; *г-SP-2I*: (1×10^{-4} моль/л) в ацетонитриле при темновой релаксации; **На вставке** представлена кинетика обесцвечивания окрашенной формы данных соединений в полулогарифмических координатах.

Темновая релаксация исходного спиропирана (SP) из мероцианиновой формы в исходное состояние является быстрым процессом. Период полупревращения ($\tau_{1/2}$) для обесцвечивания данного спирособъединения в ацетонитриле составляет величину порядка 4,3 с. Кинетика этого процесса подчиняется уравнению первого порядка (вставка к рисунку 4а). Константа скорости для реакции 1-го порядка вычисляется по формуле $k = \frac{\ln A_0}{t}$ и составляет $k = 0,161 \text{ с}^{-1}$. Введение брома в положение 6-хроменовой части спиропирана замедляет процесс темновой релаксации в несколько раз ($\tau_{1/2} = 11,2 \text{ с}$), а пришивка двух бромов или двух йодов в положение 6' и 8' ещё сильнее замедляет реакцию обесцвечивания системы в темноте ($\tau_{1/2} = 24 \text{ с}$ -для **SP-2Br**, $\tau_{1/2} = 38,4 \text{ с}$ -для **SP-2I**) по сравнению с темновой релаксацией незамещенной молекулы спиропирана. Очевидно, что с увеличением дипольного момента и сольватационного эффекта молекулы время жизни мероцианиновых форм длинноцепочечных спиропиранов увеличивается, что хорошо согласуется с результатами кинетических исследований незамещенных спирособъединений.

Полученные результаты открывают широкие перспективы использования дифильных спирособъединений для разработки светочувствительных молекулярных оптоэлектронных систем, скоростью работы и

оптическими характеристиками которых можно управлять путем модификации фотохромов различными функциональными группами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (проект FSSM-2023-0003, соглашение о предоставлении гранта № 075-03-2024-160).

Список литературы

1. Барачевский В.А. Фотохромизм и его применение / В.А. Барачевский, Г.И. Лашков, В.А. Цехомский // М.: Химия. 1977. С. 280.
2. Минкин В.И. Фотоконтролируемые молекулярные переключатели на основе бистабильных спироциклических органических и координационных соединений. // Успехи Химии. 2013. Т.82. № 1. С. 1–26.
- 3 D. A. Ivakhnenko, A. V Shokurov, G. V Lyubimova, N. L. Zaichenko, V. V Arslanov, O. A. Raitman. Photochromic transformations of amphiphilic spiropyran in acetonitrile solutions and at the air/water interface. // Russ. Chem. Bull. Vol. 67. N. 12. 2018. P.P. 2266–2270.
4. Yu. M. Selivantev, b, A. N. Morozov, N. L. Zaichenko, A. V. Lyubimov, and O. A. Raitman // Quantum-Chemical Modeling of Optical and Physicochemical Properties of Amphiphilic Spiropyranes // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, 2023, Vol. 59, Suppl. 1, pp. S110–S123

УДК 544.72.05

Дегтярева В.А., Митянов В.С., Кутасевич А.В., Райтман О.А.

Влияние катионов меди на физико-химические свойства мономолекулярных пленок 1',3'-дигидро-1'-гексадецил-3'3'-диметил-6-нитроспиро[2h-бензопиран-2,2'-(2h)индола] на границе раздела воздух/вода**Дегтярева Вероника Андреевна** – магистр 2-го года обучения, факультет естественных наук; e-mail: degtyareva.v.a@muctr.ru;**Митянов Виталий Сергеевич** – к.х.н., доцент, кафедра технологии тонкого органического синтеза и химии красителей; РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, 125047, Миусская площадь, 9.**Кутасевич Антон Викторович** – к.х.н., ассистент, кафедра технологии тонкого органического синтеза и химии красителей; РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, 125047, Миусская площадь, 9.**Райтман Олег Аркадьевич** – к.х.н., заведующий кафедрой физической химии; РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, 125047, Миусская площадь, 9; ИФХЭ РАН, Москва, 119071 Ленинский проспект, д.31, корп.4.

В данной работе рассмотрены физико-химические свойства смешанных монослоев 1',3'-дигидро-1'-гексадецил-3'3'-диметил-6-нитроспиро[2H-бензопиран-2,2'-(2H)индола] (SP-16) с цетиловым спиртом (CetylOH) на поверхности воды. Исследовано комплексообразование данной системы с катионами меди. Индуцируемые Cu^{2+} изменения физико-химических характеристик монослоев спиропирана могут быть использованы для разработки молекулярных сенсорных систем для детектирования катионов меди (II) в водных средах.

Ключевые слова: монослой Ленгмюра, спиросоединения, смешанные монослои, комплексообразование.

INFLUENCE OF COPPER CATIONS ON THE PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF MONOMOLECULAR FILMS OF 1',3'-DIHYDRO-1'-HEXADECYL-3'3'-DIMETHYL-6-NITROSPIRO[2H-BENZOPYRAN-2,2'-(2H)INDOLE] AT THE AIR/WATER INTERFACE.Degtyareva V.A.¹, Mitianov V.S.¹, Kutasevich A.V.¹, Raitman O.A.^{1,2}¹ Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation² Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

In this work, the physicochemical properties of mixed monolayers of 1',3'-dihydro-1'-hexadecyl-3'3'-dimethyl-6-nitrospiro[2H-benzopyran-2,2'-(2H)indole] (SP-16) with cetyl alcohol (CetylOH) are considered. The complexation of this system with copper cations has been investigated. The changes induced by Cu^{2+} in physicochemical characteristics of spiropyran can be used for the development of molecular sensor systems for copper (II) cations detection in aqua media.

Keywords: Langmuir monolayers, spiro-compounds, mixed monolayer, complexation.

Введение.

Хемосенсорные устройства – это устройства, способные обнаруживать химические вещества в окружающей среде [1]. Они работают на основе различных принципов, включая химические реакции, изменение физических свойств веществ, а также биологические процессы. Для обнаружения целевых веществ широкое распространение получили электрохимические сенсоры, оптические сенсоры, а также биосенсоры, на основе биологических чувствительных элементов, таких как ферменты или антитела [2-4]. Одной из актуальных задач современной химии является разработка и исследование супрамолекулярных фоточувствительных систем, способных в присутствии катионов металлов давать окрашенные координационные системы [5]. Спироциклические соединения обладают узкой полосой поглощения, а также высокой термической стабильностью. Они проявляют фотохромные свойства в растворах, полимерных матрицах и самоорганизованных монослоях. Такие соединения способны под действием света менять свое строение, конформацию, цвет, а также физико-химические и биологические

свойства [6-8]. Фотохромизм спиросоединений основан на обратимости перехода между бесцветной “закрытой” спиропирановой формой молекулы и окрашенным “открытым” мероцианиновым изомером [9]. В результате облучения УФ-светом из спиро-формы образуется мероцианин, который возвращается в закрытую форму в темноте или при облучении видимым светом. Взаимодействие спиропиранов с ионами некоторых металлов приводит к разрыву связи С-О пиранового кольца и образованию координационных соединений с мероцианиновой формой фотохрома [10]. В связи с этим существует принципиальная возможность обнаруживать такие катионы по изменению спектра поглощения, вызванному координацией металла [11,12]. Однако до настоящего времени вопрос о том, сохраняется ли такая способность у спиропиранов в ультратонких пленках, остается открытым.

Монослой Ленгмюра, сформированные на границе раздела воздух/вода, представляют собой удобную модель для изучения свойств и процессов, происходящих в двумерных материалах [13,14]. Такие системы часто используются для изучения межмолекулярных взаимодействий, поверхностных

свойств материалов, а также адсорбционных процессов на межфазных границах. Монослой Ленгмюра и пленки Ленгмюра-Блоджетт предоставляют исследователям уникальные возможности контролировать толщину слоя, регулировать упорядоченность и структуру 2D материалов, а также исследовать взаимодействия молекул с различными поверхностями [15,16]. Применение поверхностно-активных веществ (ПАВ) с селективностью по отношению к различным агентам позволяет создавать ультратонкие пленки с сенсорными свойствами. В связи с этим, основной целью настоящей работы является исследование комплексобразующих свойств мономолекулярных пленок на основе дифильного 1',3'-дигидро-1'-гексадецил-3'3'-диметил-6-нитроспиро[2Н-бензопиран-2,2'-(2Н)индола] на поверхности водных субфаз.

Экспериментальная часть.

Дифильный спиропиран 1',3'-дигидро-1'-гексадецил-3'3'-диметил-6-нитроспиро[2Н-бензопиран-2,2'-(2Н)индол] (SP-16) синтезирован по известной методике [17]. Структура SP-16 и его фотохромные переходы представлены на рисунке 1.

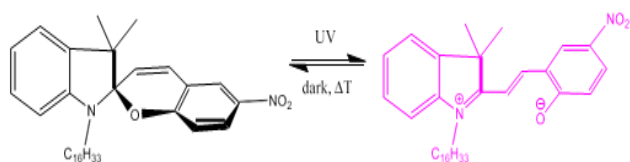


Рисунок 1. Структура и фотохромная реакция SP-16

Для изучения монослоев спиросоединения на водных субфазах готовили $1 \cdot 10^{-4}$ М раствор SP-16 в

свежеперегнанном хлороформе, а также раствор цетилового спирта (CetOH) с концентрацией $1 \cdot 10^{-2}$ М в том же растворителе. Далее растворы смешивали в соотношении 100:1. Для изучения комплексобразования готовили растворы перхлоратов металлов в дионизованной воде с различной концентрацией.

Для формирования и изучения монослоев использовали установку Kibron (Inc. Oy. Malminkaari 23 A, 00700 Helsinki, Finland). Фотохромные характеристики SP-16 исследовали при возбуждении спиросоединения с помощью ультрафиолетовой лампы (365 нм). Запись электронных спектров поглощения при отражении от водной субфазы осуществляли с помощью оптоволоконного спектрофотометра AvaSpec-2048 (Avantes, Нидерланды), оснащенного рефлектометрическим пробником. Конструкция установки позволяет регистрировать спектры поглощения монослоя на поверхности субфазы непосредственно в процессе сжатия.

Результаты и обсуждение.

Ранее было показано, что исследуемый спиропиран в закрытой форме не образует истинные ленгмюровские монослои на поверхности воды вследствие своей гидрофобной природы (рис. 2а) [14]. Для формирования стабильных мономолекулярных пленок из недифильных соединений используют так называемые разбавители. Смешанные растворы SP-16 и цетилового спирта формируют стабильные монослои как при облучении ультрафиолетом, так и в темноте (рис.2а).

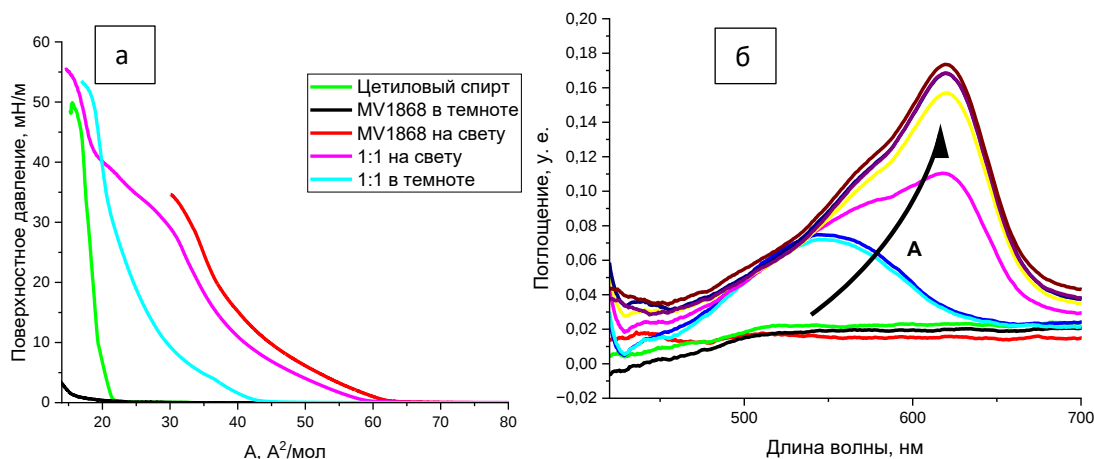


Рисунок 2. Изотермы сжатия монослоев Ленгмюра SP-16 в индивидуальном состоянии и в смеси с цетиловым спиртом (а). Спектры поглощения монослоя SP-16, записанные в процессе сжатия смешанного монослоя при облучении УФ-светом (б)

Спектры поглощения монослоев на основе длинноцепочечного спиропирана, записанные в процессе сжатия при облучении ультрафиолетовым светом (рис. 2б), свидетельствуют о том, что молекулы SP-16 сохраняют свои фотохромные свойства при переходе из растворенного в двумерное упорядоченное состояние.

Комплексообразующие свойства SP-16 в органических растворителях были изучены путем добавления к растворам этого соединения перхлоратов различных металлов. Установлено, что исследуемый спиропиран взаимодействует с катионами меди (II), в результате чего в спектре поглощения раствора появляется новая полоса в области 520 нм (рис.3), что свидетельствует о

переходе фотохрома в мероцианиновую форму и образовании комплекса с металлом.

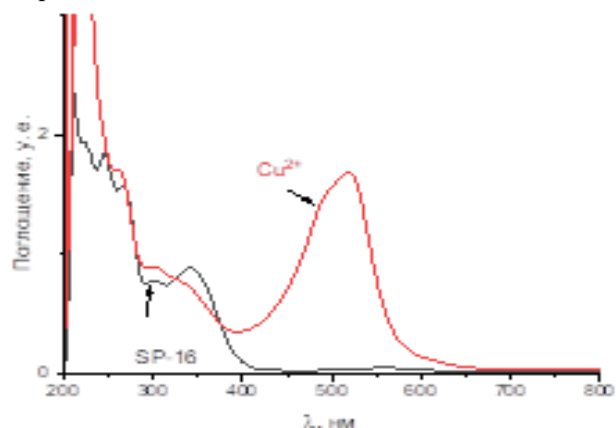
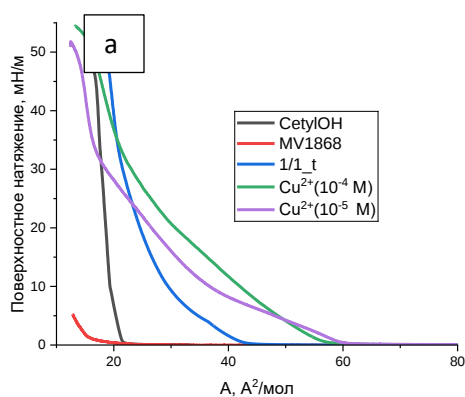


Рисунок 3. Спектры поглощения SP-16 в ацетонитриле без (черная линия) и при добавлении катионов меди (II) (красная линия)



На рисунке 4а представлены изотермы сжатия монослоя смеси SP-16/CetOH в соотношении 1/1 на поверхности деионизованной воды, а также водных растворов меди с концентрациями 10^{-4} М и 10^{-5} М. Очевидно, что изотермы на субфазах, содержащих катионы Cu^{2+} , смещены в сторону больших площадей, что свидетельствует о взаимодействии монослоя с этим металлом. Можно заметить, что комплексы металла со спиром соединением образуют более эластичные монослои, причем увеличение концентрации меди в субфазе приводит к снижению эластичности, о чем свидетельствует более резкий подъем изотермы в области низких поверхностных давлений (до 10 мН/м). Анализ электронных спектров поглощения, записанных в процессе сжатия монослоев на медной субфазе (рис 4б), подтвердил образование открытой мероцианиновой формы и комплексообразование с катионами Cu^{2+} .

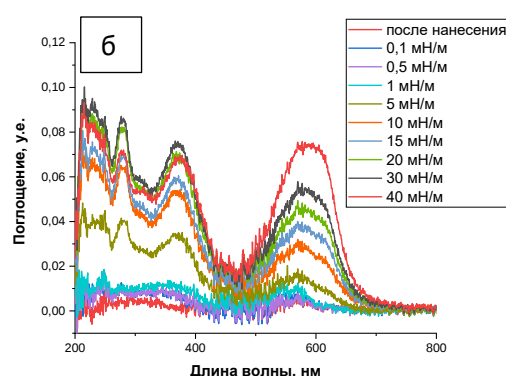


Рисунок 4. а) Изотермы сжатия монослоев SP-16/CetOH на субфазе, содержащей ионы меди. б) Спектры поглощения записанные в процессе сжатия монослоя SP-16/CetOH на медной субфазе с концентрацией соли металла 10^{-4} М

Выводы

Таким образом, установлено, что спиропиран SP-16 в смеси с цетиловым спиртом формирует стабильные монослои на поверхности водной субфазы. Показано, что монослои Ленгмюра на основе такой системы проявляют фотохромные свойства. Выявлено, что добавление в субфазу щелочных, щелочноземельных, а также большинства тяжелых и переходных металлов не влияет на форму и положение изотермы сжатия SP-16/CetOH, в то время как введение в воду катионов Cu^{2+} сдвигает изотерму в сторону больших площадей с одновременным ростом полосы поглощения монослоя в области 580 нм, что свидетельствует об эффективном связывании с катионами меди с фотохромом на границе раздела вода/воздух. Установлено, что ионы $\text{Cu}(\text{II})$, растворенные в водной субфазе, влияют на фазовые переходы и морфологию монослоев. Полученные данные открывают широкие перспективы использования дифильных спиром соединений для создания высокочувствительных, селективных сенсорных системы для определения катионов металлов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (проект FSSM-2023-0003,

соглашение о предоставлении гранта № 075-03-2024-160).

Список литературы.

1. Wu D. et al. Fluorescent chemosensors: the past, present and future // Chemical Society Reviews. – 2017. – Т. 46. – №. 23. – С. 7105-7123.
2. Avramov I. D., Ivanov G. R. Layer by layer optimization of Langmuir–Blodgett films for surface acoustic wave (SAW) based sensors for volatile organic compounds (VOC) detection // Coatings. – 2022. – Т. 12. – №. 5. – С. 669.
3. Silva E. A. et al. Volatile organic compounds detection by electrical sensors using polyalkylthiophene-based Langmuir–Blodgett films // SN Applied Sciences. – 2019. – Т. 1. – С. 1-9.
4. Sołoducho J., Cabaj J., Świąt A. Structure and sensor properties of thin ordered solid films // Sensors. – 2009. – Т. 9. – №. 10. – С. 7733-7752.
5. Минкин В.И. Фотоконтролируемые молекулярные переключатели на основе бистабильных спироциклических органических и координационных соединений // Успехи химии. – 2013. – Т. 82, № 1. – С. 1–26.

6. Klajn R. Spiropyran-based dynamic materials // *Chem. Soc. Rev.* - 2014. - Vol. 43, № 1. - P. 148–184. DOI: 10.1039/c3cs60181a.
7. Kohl-Landgraf J., Braun M., Özçoban C. et al. Dynamics of a photochromic spiropyran under aqueous conditions // *EPJ Web Conf.* - 2013. - Vol. 41. - P. 2–4.
8. Minkin V.I. Photo-, thermo-, solvato-, and electrochromic spiroheterocyclic compounds // *Chem. Rev.* - 2004. - Vol. 104, № 5. - P. 2751–2776.
9. Громов С. П. Фотохромные свойства органических молекул: учебное пособие / Гл. редактор В. Д. Капкин. – М.: Изд.: компьютерная верстка С. П. Громов. – 2008. – 50 с.
10. Minkovska S. et al. Substituent and solvent effect on the photochromic properties of a series of spiroindolinonaphthooxazines // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.* – 2004. – Т. 163. – №. 1-2. – С. 121-126.
11. Лукьянова М. Б. и др. Исследование фотохромизма и комплексообразования новых производных спиропиранов, как потенциальной основы светуправляемых молекулярных переключателей // *Фундаментальные исследования.* – 2013. – №. 10-9. – С. 1968-1972.
12. Fedorov Y. V. et al. Modulation of photochromic properties of spirooxazine bearing sulfobutyl substituent by metal ions // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.* – 2019. – Т. 371. – С. 453-460.
13. Xu L. et al. Continuous Langmuir–Blodgett deposition and transfer by controlled edge-to-edge assembly of floating 2D materials // *Langmuir.* – 2018. – Т. 35. – №. 1. – С. 51-59.
14. Arslanov V. V. et al. Planar Supramolecular Systems: Assembly and Functional Potential // *Colloid J.* – 2022. – Vol. 84. – №. 5. – P. 581-610.
15. Seoane R. et al. Thermodynamic and Brewster angle microscopy studies of fatty acid/cholesterol mixtures at the air/water interface // *The Journal of Physical Chemistry B.* – 2000. – Т. 104. – №. 32. – С. 7735-7744.
16. Суходолов Н. Г. Новые материалы, полученные методом Ленгмюра—Блоджетт, и их применение в нанотехнологии и приборостроении (ч. 1. Гибридные материалы) / Суходолов Н. Г., Иванов Н. С., Подольская Е. П. // *Научное приборостроение.* – 2013. – 23, № 1. - 86–105 с.

Химическая технология неорганических веществ

УДК 541.128:546.655

Боброва М.С., Юн Э.А., Либерман Е.Ю., Конькова Т.В., Клеусов Б.С.

Каталитическая активность флюоритоподобных твердых растворов $\text{Ce}_{0,85}\text{Zr}_{0,10}\text{Me}_{0,05}\text{O}_{2-\delta}$, где Me – La, Nd, Gd, в реакции полного окисления метана

Боброва Мария Сергеевна – студентка 4 курса бакалавриата факультета ТНВ и ВМ;

РХТУ им. Д. И. Менделеева, 125047. г. Москва. Миусская пл. д. 9

Юн Эрик Артемович – студент 4 курса бакалавриата факультета ТНВ и ВМ; e-mail: eriliz.shilov@mail.ru

РХТУ им. Д. И. Менделеева, 125047. г. Москва. Миусская пл. д. 9

Либерман Елена Юрьевна – д.х.н., доцент кафедры ТНВ и Э,

РХТУ им. Д. И. Менделеева, 125047. г. Москва. Миусская пл. д. 9

Конькова Татьяна Владимировна – д.т.н., профессор кафедры ТНВ и ЭП,

РХТУ им. Д. И. Менделеева, 125047. г. Москва. Миусская пл. д. 9

Клеусов Борис Сергеевич – научный сотрудник,

АО «НИИГрафит», 111524. г. Москва. ул. Электродная. д.2. стр. 1

Флюоритоподобные твердые растворы $\text{Ce}_{0,85}\text{Zr}_{0,10}\text{Me}_{0,05}\text{O}_{2-\delta}$, где Me – La, Nd, Gd синтезированы методом соосаждения с последующей термообработкой. Материалы охарактеризованы методами рентгенофазового анализа, рентгеновской флуоресцентной спектроскопии, низкотемпературной адсорбции азота, просвечивающей электронной микроскопии. Каталитическое тестирование проведено в реакции полного окисления метана. Синтезированные материалы проявляют высокую активность, при этом каталитическая активность твердых растворов зависит от ионного радиуса редкоземельного допанта и уменьшается в ряду $\text{La} \rightarrow \text{Nd} \rightarrow \text{Gd}$. Показана перспективность применения $\text{Ce}_{0,85}\text{Zr}_{0,10}\text{La}_{0,05}\text{O}_{2-\delta}$ качестве носителя палладия. Каталитическая активность 0.5% $\text{PdO}/\text{Ce}_{0,85}\text{Zr}_{0,10}\text{La}_{0,05}\text{O}_{2-\delta}$ превосходит активность образца сравнения 0.5% $\text{PdO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, что демонстрирует целесообразность применения синтезированного твердого раствора в качестве носителя активного компонента.

Ключевые слова: диоксид церия, твердый раствор, полное окисление метана

THE CATALYTIC ACTIVITY OF HIGHLY DISPERSED SOLID SOLUTIONS $\text{Ce}_{0,85}\text{Zr}_{0,10}\text{Me}_{0,05}\text{O}_{2-\delta}$, where Me is La, Nd, Gd, IN THE REACTION OF COMPLETE OXIDATION OF METHANE

Bobrova M.S., Yun E.A., Liberman E.Yu., Konkova T.V., Kleusov B.S.*

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

*JSC "Research Institute of Structural Materials Based on Graphite", Moscow, Russian Federation

Fluorite-like solid solutions $\text{Ce}_{0,85}\text{Zr}_{0,10}\text{Me}_{0,05}\text{O}_{2-\delta}$, where Me – La, Nd, Gd are synthesized by the method of co-deposition followed. The materials were characterized by XRD, EDX, low-temperature nitrogen adsorption, TEM. Catalytic testing was carried out in the reaction of complete oxidation of methane. The synthesized materials exhibit high activity in the reaction of complete oxidation of methane. The catalytic activity of solid solutions depends on the ionic radius of the rare earth dopant and decreases in the range $\text{La} \rightarrow \text{Nd} \rightarrow \text{Gd}$. The prospects of using $\text{Ce}_{0,85}\text{Zr}_{0,10}\text{La}_{0,05}\text{O}_{2-\delta}$ are shown, as a palladium carrier. The catalytic activity is 0.5% $\text{PdO}/\text{Ce}_{0,85}\text{Zr}_{0,10}\text{La}_{0,05}\text{O}_{2-\delta}$. The activity of the reference sample exceeds 0.5% $\text{PdO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, which demonstrates the expediency of using the synthesized solid solution as a carrier of the active component.

Keywords: cerium dioxide, solid solution, complete oxidation of methane

В настоящее время одной из глобальных экологических проблем, стоящих перед человечеством, является загрязнение атмосферы, что обусловлено главным образом деятельностью человека, в частности использования природных видов топлива, в результате которого происходит загрязнение такими токсичными веществами, как угарный газ, углеводороды, сажа и др. С целью сокращения эмиссии вредных веществ предлагается применение более экологически чистого метана, преимуществом которого является сокращение выбросов парникового газа CO_2 , а также отсутствие твердых частиц и сернистых соединений, приводящих к возникновению смога. Однако существенным недостатком метана является его высокий парниковый эффект, превышающий таковой для диоксида углерода в 10 - 12 раз, что вызывает необходимость исключения загрязнения атмосферу в случае его применения в промышленности, теплоэнергетике и автомобильном транспорте. Одним из путей решения этой проблемы

является проведение каталитического (беспламенного) сжигания метана. В качестве катализаторов полного окисления метана применяют системы на основе благородных металлов ($\text{MO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, где M – Pd, Pt) и сложнооксидных композиций. Преимуществом палладийсодержащих катализаторов является их высокая активность и стоимость, недостатком - низкая термическая устойчивость, что значительно сокращает срок эксплуатации катализаторов. Решением этой проблемы могло быть применение в качестве носителя диоксида церия и церийсодержащих флюоритоподобных твердых растворов, содержащих ионы d- и f-элементов, что позволяет увеличить каталитическую активность, снизить температуру проведения процесса, и тем самым увеличить срок эксплуатации катализатора. Цель работы - синтез катализаторов $\text{Ce}_{0,85}\text{Zr}_{0,10}\text{Me}_{0,05}\text{O}_{2-\delta}$, где Me – La, Nd, Gd и определение их каталитической активности в реакции полного окисления метана.

Синтез $\text{Ce}_{0,85}\text{Zr}_{0,10}\text{Me}_{0,05}\text{O}_{2-\delta}$, где Me – La, Nd, Gd проводили путем соосаждения гидроксидов церия, циркония и редкоземельных металлов. Для синтеза использовали нитраты церия (III) и редкоземельных металлов и нитрата циркония. Исходные растворы нитратов металлов были приготовлены на изопропиловом спирте, концентрация их составляла 0.5 моль/л. Для осаждения растворы солей смешивали в заданном стехиометрическом соотношении. Осаждение проводили путем добавления раствора гидроксида аммония (0.5 моль/л) до достижения pH 10-11 единиц. Осадок выдерживали под слоем маточного раствора в течение 1 часа, затем отфильтровали на вакуум-фильтре, тщательно промывали дистиллированной водой. Осадок сушили при 80°C в течение 10 ч и прокаливали в муфельной печи при температуре 550°C в течение 2 ч. Расчетное количество прекурсора - ацетилацетоната палладия $\text{Pd}(\text{C}_2\text{H}_7\text{O}_2)_2$ в количестве 0.5 мас.% (в пересчете на металл) растворяли при нагревании в этиловом спирте. Полученный раствор смешивали с синтезированным образцом, выдерживали на водяной бане при температуре кипения этанола (78°C) до полного испарения растворителя. Затем прокаливали при температуре 250°C в течение 2 часов. Для проведения сопоставительных исследований использовали образец сравнения 0.5% $\text{PdO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, для приготовления которого в качестве носителя применяли гранулированный $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Размер гранул носителя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ составлял 0,4 – 1 мм, удельная поверхность – 185 м²/г, суммарный объем пор – 0,501 мл/г. Нанесение палладия проводилось согласно по вышеописанной методике.

Фазовый состав синтезированных материалов исследовали методом рентгеновской дифракции на установке Bruker D8 Advance (Bruker, Германия) с монохроматическим $\text{CuK}\alpha$ -излучением ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) с шагом 0.01° и временем накопления 0.3 с/шаг. Расчет кристаллографических характеристик проводился методом полнопрофильного анализа с применением программного обеспечения дифрактометра Toras R. Расчет области когерентного рассеяния (ОКР) проводили по уравнению Селякова–Шеррера. Элементный состав образцов определяли методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии (РФЛ) с помощью анализатора X-MAX («Oxford Instruments», Великобритания). Дисперсные свойства катализаторов определяли методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на электронном микроскопе JEOL JEM-2100 (Япония). Текстульные характеристики образцов исследовали методом низкотемпературной адсорбции азота на анализаторе NOVA 1200e (Quantachrome, США). Активацию образцов проводили при температуре 200°C в течение 4 часов. Удельную поверхность ($S_{\text{уд}}$) материалов рассчитывали по уравнению Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ), суммарный объем пор (V_{Σ}) определяли при относительном давлении P/P_s 0.99, распределение пор по размерам – по уравнению Баррета-Джойнера-

Халенды (ВЖ) с использованием программного обеспечения анализатора. Каталитическую активность синтезированных материалов в реакции полного окисления метана определяли проточным методом. Навеску катализатора массой 1 г смешивали с кварцем для предотвращения локального перегрева и помещали в U-образный кварцевый реактор. Затем через реактор пропускали газовую смесь и производили нагрев до необходимой температуры. Тестирование катализаторов в реакции полной конверсии метана исследовали на модельной смеси: CH_4 – 1 об.%; O_2 – 8 об.%; N_2 – баланс (ОАО «Линде Газ Рус») при скорости подачи газовой смеси 60 мл/мин в интервале температур от 20 до 700°C.

Для оценки активности катализаторов использовали температуры 50% - и 90%-ой конверсии метана.

Исследования фазового состава синтезированных материалов, проведенные методом рентгеновской дифракции, показали, что образцы имеют кубическую кристаллическую решетку. Рефлексы 28,5; 33,1; 47,5; 56,3; 59,1; 69,4 и 76,7 соответствуют кристаллографическим граням (111), (200), (220), (311), (222) и (400) диоксида церия. При этом на рентгенограмме не наблюдается пиков, которые можно было бы отнести к соединениям циркония или редкоземельных металлов. Однако согласно результатам элементного анализа, содержание компонентов соответствует заданному условиям эксперимента химическому составу синтезированных образцов. Причиной этого является формирование твердых растворов замещения на основе кубической решетки диоксида церия, на что указывает смещение рефлекса в область больших углов и уменьшение величины параметра кристаллической решетки. Параметр решетки синтезированных образцов меньше такого для диоксида церия, что, очевидно, обусловлено замещением ионов Ce^{+4} в позициях кристаллической решетки ионами Zr^{+4} (0,82 Å по Белову и Бокию) и РЗМ ($\text{La}^{+3} - 1,04 \text{ \AA}$, $\text{Nd} - 0,99 \text{ \AA}$, $\text{Gd} - 0,94 \text{ \AA}$ по Белову и Бокию) (табл.1). При этом наблюдается корреляция между величиной параметра решетки твердого раствора и размером иона-допанта РЗМ. Так, наиболее высокое значение параметра характерно для образца $\text{Ce}_{0,85}\text{Zr}_{0,10}\text{La}_{0,05}\text{O}_{2-\delta}$, ион-допант La^{+3} которого имеет самый большой ионный радиус. Согласно результатам расчетов ОКР синтезированных образцов, проведенных по уравнению Селякова-Шеррера, наблюдается уменьшение размера кристаллитов твердых растворов относительно диоксида церия (28 нм), что обусловлено частичной сегрегацией допантов на поверхности, приводящей к возникновению междоменных границ, ограничивающих рост кристаллитов, что способствует увеличению дисперсности системы. На рентгенограмме $\text{PdO}/\text{Ce}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}\text{La}_{0,05}\text{O}_{2-\delta}$ не удалось обнаружить рефлексы, характерные для соединений палладия, что обусловлено ограниченностью метода рентгеновской дифракции.

Таблица 1

Кристаллографические характеристики, текстурные свойства и каталитическая активность синтезированных образцов

Химический состав	Кристаллографические характеристики		Текстурные характеристики			Каталитическая активность	
	a, Å	ОКР, нм	S _{уд} , м ² /г	V _Σ , мл/г	D, нм	T _{50%} , °C	T _{90%} , °C
CeO ₂	5.413	28	56	0.06	3.8	495	575
Ce _{0,85} Zr _{0,10} La _{0,05} O _{2-δ}	5.406	16.8	83	0.07	3.6	395	472
Ce _{0,85} Zr _{0,10} Nd _{0,05} O _{2-δ}	5.400	13.3	86	0.07	3.7	420	493
Ce _{0,85} Zr _{0,10} Gd _{0,05} O _{2-δ}	5.396	12.5	84	0.07	3.7	470	548
PdO/Ce _{0,85} Zr _{0,10} La _{0,05} O _{2-δ}	5.403	16.5	81	0.05	3.8	285	367

По данным исследований, проведенных методом ПЭМ, образцы обладают сильно агломерированной структурой. Частицы имеют сфероподобную форму, средний размер составляет 12 ± 2 нм. При этом на поверхности образца 0,5%PdO/Ce_{0,85}Zr_{0,15}La_{0,05}O_{2-δ} не наблюдается наличия частиц нанесенных палладийсодержащих соединений.

Синтезированные твердые растворы обладают мезопористой структурой, о чем свидетельствует наличие капиллярно-конденсационного гистерезиса на изотермах адсорбции-десорбции азота. Допирование диоксида церия ионами Zr⁴⁺, La³⁺, Nd³⁺, Gd³⁺ сопровождается развитием удельной поверхности с 56 м²/г до 83 - 86 м²/г, что, очевидно, обусловлено увеличением дефектности материалов. Для синтезированных образцов характерно мономодальное распределение пор по размерам (табл. 1). Преобладающий диаметр пор для исследованных материалов составляет 3.6 - 3.8 нм. После импрегнирования палладия на поверхность Ce_{0,85}Zr_{0,15}La_{0,05}O_{2-δ} наблюдается незначительное уменьшение величин удельной поверхности и пористости.

Окисление метана на церийсодержащих катализаторах протекает по окислительно-восстановительному механизму Марса – Ван Кревелена, в котором активной формой является решеточный кислород, вследствие этого активность катализатора в значительной степени определяется энергией связи «металл - кислород». Для допированных систем энергия связи благодаря наличию кристаллографических искажений ниже, чем для диоксида церия, что способствует увеличению скорости реакции. В результате удаления решеточного кислорода на поверхности катализатора происходит восстановление активных центров – Ce⁴⁺ до Ce³⁺ и образование анионных вакансий, которые в свою очередь восполняются молекулярным кислородом. Следует отметить, что при этом наблюдается корреляция между температурой 90%-ного окисления церийсодержащих твердых растворов и радиусом иона-допанта. Наиболее высокая активность наблюдается для катализатора Ce_{0,85}Zr_{0,10}La_{0,05}O_{2-δ}, имеющего

наибольший ионный радиус из исследованных ионов-допантов (рис. 5). По-видимому, наблюдаемый эффект обусловлен формированием кристаллической структуры, обеспечивающей более высокую подвижность решеточного кислорода. Вследствие этого образец Ce_{0,85}Zr_{0,15}La_{0,05}O_{2-δ} был выбран в качестве носителя активного компонента – палладия.

Катализатор PdO/Ce_{0,85}Zr_{0,10}La_{0,05}O_{2-δ} продемонстрировал более высокую каталитическую активность по сравнению с образцом сравнения 0.5%PdO/Al₂O₃, что обусловлено проявлением носителем собственной каталитической активности, а также формированием различных поверхностных наноструктур палладия и более высокой диспергируемостью нанесенного компонента по поверхности носителя, что, безусловно, способствует повышению активности. На основании проведенных исследований можно констатировать, что высокодисперсные флюоритоподобные твердые растворы Ce_{0,85}Zr_{0,10}Me_{0,05}O_{2-δ}, где Me – La, Nd, Gd проявляют высокую каталитическую активность в реакции полного окисления метана. Установлено наличие корреляции между активностью и ионным радиусом редкоземельного допанта. Наиболее активным является образец Ce_{0,85}Zr_{0,10}La_{0,05}O_{2-δ}, что обусловлено формированием структуры, обладающей наибольшими кристаллографическими искажениями по сравнению с ионами Nd³⁺ и Gd³⁺. Твердый раствор Ce_{0,85}Zr_{0,10}La_{0,05}O_{2-δ} может быть использован в качестве носителя, при этом активность PdO/Ce_{0,85}Zr_{0,10}La_{0,05}O_{2-δ} превосходит активность PdO/Al₂O₃, что указывает на целесообразность применения в составе каталитических композиций.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (FSSM-2023-0004 «Научные основы катализа системами на базе переходных металлов перспективных окислительно-восстановительных реакций селективного превращения углеводородов и кислородсодержащих органических субстратов»).

УДК 628.16

Джима С.В., Гордионик И.А., В.А. Бродский

Влияние pH среды на эффективность сорбции ионов металлов из концентрированного раствора Na_2SO_4

Джима Соломон Воркенех – аспирант факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов; solwegen555@gmail.com.

Гордионик Ирина. Андреевна – магистр 1 года обучения факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов;

Бродский Владимир Александрович – к.х.н., доцент кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В статье рассмотрены исследования по эффективности сорбции тяжелых металлов из концентрированных растворов сульфата натрия (Na_2SO_4). Также исследовано влияние pH среды на удаление ионов меди, никеля и цинка из модельных сточных вод методом сорбции. Для проведения сорбции в качестве сорбента использовали активированный уголь БАУ-А.

Ключевые слова: сорбция, активированный уголь, тяжелые металлы, сточные воды, эффективность

The effect of the pH of the medium on the efficiency of sorption of metal ions from a concentrated Na_2SO_4 solution

Jim S. V., Gordionok I. A., Brodsky V. A.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The article discusses studies on the effectiveness of sorption of heavy metals from concentrated solutions of sodium sulfate (Na_2SO_4). The effect of the pH of the medium on the removal of copper, nickel and zinc ions from model wastewater by sorption was also studied. Activated carbon BAU-A was used as a sorbent for sorption.

Key words: sorption, activated carbon, heavy metals, wastewater, efficiency

Введение

Сорбция – это процесс массопереноса, включающий накопление веществ на границе раздела двух фаз или метод поглощения одного вещества (сорбата) поверхностью другого вещества (сорбента). На эффективность сорбции ионов тяжелых металлов из сточных вод существенное влияние оказывают различные факторы: pH раствора, время контакта, концентрация соли, тип сорбента, размер частиц сорбента и количество сорбента [1].

Сорбция может происходить как физически, так и химически. При физической сорбции молекулы поглощаются поверхностью сорбента без образования новых химических связей. В то время как при химической сорбции происходит образование химических связей между молекулами сорбата и сорбента.

Изучение процесса сорбции имеет важное значение для разработки новых материалов, улучшения технологических процессов и снижения воздействия на окружающую среду [2, 3].

Важную роль в процессе сорбции ионов тяжелых металлов из концентрированных растворов играет pH среды [4-6]. Изменение pH может значительно влиять на эффективность процесса сорбции, поскольку pH влияет на заряд поверхности сорбента и ионизацию металлических ионов в растворе. Это может привести к изменению степени адсорбции металлов и, следовательно, к изменению эффективности процесса сорбции. В данном исследовании мы рассмотрим, как

изменение pH среды влияет на эффективность сорбции ионов металлов из концентрированного раствора сульфата натрия (Na_2SO_4).

Экспериментальная часть

Для изучения влияния pH раствора на процесс сорбции ионов тяжелых металлов был приготовлен концентрированный раствор Na_2SO_4 , концентрация которого составила 100 г/л. Далее в раствор Na_2SO_4 добавляли растворы солей меди, никеля и цинка, содержащие ионы Cu(II) , Ni(II) и Zn(II) с суммарной концентрацией 100 мг/л. Соотношение ионов Cu(II) , Ni(II) и Zn(II) – 1:1:1. pH среды варьировалось в диапазоне 3–12.

Для сорбции ионов металлов использовался березовый активированный уголь марки БАУ-А (ТУ 20.59.54-001-44972796-2020).

Основные характеристики сорбента БАУ-А: крупность зерна: >1,5 мм – не более 25 %; 0,5 – 1,5 мм – не менее 70,0 %; 5,0 насыпная плотность не более 240 г/дм³, общий объем пор в воде не менее 1,6 см³/г; массовая доля золы не более 10 %; имеет адсорбционную активность не менее 70% (по йоду). В данном эксперименте сорбент вводили из расчета 1 г сорбента на 100 мл раствора Na_2SO_4 , содержащего ионы Cu(II) , Ni(II) и Zn(II) , процесс сорбции проводили в реакторе при перемешивании.

Схема установки для проведения процесса сорбции в реакторе представлена на рисунке 1:

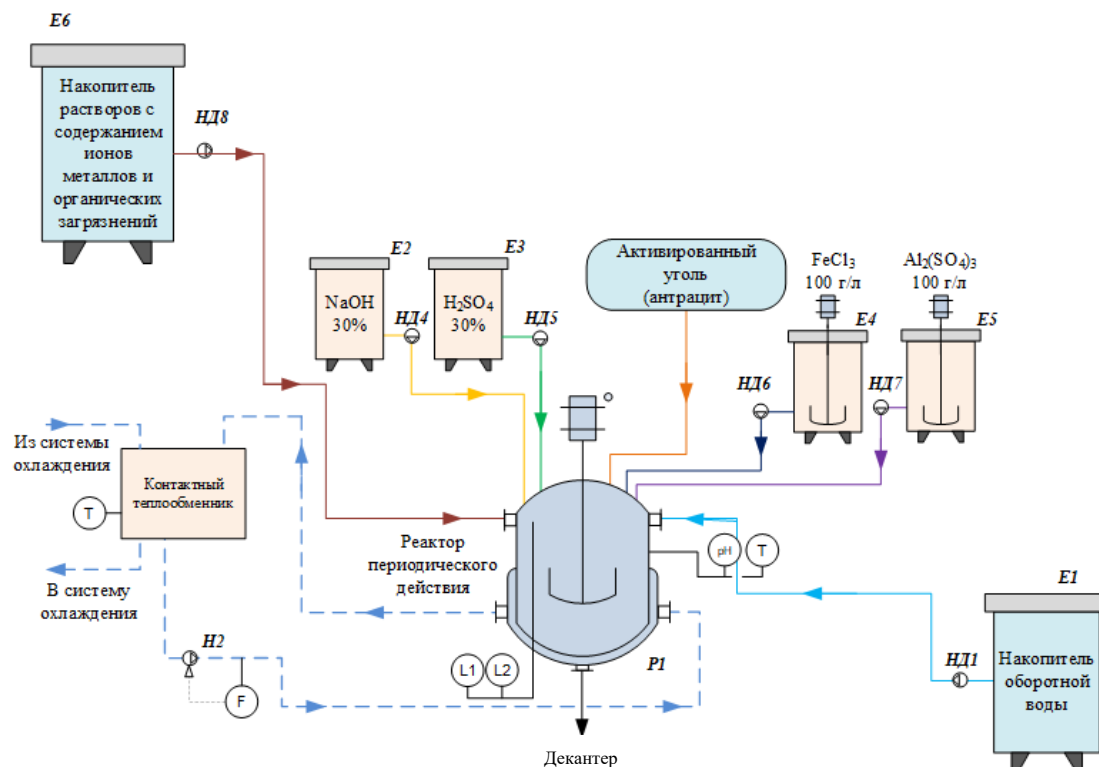


Рис.1. Принципиальная схема переработки жидких отходов, содержащих органические и неорганические компоненты

Сорбционная активность сорбентов Γ , (моль/г) рассчитывалась по формуле 1:

$$\Gamma = \frac{(C_{\text{исх}} - C_{\text{кон}}) \times V_{\text{эл}}}{m} \quad (1)$$

где $C_{\text{исх}}$ и $C_{\text{кон}}$ – начальная и конечная концентрация ионов металла, моль/л; $V_{\text{эл}}$ – объем электролита, л; m – масса сорбента, г.

Массовую концентрацию металлов определяли с использованием атомно-абсорбционного спектрометра KVANT-2A по стандартизованной методике. Для определения электропроводности раствора сточных вод до и после процесса сорбции использовали портативный кондуктометр (Mettler-Toledo Education Line EL 3).

На рис. 2 представлена зависимость pH среды от остаточной концентрации ионов тяжелых металлов в присутствии сорбента.

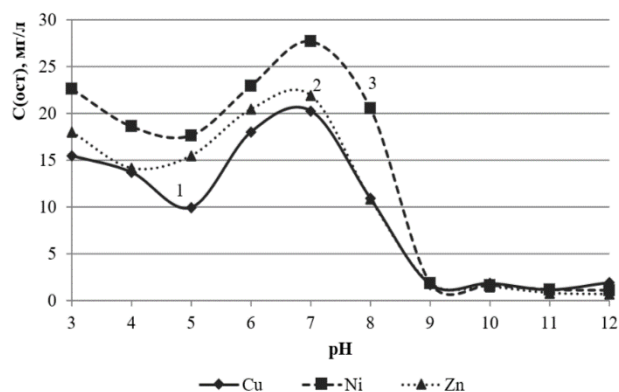


Рис.2. Зависимость pH от остаточной концентрации в присутствии сорбента

Условия эксперимента: время = 2 часа; $C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 100 \text{ г/л}$; Сорбент БАУ-А = 10 г/л

Анализируя данные представленные на рисунке 1, можно сделать вывод, что pH среды раствора оказывает существенное влияние на сорбцию ионов Cu(II) , Ni(II) и Zn(II) . Остаточная концентрация ионов Cu(II) , Ni(II) и Zn(II) в щелочной среде очень низкая (pH 9 - 12), что свидетельствует об эффективности сорбции ионов тяжелых металлов при высоких значениях pH.

При этом, изменение остаточной концентрации ионов металлов в растворе обратно пропорциональна значениям, полученным в растворах без сорбента (рис. 3): минимальные значения наблюдаются в интервале pH = 10-11 для ионов Cu(II) , Ni(II) и Zn(II) соответственно и остаточные концентрации составляют 0.09-0.02 мг/л для Ni(II) , 0.17-0.28 мг/л для Cu(II) и 1.2-1.65 для Zn(II) .

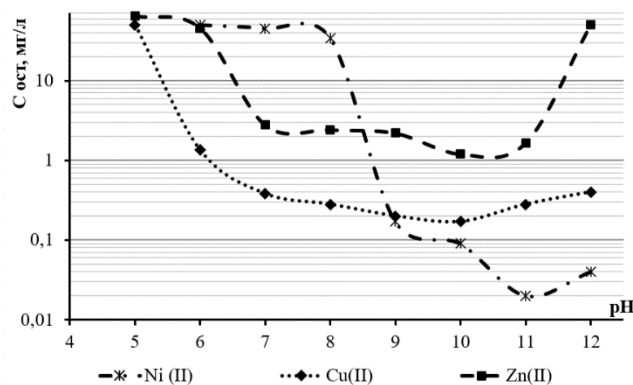


Рис.3. Зависимость pH от остаточной концентрации без сорбента

На рисунке 4 представлена зависимость сорбционной активности от pH среды. Попробовать

сделать рисунок в виде графика, либо гистограммы для всех pH.

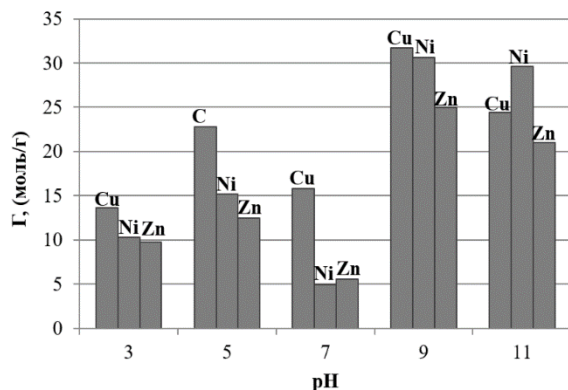


Рис.4. Зависимость сорбционной активности (Γ , моль/г) от pH среды

Условия эксперимента: время = 2 часа;
 $C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 100 \text{ г/л}$; Сорбент БАУ-А = 10 г/л

Из данных, представленных на рисунке 4 видно, что сорбционная активность (Γ , моль/г) зависит от pH среды раствора. Более высокая сорбционная активность наблюдается при pH=9, в таком случае сорбционная активность ионов Cu(II) составила ~ 31.69, ионов Ni(II) ~ 30.62 и ионов Zn(II) ~ 24.95 моль/г. При pH=7 (нейтральной среде) активность сорбента ниже, чем в кислой или щелочной среде.

Заключение

Таким образом, можно сделать вывод, что в данной статье было исследовано влияние pH среды на эффективность сорбции ионов металлов из концентрированного раствора Na_2SO_4 . Были исследованы зависимости остаточных концентраций

ионов тяжелых металлов, сорбционной активности, электропроводности растворов от pH среды. Лучше всего сорбция проходит в щелочной среде при pH = 9 – 12.

Список литературы

1. Merchant R.R., Painter Z.Z. Study of Removal of Heavy Metals from Waste Water by Adsorption// International Journal of Applied Engineering Research. 2019. V. 14. No.1. P. 63-68.
2. Basaldella, El.I., Vázquez P.G., Iucolano F., Caputo D. Chromium removal from water using LTA zeolites: effect of pH// J. Colloid Interface Sci. 2007. № 313. P. 574–578.
3. R'ios, C.A., Williams C.D., Roberts C.L. Removal of heavy metals from acid mine drainage (AMD) using coal fly ash, natural clinker and synthetic zeolites // J. Hazard. Mater. - 2008. № 156 (1-3). P. 23 - 35.
4. Barakat, M.A. Adsorption of heavy metals from aqueous solutions on synthetic zeolite // Res. J. Environ. Sci. 2008. № 2 (1). P. 13-22.
5. Nah, I.W., Hwang K.Y., Jeon C., Choi H.B. Removal of Pb ion from water by magnetically modified zeolite // Miner. Eng. - 2006. - № 19 (14). P. 1452 - 1455.
6. Способ очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов : пат. 2360732 Рос. Федерация: МПК В 01 J 20/02 / Л.Б. Сватовская, М.В. Шершнева, Ю.Е. Пузанова, С.В. Олино, Е.Е. Пузанов, В.А. Шершнев ; заявитель и патентообладатель Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Петербургский государственный университет путей сообщения". - № 2008122306/15 ; заявл. 03.06.2008 ; опубл. 10. 07.2009, Бюл. № 19. - 4с.

УДК 661.152.32, 661.155.3

Костанов И.М., Сибирякова И.Б., Почиталкина И.А., Куркин Г.С.

Перекристаллизация монокальцийфосфата и оценка качества продукта очистки**Костанов Илья Максимович**, студент кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва;**Сибирякова Ирина Борисовна**, студент кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва;**Почиталкина Ирина Александровна**, д.т.н., профессор кафедры технологий неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва;**Куркин Глеб Сергеевич**, Начальник отдела разработок обучения и сервиса ООО «Люмэкс-Центрум»¹ Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20 .

² ООО «Люмэкс-Центрум», Москва, Россия 117105 Варшавское ш, д. 28А.

Применение методов капиллярного электрофореза и атомно-абсорбционной спектроскопии для анализа образцов очищенного технического монокальцийфосфата подтвердили ранее полученные результаты и позволили комплексно оценить качество очистки продукта и получить новые данные о содержании таких побочных компонентов, как свинца, мышьяка и др. в очищенном монокальцийфосфате для животноводческой деятельности.

Ключевые слова: фосфатное сырье, монокальцийфосфат, перекристаллизация, рециркуляционная технология, инструментальные методы анализа

RECRYSTALLIZATION OF MONOCALCIUM PHOSPHATE AND EVALUATION OF THE QUALITY OF THE PURIFICATION PRODUCTKostanov I.M.¹, Sibiryakova I.B.¹, Pochitalkina I.A.¹, Kurkin G.S.²¹ D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation.² Lumex Centrum, Moscow, Russian Federation.

The use of capillary electrophoresis and atomic absorption spectrometry methods for the analysis of samples of purified technical monocalcium phosphate confirmed the previously obtained results and made it possible to comprehensively assess the quality of product purification and obtain new data on the content of such by-products as lead, arsenic, etc. in purified monocalcium phosphate for animal husbandry.

Keywords: phosphate raw materials, monocalcium phosphate, recrystallization, recycling technology, solubility diagram.

Монокальцийфосфат (МКФ) — $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ находит широкое применение в различных отраслях сельского хозяйства не только как продукт для обогащения почвы в сельском хозяйстве, но и как комплексная кормовая добавка в животноводческой деятельности [1]. Основной целью МКФ является обеспечение почвы и животных основными питательными элементами — P_2O_5 50-55%, CaO до 18%. Традиционная технология получения $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ основана на сернокислотной переработке апатитового концентрата [2], недостатками такого способа получения являются: использование высококачественного и дорогого вида сырья и образование балласта в виде CaSO_4 .

Рассмотренная нами ранее рециркуляционная технология получения и очистки технического $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (МКФт), изображенная на рисунке 1 показала целесообразность применения бедных видов фосфатного сырья, с целью получения линейки продуктов [3,4]:

Обогащенный суперфосфат — МКФт

Двойной суперфосфат — МКФб

Кормовой монокальцийфосфат — МКФк

Химический состав основных компонентов МКФт, проведенный нами ранее [3,4], представлен в таблице 1.

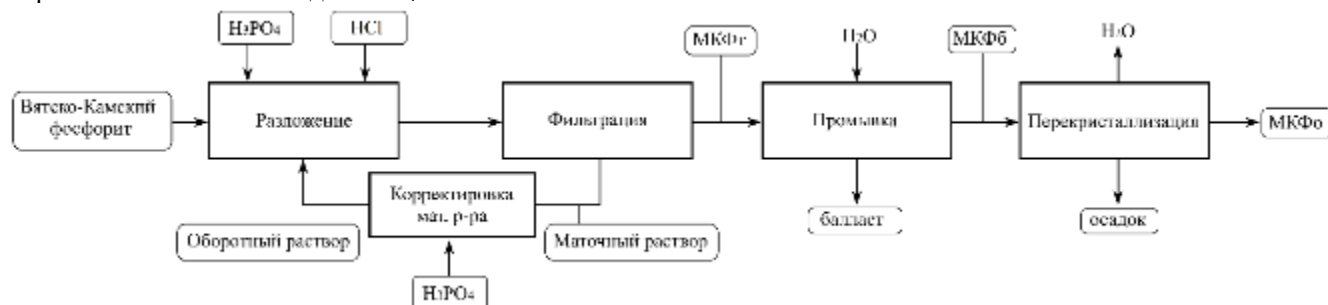


Рисунок 1. Схема получения и очистки технического монокальцийфосфата с получением линейки продуктов

Таблица 1. Химический состав технического монокальцийфосфата

Компонент	P_2O_5	CaO	MgO	Fe_2O_3	Al_2O_3	SiO_2
Содержание, % мас.	28,70	19,47	0,44	5,53	2,72	18,57

Контроль основных компонентов (P, Ca, Mg, Fe и Al) не является основополагающим фактором, отвечающим на вопрос допустимости применения такого продукта в животноводческой отрасли. ГОСТ 23999-80 «Кальция фосфат кормовой» нормирует также такие компоненты, как: As и Pb [5]. Таким образом для определения вышеуказанных, а также сопутствующих и потенциально возможных компонентов были применены инструментальные методы анализа, такие как:

Метод капиллярного электрофореза – содержание: CaO, MgO, Na₂O, K₂O, N (NH₄⁺), P₂O₅, Cl, SO₃;

Метод атомно-абсорбционной спектроскопии – содержание: Fe, Al, Pb, As.

Выбор инструментальных методов анализа основан на их широкой распространенности в производствах агрохимической промышленности.

Образцы МКФо с влажностью 12%, полученные с 3 разных циклов по рециркуляционной технологии, были проанализированы методом капиллярного электрофореза с использованием системы

капиллярного электрофореза «Капель-205» и методом атомно-абсорбционной спектроскопии с использованием атомно-абсорбционного спектрометра с зеемановской коррекцией неселективного поглощения «МГА-1000», полученные результаты анализа представлены в таблицах 2, 3.

Проведенный ранее анализ очищенного монокальцийфосфата показал содержание Fe₂O₃ в районе 0,06 % мас. Совокупность ранее полученных данных и результата анализа методом атомно-абсорбционной спектроскопии (табл.2) свидетельствуют о содержании FeO – 0,08 % мас.

По результатам проведенных исследований, установлено не превышающее норму ГОСТа содержание свинца и мышьяка, ($Pb \leq 5 \cdot 10^{-3} \%$, $As \leq 2 \cdot 10^{-3} \%$) [5]. В связи с этим, очищенный методом перекристаллизации монокальцийфосфат, потенциально пригоден в качестве кормового продукта, для животноводческой деятельности. После сушки содержание P₂O₅ в монокальцийфосфате изменяется с 44,71% до 50,26%, полный химический состав сухого очищенного продукта представлен в таблице 4.

Таблица 2. Результаты анализа МКФо методом капиллярного электрофореза

№ образца МКФо	Содержание, % мас.							
	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	N	P ₂ O ₅	Cl	SO ₃
1	15,18	0,18	0,22	0,25	2,33	45,49	2,18	0,62
2	15,44	0,18	0,23	0,28	2,45	44,74	2,68	0,48
3	15,16	0,17	0,23	0,34	2,36	43,91	2,97	0,52
Ср. знач.	15,26	0,18	0,22	0,29	2,38	44,71	2,61	0,54

Таблица 3. Результаты анализа МКФо методом атомно-абсорбционной спектроскопии

№ образца МКФо	Содержание, % мас.			
	Fe ₂ O ₃ + FeO	Al ₂ O ₃	Pb	As
1	0,15	0,05	$3,59 \cdot 10^{-6}$	$4,92 \cdot 10^{-5}$
2	0,16	0,07	$3,38 \cdot 10^{-6}$	$5,14 \cdot 10^{-5}$
3	0,12	0,10	$3,86 \cdot 10^{-6}$	$4,58 \cdot 10^{-5}$
Ср. знач.	0,14	0,07	$3,61 \cdot 10^{-6}$	$4,88 \cdot 10^{-5}$

Таблица 4. Химический состав очищенного монокальцийфосфата.

Содержание компонентов, % мас.													
CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	N	P ₂ O ₅	Cl	SO ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	Al ₂ O ₃	Pb	As	H ₂ O крист.
17,34	0,20	0,26	0,33	0,04	50,87	2,97	0,61	0,06	0,08	0,08	$4,11 \cdot 10^{-6}$	$5,55 \cdot 10^{-5}$	2,25

Таким образом виден значительный рост, почти в 1,78 раза основного компонента P₂O₅. А также практически полное удаление до следовых количеств таких компонентов как Fe₂O₃ и Al₂O₃.

Применение инструментальных методов позволило дополнить имеющиеся данные о содержании элементов в кормовом Ca(H₂PO₄)₂·2H₂O (МКФо), а также подтвердить пригодность МКФо для животноводческой деятельности.

Полученные результаты также согласуются с проведенными ранее исследованиями [3,4] и позволяют провести расчет материального баланса процесса очистки технического монокальцийфосфата, а также рассчитать коэффициент распределения примесей, что является важной оценкой эффективности очистки веществ методом перекристаллизации.

Литература

1. Журова, В. Г., Светличная М. С. Изучение влияния ионов калия, кальция и магния на рост и

развитие растений // Достижения науки и образования. 2018. № 14(36). С. 13-15.

2. Ягодин Б.А., Жуков Ю.П., Кобзаренко В.И. Агрохимия; Учеб. пособие для студентов высш. учеб. Заведений. — М.: Колос, 2002. — 584 с.

3. Костанов, И. М., Сибирякова И. Б., Почиталкина И. А. Получение Ca(H₂PO₄)₂ рециркуляционным способом из низкокачественных природных фосфатов// Успехи в химии и химической технологии. — 2021. — Т. 35. — № 6(241). — С. 50-52.

4. Костанов И.М., Сибирякова И.Б., Почиталкина И.А. Расчетно-графический анализ процесса перекристаллизации технического монокальцийфосфата Успехи в химии и химической технологии. — 2023. — Т. 37. — № 14 — С. 24-25.

5. ГОСТ 23999-80 Кальция фосфат кормовой. Технические условия. — М.: Государственный комитет СССР по стандартам. 1980. — 9 с.

УДК 631.851

Лихошерст А.Е., Почиталкина И.А.

Определение кинетических параметров извлечения РЗЭ из фосфатного сырья

Лихошерст Алексей Евгеньевич, аспирант факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов;

E-mail: alihosherst@inbox.ru

Почиталкина Ирина Александровна, д. т. н., профессор кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов.

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия.

Установлены кинетические параметры выщелачивания РЗЭ из фосфоритов Полпинского месторождения. Показано относительно низкие значения температурного коэффициента, свидетельствующие о несоответствии правилу Вант-Гоффа. Полученные данные свидетельствуют о незначительном влиянии кинетических факторов на интенсификации процесса извлечения РЗЭ из фосфатного сырья.

Ключевые слова: редкоземельные элементы, азотнокислотная экстракция, фосфорит, кинетика, правило Вант-Гоффа, константа скорости, энергия активации.

DETERMINATION OF KINETIC PARAMETERS OF REE EXTRACTION FROM PHOSPHATE RAW MATERIALS

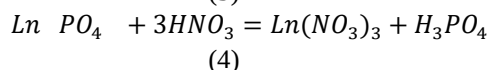
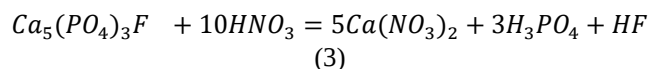
Likhosherst Aleksey Evgenievich, Pochitalkina Irina Aleksandrovna

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

Kinetic parameters of REE leaching from phosphorites of the Polpinskoye deposit have been established. Relatively low values of the temperature coefficient are shown, indicating non-compliance with the Van't-Hoff rule. The data obtained indicate a slight influence of kinetic factors on the intensification of the REE extraction process from phosphate raw materials.

Keywords: rare earth elements, nitric acid extraction, phosphorite, kinetics, Van't Hoff rule, velocity constant, activation energy.

Комплексная переработка фосфатного сырья с попутным извлечением РЗЭ дает теоретическую возможность решения ряда крупных проблем, связанных со стандартной технологией переработки фосфатов сернокислотным способом [1, 2, 3], а также применение удобрений, содержащих РЗЭ [4, 5, 6]. Так нитрофосфатная технология (реакция 1) направлена на увеличение степени использования минерального сырья, экологическую безопасность удобрений и отсутствие радиоактивного фосфогипса, размещаемого на полигонах:



Актуальность комплексной переработки фосфатного сырья с попутным извлечением РЗЭ обеспечивается возможностью импортозамещения и увеличение добычи редкоземов, которое соответствует настоящим потребностям отечественных потребителей РЗЭ. По данным на 2021 год добыча концентратов лантаноидов составляет 1,1% от общемирового объема [7] и осуществляется на Ловозерском месторождении (Мурманская область, S=650 км², ΣРЗЭ=7179 тыс. т.). Объемы добычи фосфатного сырья (до 9 млн. тонн в год, по состоянию на 01.01.2021 [7]), несмотря на относительно небольшое содержание РЗЭ (до 1,5% мас.) [8], позволяет рассматривать фосфаты в качестве альтернативного источника РЗЭ.

Содержание РЗЭ в фосфатном сырье определяли с помощью спектрофотометрического метода, возможности которого оценивались в сравнении с методом ИСП-МС [9, 10, 11]. Полученные результаты свидетельствуют о возможности аналитического определения РЗЭ в фосфатном сырье методом спектрофотометрии, с точностью 3-5 % мас. [9, 10, 11].

Извлечение РЗЭ из исследуемых образцов фосфатов сырья в среде азотной кислоты концентрацией 0,5 М проводили при постоянном перемешивании $w=120 \text{ мин}^{-1}$, варьируя температурой в интервале 25-75°C. Кинетические кривые получены методом отбора проб. Торможение реакции проводили введением избытка холодной воды ($t=5^\circ\text{C}$). Кинетические зависимости извлечения РЗЭ из фосфоритов Полпинского месторождения представлены на рисунке 1, где показан характер полученных зависимостей на всем исследуемом временном интервале (а) и линеаризация участков (90-600 с) в координатах кинетического уравнения нулевого порядка (б).

Следует отметить симбатный характер восходящих зависимостей степени извлечения целевого компонента и примеси РЗЭ из образца хибинского апатитового концентрата [1]. Принципиальное изменение степени извлечения РЗЭ из образца фосфорита заключается в появлении экстремума на 30 с от начала реакции, соответствующего 86%, после чего отмечается снижение степени извлечения РЗЭ до 75% с выходом на плато.

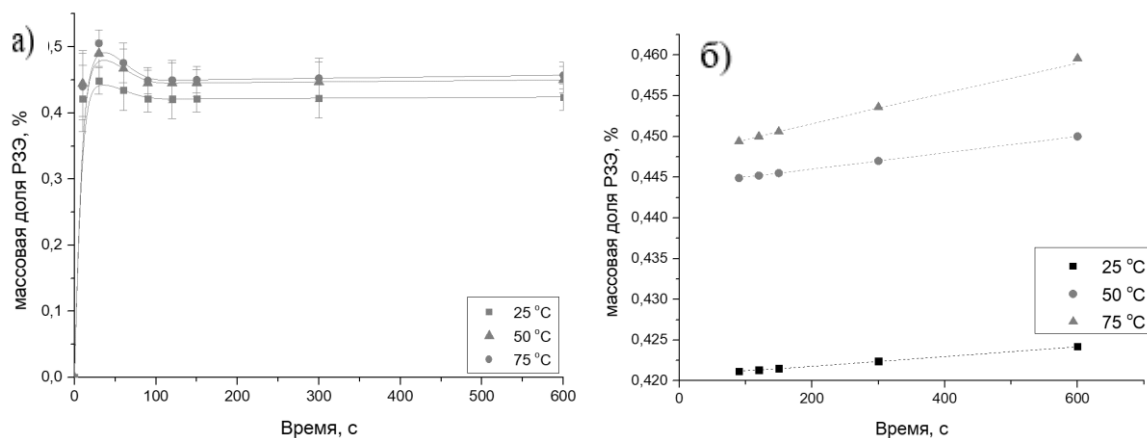


Рис. 1. Графическое представление экспериментальных данных извлечения РЗЭ из полпинского фосфорита при разложении азотной кислотой (а) и их линейаризация в координатах кинетического уравнения нулевого порядка (б)

Принципиальное отличие кинетических кривых степени извлечения РЗЭ из апатита [1] заключается в монотонном увеличении зависимостей с 10 по 600 с в сравнении с экстремальным характером зависимостей извлечения РЗЭ из фосфорита (рисунок 1) с максимумом при 30 с. Меньшее значение массовой доли РЗЭ 0,49% мас. из образца полпинского фосфорита на наш взгляд объясняется присутствием значительного количества примесей (Fe^{3+} ; Al^{3+} ; Ca^{2+}) [12, 13], способных захватывать РЗЭ.

По аппроксимирующим зависимостям концентрации РЗЭ от времени (рис. 2) определены константы скоростей реакции, как тангенс угла

наклона линейных участков в соответствующих координатах. Графическим методом обработки кинетических зависимостей установлено, что в ходе процесса наблюдается изменение порядка реакции: участок 1 в интервале 0-30 с описывается вторым порядком, 2 – в интервале 30-90 с описывается 1-ым порядком, а участок 3 в интервале 90-600 с – нулевым порядком реакции.

Процесс извлечения РЗЭ при азотнокислотном разложении фосфатного сырья не подчиняется правилу Вант-Гоффа [14, 15], о чем свидетельствует сравнительно низкое значение температурного коэффициента (таблица 2).

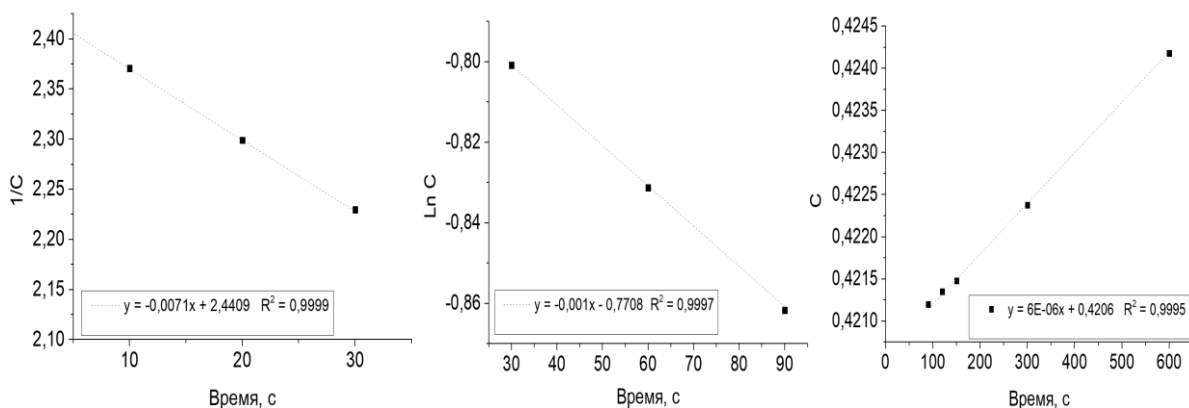


Рис. 2. Определение константы скорости реакции извлечения РЗЭ азотной кислотой из фосфорита Полпинского месторождения

Таблица 2. Температурный коэффициент извлечения РЗЭ из фосфоритов Полпинского месторождения азотнокислотным способом

n	1			
T, K	348	323	323	298
$K_2/K_1 = \gamma^{\Delta t/10}$	1.43 ± 0,04		1.40 ± 0,05	
n	2			
T, K	348	323	323	298
$K_2/K_1 = \gamma^{\Delta t/10}$	1.38 ± 0,08		1.42 ± 0,07	
n	0			
T, K	348	323	323	298
$K_2/K_1 = \gamma^{\Delta t/10}$	2.01 ± 0,03		1.67 ± 0,03	

Анализ кинетических параметров процесса извлечения РЗЭ из фосфорита Полпинского месторождения азотной кислотой позволил выявить экстремальный характер экстракции РЗЭ и установить изменение порядка и константы скорости реакции в ходе процесса. На начальной стадии процесса разложения фосфорита азотной кислотой при взаимодействии с карбонатными примесями выделяющийся диоксид углерода интенсифицирует процесс извлечения РЗЭ вследствие интенсификации перемешивания и повода кислоты к поверхности частицы, а также отвод продуктов, которое характеризуется минимальным диффузионным торможением. По мере протекания процесса диффузия выщелачивающего агента к поверхности фосфорита становится лимитирующим фактором. Переход в диффузионную область на наш взгляд, обуславливается образованием устойчивых комплексов РЗЭ, затрудняющих доступ кислоты к зоне реакции. Низкие значения константы скорости реакции, энергии активации и температурный коэффициент, свидетельствующие о незначительном влиянии кинетических факторов на интенсификации процесса извлечения РЗЭ из фосфатного сырья.

Список литературы:

1. Лихошерст, А. Е., Почиталкина И. А. Энергосберегающий режим выщелачивания РЗЭ из природных фосфатов // Успехи в химии и химической технологии. – 2023. – Т. 37. – № 14(276). – С. 29-31.
2. Soltani, Faraz & Abdollahy, Mahmoud & Petersen, Jochen & Ram, Rahul & Koleini, SM Javad & Moradkhani, Davood. Leaching and recovery of phosphate and rare earth elements from an iron-rich fluorapatite concentrate: Part II: Selective leaching of calcium and phosphate and acid baking of the residue. Hydrometallurgy. 2018
3. Поляков, Е. Г. Металлургия редкоземельных металлов: учебное пособие для вузов / Е. Г. Поляков, А. В. Нечаев, А. В. Смирнов. — 2-е изд., стер. — Москва: Издательство Юрайт, 2021. — 501 с. — (Высшее образование). — ISBN 978-5-534-12813-0. — Текст: электронный // Образовательная платформа Юрайт [сайт]. — URL: <https://urait.ru/bcode/448346> (дата обращения: 04.02.2023).
4. Котельникова А. Д., Рогова О. Б., Столбова В. В. Лантаноиды в почве: поступление, содержание, влияние на растения, генотоксичность (обзор) // Почвоведение. 2021. № 1. С. 100-119. doi: 10.31857/s0032180x21010056
5. Волох А.А., Горбунов А.В., Гундорица С.Ф., Ревич Б.А., Фронтасьева М.В., Чен Сен Пал. Производство фосфорных минеральных удобрений как источник загрязнения окружающей среды редкоземельными элементами. Дубна: Объединенный институт ядерных исследований, 1989. 10 с.
6. Zhang H., Feng J., Zhu W., Liu C., Xu S., Shao P., Wu D., Yang W., Gu J. Chronic toxicity of rare-earth elements on human beings // Biol. Trace Elem. Res. 2000. V. 73. № 1. P. 1–17.
7. Петров Е. И. Государственный доклад «О состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2020 году». Москва. 2021. 568 с.
8. Massari S., Ruberti M. Rare earth elements as critical raw materials: Focus on international markets and future strategies // Resour. Policy. 2013. V. 38. № 1. P. 36-43.
9. Почиталкина И. А., Лихошерст А. Е., Кондаков Д. Ф. Сравнительная оценка методов определения содержания редкоземельных элементов в фосфатном сырье // Цветные металлы. 2022. № 1. С. 44-48.
10. И. А. Почиталкина, Д. Ф. Кондаков, Ф. Ле Х, А. Е. Лихошерст. Усовершенствованный фотометрический метод определения содержания редкоземельных элементов в фосфатном сырье // Цветные металлы. 2022. № 6. С. 32–36.
11. Лихошерст, А. Е. Количественное определение редкоземельных металлов в фосфатном сырье // Успехи в химии и химической технологии. 2021. Т. 35. № 6(241). С. 56-58.
12. Серебренников, В. В. Химия редкоземельных элементов / В. В. Серебренников; ред. Л. А. Алексеенко. - Томск: Изд-во Томск. ун-та, 1961. – 801 с.
13. Вальков А. В., Сергиевский В. В. Способ извлечения редкоземельных элементов // Патент RU 2118613 C1. Заявление: 97109439/25, 04.06.1997. Дата публикации: 10.09.1998
14. Коган В.Е. Физическая химия./ В.Е. Коган, Г.С. Зенин, Н.В. Пенкина // Часть 2. Химическая кинетика: учебное пособие. – СПб.: СЗТУ, 2005. -227 с.
15. Фомин В. М. Химическая кинетика и катализ: учебное пособие для вузов / В. М. Фомин. – СПб: Лань, 2024 – 348 с.

УДК 628.16:622.361.001.73

Мартынова П.Г., Алехина М.Б., Нефедова Н.В.

Модифицирование природных глин для использования в процессах водоочистки

Мартынова Полина Григорьевна, студентка 4 курса бакалавриата факультета Технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов РХТУ им. Д.И. Менделеева;

Алехина Марина Борисовна д.х.н., профессор кафедры Технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д.И. Менделеева, mbalekhina@yandex.ru

Нефедова Наталья Владимировна, доцент кафедры Технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д.И. Менделеева

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Рассмотрены методы модифицирования природных глин с целью увеличения их адсорбционных свойств по растворенным в воде органическим веществам и использования в качестве катализаторов деструктивной очистки воды от органики. Синтезированы углеродно-минеральные катализаторы на основе природной железосодержащей монтмориллонитовой глины и гидрофобизатора – шинной крошки, импрегнированные солями Fe^{2+} . В статическом режиме проведены эксперименты по окислительному разложению неионогенного поверхностно-активного вещества неонол АФ 9-10 пероксидом водорода при 70 °С и различных значениях pH раствора в присутствии полученных катализаторов. Показано, что в исследованном диапазоне содержания железа (37-101 мг/г) в образцах и значениях pH > 5 степень разложения пероксида водорода возрастала с ростом значений pH в присутствии углеродно-минеральных катализаторов. Наибольшие значения степени разложения H_2O_2 (98 %) и, соответственно, окислительного разложения неонол АФ 9-10 (98 %) были получены для pH=10 и содержании железа в образце катализатора, равном 101,2 мг/г.

Ключевые слова: модифицирование, монтмориллонитовая глина, шинная крошка, НП АВ, пероксид водорода, каталитическое разложение

Modification of natural clays for use in water treatment processes

Martynova P.G., Alekhina M.B., Nefedova N.V.

D. Mendelev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

Methods of modifying natural clays in order to increase their adsorption properties for organic substances dissolved in water and use as catalysts for destructive purification of water from organic matter are considered. Carbon-mineral catalysts based on natural iron-containing montmorillonite clay and hydrophobizer - tire chips impregnated with Fe^{2+} salts have been synthesized. Experiments on the oxidative decomposition of the nonionic surfactant neonol AF9-10 with hydrogen peroxide at 70 °C and various pH values of the solution in the presence of the obtained catalysts were carried out in static mode. It was shown that in the studied range of iron content (37-101 mg/g) in samples and pH values >5, the degree of decomposition of hydrogen peroxide increased with increasing pH values in the presence of carbon-mineral catalysts. The highest values of the degree of decomposition of H_2O_2 (98%) and, accordingly, the oxidative decomposition of neonol AF 9-10 (98%) were obtained for pH = 10 and the iron content in the catalyst sample equal to 101.2 mg/g.

Keywords: modification, montmorillonite clay, tire chips, nonionic surfactants, hydrogen peroxide, catalytic decomposition

Введение

Модификация поверхности — это процесс изменения её химического состава, морфологии, физических или биологических свойств. Разнообразие процессов модификации поверхности позволяет использовать недорогие базовые материалы и модифицировать их поверхностный слой путем нанесения функциональных покрытий и применения химической, термической или механической обработки. Модификация поверхности является частой процедурой во многих отраслях, особенно в процессах адсорбции и гетерогенного катализа [1]. Основные приемы модификации природных глин рассмотрены ниже.

1. Гидрофобизация поверхности — искусственное создание водоотталкивающих свойств за счет нанесения на поверхность минералов тонких слоев гидрофобизаторов органической или кремний-органической природы [2]. Гидрофобизатор при этом должен обладать хорошей адгезией к материалу,

равномерно распределяться и полностью покрывать его, не вымываться при эксплуатации и не растворяться в жидкой среде. В качестве сырья для гидрофобизации могут использоваться природные глинистые материалы, при этом они должны иметь достаточно высокую пористость, обладать механической прочностью, быть доступными и дешевыми [2]. Получены и применяются гидрофобизированные минеральные сорбенты типа модифицированных бентонитов [3]. Для гидрофобизации бентонита используются различные химические соединения: поверхностно-активные вещества, аммониевые соединения, сланцы, углеродные соединения [3]. В работе [4] описывается синтез гибридных материалов путем пропитки бентонитовой глины поверхностно-активным веществом: бромид цетилтриметиламмония в различных концентрациях, с последующим прокаливанием при 350 °С. Полученные гибридные материалы были использованы в качестве

катализаторов для реакций окисления органических загрязнителей в водных растворах.

2. Модификация поверхности методом пропитки. Пропитка — это физическое взаимодействие обоих элементов в твердом состоянии или, что более типично, посредством влажной пропитки [5]. Самым обычным методом является пропитка носителя водным раствором, содержащим соли каталитических металлов. Это обычно достигается использованием принципа первоначальной смачиваемости, т. е. берется такое количество раствора, которого достаточно только для заполнения пор носителя. Иногда перед пропиткой катализатор вакуумируют для обеспечения гомогенного распределения раствора по всей грануле катализатора. Получение катализаторов нанесением активного компонента на носитель обладает рядом преимуществ по сравнению с другими: относительной простотой, меньшим количеством вредных отходов и более эффективным использованием активного компонента.

Обычно пористую основу пропитывают раствором, содержащим не активные компоненты катализатора, а соединения, которые переходят в эти компоненты при соответствующей обработке [5]. Чаще всего применяют соли, анионы которых можно легко удалить в процессе термообработки: нитраты, карбонаты, ацетаты и др. Преимуществом пропитанного адсорбента является его стабильность и потенциальная способность к регенерации [5].

Для увеличения содержания активного компонента пропитку носителя можно проводить многократно. Основное требование: перед повторной пропиткой необходима термическая обработка для перевода нанесенного вещества в другое более плотное и нерастворимое промежуточное соединение или в активный компонент. Основной недостаток: многократные пропитки сильно осложняют приготовление катализатора, поэтому их количество должно быть минимальным [6].

Интересный способ контроля пропитки дает метод вытеснения несмешивающейся жидкости при ее проведении [6]. Он включает обволакивание носителя жидкостью, несмешивающейся с водой, в высокоскоростном смесителе и добавление заданного количества водного пропиточного раствора. Так как большинство обычных оксидных носителей (таких, как оксиды алюминия и кремния) более гидрофобны, чем гидрофильны, то водный раствор вытесняет несмешивающуюся с водой жидкость из пор носителя и пропитка осуществляется до необходимой степени. Параметры процесса легко контролируются, что помогает обеспечить воспроизводимость состава. Процесс нанесения металла пропиткой носителя часто не так прост, как следует из названия метода, поскольку пропитка нередко сопровождается адсорбцией из раствора на поверхность носителя, и суммарный процесс тогда представляет собой сочетание адсорбции и осаждения растворенного вещества в порах носителя после испарения растворителя [6].

3. Термообработка. При термической обработке в глине изменяются состав и структура, которые формируют ее физико-химические свойства. Выявлены [7] закономерности изменения адсорбционной активности термически обработанных глин (каолин, бентонит, монтмориллонит), которые заключаются в том, что при термической обработке глин температурой до 200 °C активизируются энергетические центры на поверхности их структурных элементов, что приводит к повышению адсорбции глин по метиленовому голубому на 12–24 %. При температуре обработки глин 450–960 °C протекают процессы их структурного преобразования, что снижает адсорбционную активность глин в 11–16 раз [7]. Исследовано влияние термообработки на текстурные свойства монтмориллонита. Методом РФА показано, что термообработка при 500 °C приводит к образованию безводной модификации монтмориллонита вследствие дегидратации и дегидроксилирования. По данным низкотемпературной адсорбции азота, термообработка монтмориллонита при 500 °C приводит к уменьшению удельной поверхности и объема пор [8].

4. Пилларирование монтмориллонитовых глин — метод модификации, позволяющий улучшить пористую структуру глины, а также изменить ее состав. Метод состоит из трех основных стадий: приготовления модифицирующего раствора путем гидролиза солей металлов с образованием полиядерных гидроксокомплексов, ионного обмена межслоевых щелочных и щелочно-земельных катионов глины на более крупные полиядерные гидроксокатионы, термической обработки материала. В работе [9] были изучены кинетические закономерности и термодинамика адсорбции диклофенака, являющегося одним из распространенных фармацевтических загрязнителей, на Fe₂O₃-пилларированных монтмориллонитах (Fe-PMTs). Fe-PMTs были синтезированы путем интеркаляции природного монтмориллонита с полиоксокаатионами железа с последующей термообработкой при 623 и 723 К. Установлено, что пилларирование приводит к увеличению удельной поверхности природной глины в 2,4 раза и увеличению сорбционной емкости по отношению к диклофенаку до 80 раз. Результаты показали, что Fe-PMT является эффективным сорбентом для удаления диклофенака из водных растворов и может быть использован при очистке фармацевтических сточных вод в качестве дешевого и экологически чистого сорбента.

5. Модифицирование путем обработки химическими реагентами. Метод модифицирования органическими веществами известен не так давно; он позволяет регулировать степень изменения структуры в широком диапазоне: от незначительного — за счет ионного обмена в структуре бентонита, до глубокого — деструкции при длительном воздействии реагента. В работе [10] представлены результаты исследования текстурных и сорбционных характеристик сорбента на основе бентонитовой глины, модифицированной полиэтиленгликолем (ПЭГ). Показано, что

практически все текстурные и адсорбционные характеристики бентонита в результате модифицирования заметно улучшились. Удельная поверхность исходной глины, равная 3 м²/г, увеличилась почти в 11 раз и составила 32 м²/г. На основе анализа результатов сканирующей электронной микроскопии и повышения адсорбционной активности по йоду установлено, что поверхность модифицированного сорбента имеет практически неоднородную текстуру, представленную преимущественно микропорами, средний размер которых составляет 1,7 нм. Установлено, что процесс сорбции ионов кадмия описывается мономолекулярной теорией Ленгмюра, которая характеризуется наличием активных центров на поверхности сорбента. Установлен оптимальный режим процесса сорбции ионов Cd²⁺ в статических условиях: модифицированный сорбент, полученный обработкой бентонитовой глины 1 % раствором ПЭГ, время контакта реагентов – 20 мин. В указанных условиях степень извлечения достигает ~ 99,0 %. Полученный в работе сорбент на основе бентонитовой глины может быть использован для эффективной очистки сточных вод от ионов кадмия. Это будет способствовать решению одной из актуальных проблем в области экологии и охраны окружающей среды [10].

Целью данной работы являлось получение железосодержащих углеродно-минеральных катализаторов (УМК) на базе природной глины и исследование их каталитических свойств в реакции окислительного разложения НПАВ пероксидом водорода в водных растворах в статических условиях при различных значениях pH.

Экспериментальная часть

Таблица – Результаты опытов по окислительному разложению неонала АФ 9-10 пероксидом водорода в присутствии УМК-ШК

Содержание железа в образце, мг/г	Остаточное содержание H ₂ O ₂ , мг/л	Остаточное содержание неонала, мг/л	Степень разложения H ₂ O ₂ , %	Степень окисления НПАВ, %
pH=3				
36,6	134,3 (130,27-138,33)	21,0 (18,9-23,1)	10,5	57,9
37,5	127,5 (123,67-131,32)	21,3 (19,2-23,4)	15,0	57,4
43,9	130,0 (126,1-133,9)	21,5 (19,3-23,6)	13,3	56,9
54,4	129,2 (125,32-133,08)	22,8 (20,5-25,1)	13,9	54,5
101,7	120,7 (117,08-124,32)	20,9 (18,8-23,0)	19,5	58,4
pH=5				
36,6	101,1	14,6	32,6	70,7
37,5	96,9	18,1	35,4	63,8
43,9	103,7	17,9	30,9	64,3
54,4	59,5	12,4	60,3	75,2
101,7	110,5	21,1	26,3	57,8
pH=7				
36,6	83,3	14,8	44,5	70,3
37,5	106,2	17,7	29,2	64,6
43,9	108,8	16,9	27,5	66,2
54,4	84,1	15,8	43,9	68,4
101,7	98,6	16,8	34,3	66,3
pH=10				
39,5	6,8	3,5	95,5	93,0
101,2	3,5	0,9	97,7	98,2

В работе были получены УМК на основе природной монтмориллонитовой глины (ПГ), Борщевского месторождения Калужской области, содержание железа в которой составляло ~ 8 масс. %. Для гидрофобизации глины использовали шинную крошку, изготовитель ОАО «ЧРЗ» (Московская область, г. Чехов). Общая схема получения гранулированных УМК приведена в [11]. Соотношение ПГ: гидрофобизатор составляло 75:25. Пиролиз полученных гранул осуществляли в кварцевом реакторе, температура пиролиза составляла 750 °С, продолжительность обработки 2 ч в среде с ограниченным содержанием кислорода. Для увеличения каталитической активности в реакции разложения H₂O₂ образцы УМК-ШК, были модифицированы ионами Fe²⁺ и прокалены в токе аргона при 500 °С.

Элементный анализ образцов УМК был выполнен в Центре коллективного пользования имени Д.И. Менделеева на сканирующем электронном микроскопе JEOL1610LV (“JEOL”, Япония) с энергодисперсионным спектрометром для электронно-зондового микроанализа SSDXMax Inca Energy.

В качестве объекта окисления было выбрано НПАВ торговой марки Неонол АФ 9-10.

Результаты окислительного разложения неонала АФ9-10 пероксидом водорода при 70 °С в присутствии образцов УМК-ШК при различных значениях pH представлены в Таблице.

Каталитическое разложение неонала пероксидом водорода в присутствии образцов проводили в термостатируемом реакторе при 70 °С, в который заливали 50 мл модельного раствора, содержащего H₂O₂ и неонол (150 мг/л и 50 мг/л, соответственно), и вводили навеску образца УМК-ШК (0,2 г).

Определение pH в приготовленном растворе проводили с помощью pH-метра и довели до необходимого значения с помощью 0,1M раствора NaOH или 1M раствора H₂SO₄. После контактирования в течение 1 ч и последующего разделения фаз проводили анализ раствора на остаточное содержание H₂O₂ методом йодометрии (ошибка определения 2,7 %). После центрифугирования раствора определяли в растворе остаточное содержание неонала с помощью спектрофотометра ПЭ-5400УФ («ЭКРОСХИМ», РФ) при длине волны $\lambda = 272$ нм по калибровочной зависимости. Раствором сравнения была дистиллированная вода. Ошибка определения составляла 10 %.

Как следует из таблицы, при значениях pH = 3 при содержании железа в образцах в диапазоне 36,6-101,7 мг/г остаточное содержание H₂O₂ в растворе после опыта не изменялось, все полученные значения были в пределах ошибки определения. Аналогично, значения остаточного содержания неонала в растворе были в пределах ошибки измерения. При pH=3 значения степени разложения H₂O₂ соответствовали значениям, полученным в работе [12] при разложении H₂O₂ при 70 °C в отсутствии катализатора. Как следует из [12], в отсутствии катализатора при 70 °C при pH среды в диапазоне значений 3-10 степень разложения пероксида водорода не превышала 23%.

Как видно из Таблицы, степень окислительного разложения неонала АФ 9-10 при pH=3 в среднем составила 57 %. При значениях pH = 5-7 наблюдали слабую тенденцию к возрастанию степени разложения H₂O₂ и степени окисления НП АВ, при этом изменение содержания железа в образцах в исследованном диапазоне на степень окисления практически не влияло. Результаты показали, что наибольшие значения степени разложения H₂O₂ (98 %) и, соответственно окислительного разложения неонала АФ 9-10 (98 %) были получены для pH=10 и содержании железа в образце УМК-ШК, равном 101,2 мг/г.

Сопоставляя полученные результаты с литературными данными [12], можно констатировать, что присутствие в системе УМК-ШК в качестве катализатора реакции разложения H₂O₂, повысило степень разложения пероксида водорода при значениях pH >5 и полученный катализатор может быть использован для деструктивной очистки воды от НП АВ. Наиболее эффективна работа катализатора УМК-ШК в щелочных средах.

Заключение

В работе были получены образцы катализаторов на основе природной монтмориллонитовой глины и шинной крошки, дополнительно модифицированные ионами железа (II), для окислительного разложения НП АВ пероксидом водорода. На основе проведенного эксперимента по окислительному разложению неонала АФ 9-10 пероксидом водорода в присутствии углеродно-минерального катализатора в статических условиях можно заключить, что железосодержащий катализатор УМК-ШК может быть применен при очистке как слабо-кислых, так и щелочных сточных вод.

Список литературы

1. Xiaolong Hu, Zhaofu Meng, Xuewen Cao et al. Effect of double carbon chains on enhanced removal of phenol from wastewater by amphoteric-gemini complex-modified bentonite // *Environmental Pollution*. 2023. № 320. P. 121088.
2. Кружалов А.В., Ромаденкина С.Б., Решетов В.А., Щипанова М.В. // *Изв. Саратов. ун-та, Нов. сер. хим. био. эко.* 2014. Т. 14, вып. 2, С. 39–42.
3. Bandura L., Woszuik A., Kołodyska D., and Franus W. Application of Mineral Sorbents for Removal of Petroleum Substances: A Review // *Minerals*. 2017. V. 7, № 3. P. 37-43.
4. Clara V. Diniz, Juliana V. Nascimento, et al. Hybrid catalysts based on waste electrical and electronic equipment supported on bentonite for the removal of contaminants compounds in liquid phase // *Catalysis Today*. 2020. № 344. C. 75-83.
5. Farah Amalina, Abdul Syukor Abd Razak, Santhana Krishnan et. al. The effects of chemical modification on adsorbent performance on water and wastewater treatment - A review // *Bioresource Technology Reports*. 2022. № 20. P. 101259.
6. Справочник химика 21. Химия и химическая технология <https://www.chem21.info/page/179236063032240116206063047167049104238079222027/>. Дата обращения 31.05.2024.
7. Анюхина А.В., Середин В.В., Андрианов А.В., Хлуденева Т.Ю. Влияние термической обработки глин на их адсорбцию по красителю метиленовый голубой // *Недропользование*. 2021. Т. 21, № 2. С.52-57.
8. Ханхасаева С.Ц., Дашинамжилова Э.Ц., Рампилова В.В. Влияние термообработки на текстурные свойства монтмориллонита. // *Вестник Бурятского государственного университета*. 2011. С. 134-138.
9. Khankhasaeva S.Ts., Badmaeva S.V., Ukhinova M.V. Adsorption of diclofenac onto Fe₂O₃-pillared montmorillonite: equilibrium, kinetics and thermodynamic studies. // *Journal of Molecular Liquids*. 2023. Т. 380. C. 121725.
10. Имангалиева А.Н., Сейлханова Г.А., Акбаева Д.Н., Рахым А.Б., Кенжалина Ж.Ж. Модифицированный сорбент на основе бентонитовой глины для извлечения ионов кадмия (II) из водных растворов // *Комплексное использование минерального сырья*. 2016. № 3. С. 1-6.
11. Фидченко М.М., Алехина М.Б., Безносюк А.Н., Варнаевская А.Д., Мищенко Е.В. Разработка и исследование углеродно-минерального катализатора на основе природной глины и шинной крошки для реакции окислительного разложения неионогенных поверхностно активных веществ пероксидом водорода в сточных водах. // *Кинетика и катализ*. 2023. № 3. С. 1-11.
12. Морозов А.Р., Родионов А.И., Каменчук И.Н. Кинетика разложения пероксида водорода в воде. // *Успехи в химии и химической технологии*. 2014. Т. 28. № 5. С. 46-49.

УДК 661.525.3

Пинигин И.В., Почиталкина И.А.

Математическая модель работы реакционной части аппарата ИТН агрегатов АС-60, АС-67Пинигин Иван Владимирович – студент; piniginvana@mail.ru.

Почиталкина Ирина Александровна – д.т.н., доцент кафедры;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В стремлении к повышению эффективности процесса производства аммиачной селитры рассматривается дополненная модель работы реакционной части аппарата ИТН при варьировании технологических параметров (температуры NH_3 и HNO_3 , концентрация HNO_3) в их рабочем диапазоне. Полученные коэффициентам детерминации по этой модели в сравнении с коэффициентами прошлой свидетельствуют, что дополненная модель более точно описывает работу реакционной части аппарата.

Ключевые слова: аммиачная селитра, процесс нейтрализации, реакционная часть, аппарат ИТН

Mathematical model of operation of the reaction part of the ITN apparatus of the AC-60, AC-67 unitsPinigin I.V.¹, Pochitalkina I. A.¹¹ D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

In an effort to increase the efficiency of the ammonium nitrate production process, an augmented model of the operation of the reaction part of the ITN apparatus is considered with varying technological parameters (NH_3 and HNO_3 temperatures, HNO_3 concentration) in their operating range. The obtained determination coefficients for this model in comparison with the coefficients of the previous one indicates that the augmented model more accurately describes the operation of the reaction part of the apparatus.

Key words: ammonium nitrate, neutralization process, reaction part, ITN apparatus

Введение

Промышленные схемы производства аммиачной селитры представляют собой агрегаты большой единичной мощности. Производительность АС-67 составляет 900000 т/год. В условиях роста рынка аммиачной селитры в тоннаже [1] и денежном эквиваленте [2], а также повышении требований к ресурсо- и энергоэффективности схем создание модели работы аппарата ИТН является актуальной задачей.

Математическое моделирование технологических аппаратов позволяет оценить перспективность их модернизации и оптимизации технологических параметров процесса [3]. В основу разработанной математической модели (М) реакционной части аппарата использования тепла нейтрализации (ИТН) положены расчеты материального и теплового баланса с учетом потерь тепла в окружающую среду и с непрореагировавшим сырьем. Эти балансы рассчитываются с учетом равенства температур потоков выходящего сокового пара и раствора аммиачной селитры конечной концентрации, что объясняется протеканием реакции нейтрализации непосредственно в реакторе ИТН.

Экспериментальная часть

Для проверки адекватности модели использовался известный алгоритм расчета концентрации аммиачной селитры (А) в аппарате ИТН [4], который в отличие от М имеет другой подход и метод к балансовым расчетам.

Отличие модели аппарата от ее прошлой версии, представленной в работе [5] заключается в

детализации теплового балансового путем расчета экзотермического эффекта реакции нейтрализации через 3 составляющие: теплового эффекта самой химической реакции; теплоты разбавления 100 %-ой HNO_3 [4, 6 - 8]; теплоты растворения твердой NH_4NO_3 - и уточнении теплоемкости водных растворов селитры, а также повышением точности расчета М.

Параметры исходных реагентов, по которым проводили расчет концентрации получаемого раствора аммиачной селитры в аппарате ИТН с помощью М и А (Таблица 1).

Следует отметить, что не смотря на некоторые отличия конструкции аппаратов ИТН агрегатов АС-60 и АС-67, сравнения новой модели и ее прототипа возможно вследствие идентичного устройства реакционной части [2, 9].

Таблица 1. Параметры сырья, количество расчётов (N^0) и коэффициент детерминации новой (R^2) и старой (R^2 [4]) модели

№ варианта	t_{NH_3} , °C	t_{HNO_3} , °C	C_{HNO_3} , %	N^0	R^2	R^2 [4]
1	140	75.77 – 105	56	7	0.9893	0.9888
2	120	75 – 105	58	7	0.9809	0.9759
3	120	75 – 100	60	6	0.9771	0.5971

где C_{HNO_3} , t_{HNO_3} концентрация и диапазон изменения температуры азотной кислоты на входе в аппарат, t_{NH_3} – температура аммиака на входе в аппарат.

Коэффициент детерминации (R^2) рассчитывали по методу [10]:

$$R^2 = 1 - \frac{SS_{res}}{SS_{tot}} \quad (1)$$

$$SS_{res} = \sum_{i=1}^n (Y_{Ai} - Y_{Mi})^2 \quad (2)$$

$$SS_{tot} = \sum_{i=1}^n (Y_{Ai} - \bar{Y}_A)^2 \quad (3)$$

$$\bar{Y}_A = \frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^n (Y_{Ai}) \quad (4)$$

где Y_{Mi} и Y_{Ai} – полученные значения концентраций по M и A соответственно при одинаковых значениях концентраций и температур азотной кислоты,

N – количество расчетов при соответствующих условиях ($N = N^0$).

По данным таблицы 1 представлены результаты расчета конечной концентрации раствора NH_4NO_3 (рис. 1).

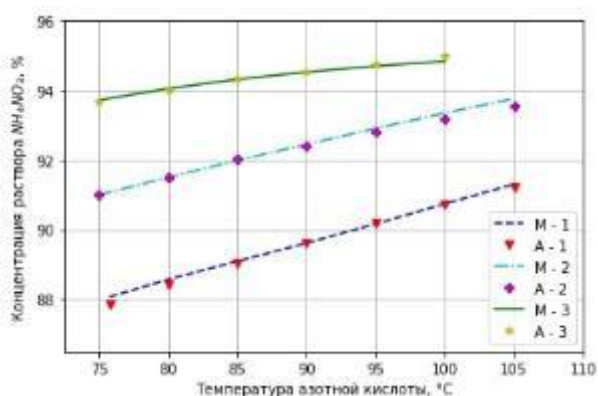


Рис. 1. Зависимость конечной концентрации NH_4NO_3 от технологических параметров сырья.

На легенде рис. 1 приведено пояснение по каким данным велся расчет. Например, “М - 1” и “А - 1” значения концентраций, полученные по варианту 1 из таблицы 1 и т.д.

Заключение

На основании результатов статистической обработки расчетных данных в условиях изменения технологических параметров процесса, видно, что новая модель с ($R^2 = 0.9771 \div 0.9893$) более точно описывает процесс нейтрализации в реакционной части аппаратов ИТН агрегатов АС-60 и АС-67, чем ее прошлая версия ($R^2 = 0.5971 \div 0.9888$). Корректные

расчеты материального и теплового балансов реакционной части аппарата ИТН способствуют приближению математической модели к промышленным условиям.

Список литературы

1. Анализ размера и доли рынка аммиачной селитры – тенденции роста и прогнозы [Электронный ресурс] / Mordor Intelligence. URL : <https://www.mordorintelligence.com/ru/industry-reports/ammonium-nitrate-market>

2. Размер и доля рынка аммиачной селитры : Статистика [Электронный ресурс] / Global Market Insights Inc. URL : <https://www.gminsights.com/ru/industry-analysis/ammonium-nitrate-market>

3. Гартман Т. Н., Клушин Д. В. Основы компьютерного моделирования химико-технологических процессов : учеб. пособие для вузов. Москва: ИКЦ «Академкнига», 2006. 416 с.

4. Производство аммиачной селитры в агрегатах большой единичной мощности : учебник / М. Е. Иванов [и др.]. 2-е изд., перераб. и доп. Москва : Химия, 1990. 288 с.

5. Почиталкина, И. А., Пинигин И. В. Разработка математической модели для повышения эффективности работы аппарата ИТН // Фундаментальные и прикладные исследования. Актуальные проблемы и достижения. 2023. 230120. С. 48-50.

6. Аммиачная селитра: свойства, производство, применение : учебник / Чернышев А.К. [и др.]. Москва : ЗАО «ИНФОХИМ», 2009, 544 с.

7. Тихонов В. А., Куликов М. А. Физико-химические основы процессов в технологии производства минеральных удобрений : учеб. пособие. Пермь : Изд. ПНИПУ, 2019. 80 с.

8. Миниович М.А., Производство аммиачной селитры. 2-е изд., перераб. и доп. Москва : «Химия», 1974. 240 с.

9. Справочник азотчика : учебник / Н. М. Жаворонков [и др.]. 2-е изд., перераб. и доп. Москва : Химия, 1987. 464 с.

10. Коэффициент детерминации [Электронный ресурс] / Википедия : Свободная энциклопедия. URL : https://ru.wikipedia.org/wiki/Коэффициент_детерминации (дата обращения: 22.05.2024)

УДК 621.357:628.3:661.185.1

Плиско Д.И., Беляев А.А., Бродский, В.А., Малькова Ю.О.

Исследование влияние физико-химических свойств технологических растворов и дисперсной фазы на эффективность седиментации гидроксидов металлов

Плиско Дарья Ильинична – техник кафедры ТНВиЭП; dplisko2002gmail.com

Беляев Алексей Александрович – студент;

Бродский Владимир Александрович – к.х.н., доцент кафедры ТНВиЭП

Малькова Юлия Олеговна – ведущий инженер

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В статье рассмотрено влияние добавок электролитов NaCl , NaNO_3 и Na_2SO_4 на эффективность процесса очистки модельных сточных вод, содержащих ионы железа (III), никеля (II), меди (II), свинца (II) и цинка (II) методом седиментации. Установлено, что добавление солевого фона в раствор позволяет повысить эффективность процесса седиментации для сточных вод с различной концентрацией ионов металлов.

Ключевые слова: седиментация, солевой фон, технологические растворы гидроксиды металлов, очистка воды, коллоидная химия

Investigation of the influence of physicochemical properties and dispersed phase of technological solutions on the effectiveness of metal hydroxide sedimentation

Plisko D.I., Belyaev A.A., Brodskiy V.A., Malkova Y.O.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The article discusses the effect of additives of electrolytes NaCl , NaNO_3 and Na_2SO_4 on the efficiency of the purification process of model wastewater containing ions of iron (III), nickel (II), copper (II), lead (II) and zinc (II) by sedimentation. It was found that the addition of a salt background to the solution makes it possible to increase the efficiency of the sedimentation process for wastewater with different concentrations of metal ions.

Key words: sedimentation, salt background, technological solutions, metal hydroxides, water purification, colloidal chemistry

Введение

Сточные воды и отработанные технологические растворы, содержащие смесь ионов тяжелых металлов, в том числе Fe (III), Ni (II), Cu (II), Pb (II) и Zn (II) и смесь солей в высокой концентрации, основными из которых являются NaCl , NaNO_3 и Na_2SO_4 , характерны для химической и металлургической промышленности, горно-обогатительных производств, гальванических цехов и цехов размерной обработки, предприятий машиностроения [1-3].

Для удаления загрязнений из сточных вод могут применяться механические, химические, физико-химические или биологические методы очистки. Определяющим фактором при выборе того или иного метода является состав загрязнений сточных вод. В системах очистки сточных вод для снижения концентрации загрязнений наибольшее распространение получил метод седиментации. Основными силами, действующими на частицу при седиментации в гравитационном поле, являются сила тяжести, сила Архимеда и сила сопротивления среды

Задачей работы является поиск путей повышения эффективности седиментационного извлечения малорастворимых соединений железа (III), никеля (II), меди (II), свинца (II) и цинка (II) из концентрированных растворов электролитов путём введения в растворы электролитов различной природы и концентрации, а так же оценка влияния добавок солей на физико-химические свойства

дисперсной фазы малорастворимых соединений металлов.

Экспериментальная часть

Процесс седиментационного извлечения малорастворимых соединений металлов проводили в лабораторной установке для изучения процесса седиментации (рис. 1). Высота установки: 85 см, расположение штуцеров для отбора проб: первый штуцер на расстоянии 17 см от дна, следующие с шагом 25 см друг от друга. Измерение мутности проводили на портативном измерителе мутности HANNA HI98703-02 в зависимости от времени отстаивания и высоты столба жидкости. Пробу в стеклянной колбе помещали в ячейку для измерения мутности. Далее на дисплее выводилось значение мутности для данной пробы.

На первом этапе исследований изучено влияние влияния физико-химических характеристик среды на значения скоростей осаждения дисперсной фазы малорастворимых соединений Fe (III), Ni (II), Cu (II), Pb (II), Zn (II) в составе многокомпонентной системы. Исследования проводилось в растворах четырех типов: раствор, содержащий сумму исследуемых металлов с концентрацией $C_{\Sigma \text{Me}} = 100 \text{ мг/л}$ с добавками фоновых электролитов NaCl , NaNO_3 , Na_2SO_4 , $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$ (1:1).

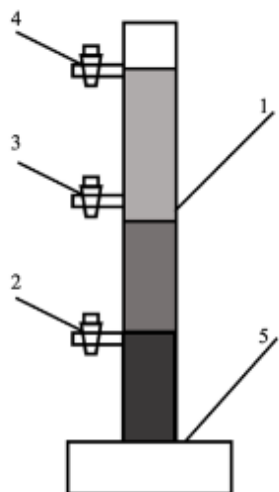


Рисунок 1 - Схема лабораторной установки для проведения седиментации: 1 – колонна отстойника, 2-4 – вентили для отбора проб; 5 – подставка (основание установки).

Для условий ламинарного движения скорость свободного падения V_0 , м/с, рассчитывалась по формуле Стокса (1):

$$V_0 = \frac{g(\rho - \rho_0)d^2}{18\eta}, \quad (1)$$

где ρ – плотность твердой фазы, кг/м³;
 ρ_0 – плотность среды, кг/м³;
 d_{av} – гидродинамический диаметр частицы, м;
 η – вязкость среды, Па·с;
 g – ускорение свободного падения, м/с².

При стесненном падении скорость осаждения частиц будет ниже. Скорость сгущения рассчитывается по формуле (2).

$$V_{сг} = k \cdot V_0 \quad (2)$$

Где k – коэффициент снижения скорости свободного осаждения частиц в стесненных условиях [4].

В таблице 1 представлено влияние физико-химических показателей малорастворимых соединений металлов Fe (III), Ni (II), Cu (II), Pb (II) и Zn (II) на скорости осаждения и сгущения в процессе седиментации.

Установлено, что наибольшая скорость осаждения наблюдается в растворе, содержащем NaNO₃ с концентрацией 10 г/л (1,23 мкм/с), что обусловлено наибольшим размером дисперсной фазы и наименьшим значением плотности среды.

На втором этапе было исследовано влияние природы электролитов на рассчитанные показатели степени извлечения из растворов, содержащих малорастворимые соединения Fe (III), Ni (II), Cu (II), Pb (II), Zn (II) в составе многокомпонентной системы с различными концентрациями.

Эффективность седиментационного извлечения металлов из водных растворов оценивали степенью извлечения α (%) рассчитывали по формуле (3).

$$\alpha = \frac{ntu_0 - ntu_{\tau}}{ntu_0} \cdot 100\% \quad (3)$$

где ntu_0 – значение мутности в начале эксперимента,

ntu_{τ} – значение мутности во время отбора пробы.

В таблице 2 представлена зависимость степени извлечения металлов от концентрации и природы фонового электролита. Исходная суммарная концентрация металлов составляла 100 мг/л.

Таблица 1. Физико-химические показатели растворов малорастворимых соединений металлов

Электролит	C_{el} , г/л	d_{av} , мкм	ρ , кг/м ³	η , мПа·с*г/см ³	V_0 , мкм/с	$V_{сг}$, мкм/с
NaCl	10	38	1,009	0,84	1	0,7722
	100		1,035	0,99	0,84	0,65
	200		1,088	1,35	0,61	0,469
Na ₂ SO ₄	10	30	1,013	1,03	0,51	0,392
	100		1,076	1,5	0,34	0,264
	200		1,236	3,24	0,15	0,1162
NaNO ₃	10	42	1,008	0,84	1,23	0,9436
	100		1,041	0,9	1,13	0,8719
	200		1,089	1	1	0,7732
Na ₂ SO ₄ +NaCl	10	33	1,011	0,93	0,683	0,52566
	100		1,0555	1,22	0,513	0,39531
	200		1,162	2,09	0,29	0,22322

Таблица 2. Влияние концентрации электролита в растворах на значения степени извлечения дисперсной фазы ($C_{\Sigma Me} = 100 \text{ мг/л}$) методом седиментации на 20-й минуте эксперимента

Электролит	Степень извлечения, а, %								
	10 г/л			100 г/л			200 г/л		
	5	10	20	5	10	20	5	10	20
NaCl	5	44	73	1	83	94	0	70	81
Na ₂ SO ₄	0	77	89	0	8	57	0	0	1
NaNO ₃	45	71	84	69	90	93	45	80	63
Na ₂ SO ₄ +NaCl	61	81	85	4	66	78	59	83	84

Таблица 3. Влияние концентрации электролита в растворах на значения степени извлечения дисперсной фазы ($C_{\Sigma Me} = 1 \text{ г/л}$) методом седиментации на 20-й минуте эксперимента

Электролит	Степень извлечения, а, %								
	10 г/л			100 г/л			200 г/л		
	5	10	20	5	10	20	5	10	20
NaCl	0	99	100	0	99	99	0	0	99
Na ₂ SO ₄	0	75	99	3	5	87	7	5	79
NaNO ₃	89,4	90,6	94	2	0	98	0	97	97
Na ₂ SO ₄ +NaCl	0	94	99	0	0	99,2	0,0	79,4	92,6

Показано, что при концентрации ионов тяжелых металлов 100 мг/л наименее благоприятным солевым фоном при высоких концентрациях (100-200 г/л) является Na₂SO₄, а при пониженных концентрациях (10 г/л) наименее благоприятным является NaCl.

В таблице 3 представлена зависимость степени извлечения металлов от концентрации и природы фонового электролита. Исходная суммарная концентрация металлов составляла 1 г/л.

Показано, что при концентрации ионов тяжелых металлов 1 г/л наименее благоприятным солевым фоном при высоких концентрациях (100-200 г/л) является Na₂SO₄ (79-87%), а при пониженных концентрациях (10 г/л) NaNO₃ (94%).

Заключение

Установлено, что с увеличением вязкости и плотности среды скорость осаждения и эффективность седиментационного извлечения ионов тяжелых металлов из растворов уменьшается. В системе с добавлением смеси электролитов NaCl+Na₂SO₄ (1:1) наблюдаются самые высокие скорости свободного падения и скорости сгущения.

При концентрации ионов тяжелых металлов 100 мг/л наименее благоприятным солевым фоном при

высоких концентрациях (100-200 г/л) является Na₂SO₄, а при пониженных концентрациях (10 г/л) NaCl, а при концентрации ионов тяжелых металлов 1 г/л наименее благоприятным солевым фоном при высоких концентрациях (100-200 г/л) является Na₂SO₄ (79-87%), а при пониженных концентрациях (10 г/л) NaNO₃ (94%).

Список литературы

1. Water Framework Directive (WFD) 2000/60/EC: Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy.
2. Mazukhina S., Tereshchenko P., Drogobuzhskaya S., Pozhilenko V., The speciation of chemical elements in water and their possible impact on human health, E3S Web of Conferences, Russia, 2019, vol. 98, pp 1-5.
3. Bocca B., Forte G., The Epidemiology of Contact Allergy to Metals in the General Population: Prevalence and New Evidences, The Open Chemical and Biomedical Methods Journal, vol.2, pp. 26-34, 2009.
4. Назаров В.В. Коллоидная химия: учеб, пособие / В.В. Назаров. - М.: ДеЛи плюс, 2015. -250 с.

УДК544.478:66.094.258.097

Солнцева Д.В., Конькова Т.В., Либерман Е.Ю., Гайдукова А.М.

Влияние типа носителя на текстурные характеристики катализатора дегидрирования циклогексанолаСолнцева Дарья Валерьевна – аспирант; solntsevadaryaV@yandex.ruКонькова Татьяна Владимировна – д. т. н., профессор кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов; kontat@list.ruЛиберман Елена Юрьевна – к. х. н., доцент кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов, liberman.e.i@muctr.ruГайдукова Анастасия Михайловна – к. т. н., доцент кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов, gaidukova.a.m@muctr.ru¹ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Исследовано влияние типа носителя на текстурные характеристики катализатора дегидрирования циклогексанола в циклогексанон, полученного методом нанесения активного компонента – меди в виде гидрокарбоната из водного раствора аммиачно-карбонатного комплекса. В качестве носителя использовали аэросил, белую сажу, силикагель марки КСК, алюмосиликат. Среди исследованных кремнеоксидных материалов именно белая сажа способствует закреплению меди на ее поверхности в виде нанодисперсного гидрокарбоната, о чем свидетельствует значительное увеличение удельной поверхности полученного катализатора по сравнению с носителем.

Ключевые слова: капролактан, дегидрирование циклогексанола, наноструктурированный катализатор, белая сажа, бемит, алюмосиликат, силикагель КСК, гидрокарбонат меди.

The effect of the carrier type on the textural characteristics of the cyclohexanol dehydrogenation catalystSolntseva D.V.¹, Konkova T.V.¹, Lieberman E.Yu.¹, Gaidukova A.M.¹¹D. Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russian Federation

The effect of the carrier type on the textural characteristics of the catalyst for the dehydrogenation of cyclohexanol into cyclohexanone, obtained by applying the active component – copper in the form of hydroxocarbonate from an aqueous solution of an ammonia-carbonate complex, has been studied. Aerosil, white carbon black, KSK grade silica gel, and aluminosilicate were used as a carrier. Among the studied silica materials, it is white carbon black that helps to fix copper on its surface in the form of nanodispersed hydroxocarbonate, as evidenced by a significant increase in the specific surface area of the resulting catalyst compared with the carrier.

Keywords: caprolactam, dehydrogenation of cyclohexanol, nanostructured catalyst, white carbon black, boehmite, aluminosilicate, siicagel KSK, copper hydroxocarbonate.

Введение

Дегидрирование циклогексанола с образованием циклогексанона одна из ключевых стадий в процессе промышленного производства капролактама, который, в свою очередь, используется для производства нейлона. Этот процесс обычно проводится в присутствии катализаторов. Дегидрирование может осуществляться как в обычном, так и окислительном режиме с помощью кислорода. В зависимости от состава катализатора процесс проводят преимущественно в температурном интервале 200-370 °С при атмосферном давлении, при этом конверсия циклогексанола в циклогексанон в зависимости от условий варьирует в интервале 89-99%, а селективность составляет 71-98%.

В качестве катализаторов используют металлы переменной валентности с различными промоторами как в виде смешанной фазы, так и нанесенные на пористые носители природного или синтетического происхождения [1-3]. Из представленных в периодической литературе источников можно сделать вывод, что основным компонентом катализатора для

процесса дегидрирования циклогексанола преимущественно служат кислородсодержащие соединения меди в смеси с другими переходными металлами, либо соединения меди наносят на различные носители, чаще всего оксид кремния той или иной модификации с последующим ее восстановлением до металлической активной фазы. Коммерческие марки катализаторов также содержат медь и часто соединения хрома в качестве промотора [4-6].

Как показывает практика, при окислительной воздушной регенерации катализатора, которая сопровождается значительным тепловыделением и которую проводят периодически по мере закоксовывания катализатора могут возникнуть перегревы катализатора. Перегрев может также происходить и при пусках реакторов вследствие превышения температуры обогревающего топочного газа, поступающего в межтрубное пространство реактора или при восстановлении катализатора азотоводородной смесью в результате отклонения от режимных нормативов. В результате перегревов

катализатор может спекаться и терять часть своей активности. Низкая термостабильность катализаторов объясняется слабой закрепленностью прекурсора на поверхности носителя, особенно полученного методом пропитки раствором прекурсора, вследствие чего наноразмерные частицы меди склонны к миграции и агрегации со снижением активности. Закрепление активного компонента на поверхности носителя в процессе приготовления катализатора и выбор подходящего типа носителя является важным аспектом при разработке катализатора для процесса дегидрирования циклогексанола.

Экспериментальная часть

В качестве кремнеоксидного носителя катализатора были использованы образцы алюмосиликата, аэросила, белой сажи, силикагеля марки КСК, к которым был добавлен бемит. Приготовление катализатора осуществляли путем обработки носителя раствором медно-карбонатно-аммиачного комплекса меди с содержанием меди 80 г/л, при постоянном перемешивании в течение 4 часов при температуре 90°C. Полученный катализатор сушили при температуре 115-120°C и прокаливали при температуре 300°C в течение 2 часов. Носитель силикагель КСК предварительно перед нанесением активного компонента разделили на две фракции 0,5-1 мм, 1-2 мм.

Текстульные характеристики образцов рассчитывали на основании изотерм адсорбции азота, полученных при -196°C на установке Nova 1200e (Quantachrome). Удельную поверхность образцов рассчитывали методом БЭТ. Суммарный сорбционный объем пор определяли по изотерме адсорбции азота при значении относительного давления, равном 0.995. Средний диаметр мезопор — методом Барретта–Джойнера–Халенды по десорбционной ветви изотермы. Перед измерением изотерм проводили активацию образцов при 300°C и остаточном давлении 10–3 мм рт. ст. в течение 4 ч. Элементный состав образцов определяли рентгенофлуоресцентным методом с помощью анализатора X-MAX INCA ENERGY Oxford Instruments в центре коллективного пользования им. Д.И. Менделеева.

При рассмотрении изотерм адсорбции азота на образцах (Рис. 1) и их текстурных характеристик (табл. 1) видно, что все носители и полученные катализаторы обладают мезопористой структурой. Полученные катализаторы на основе белой сажи и силикагеле марки КСК имеют более высокую удельную поверхность по сравнению с катализатором на и алюмосиликате и аэросиле. Удельная поверхность и объем пор катализатора на белой саже практически в семь раз больше по сравнению с носителем и составляют 324 м²/г и 0,555 см³/г соответственно.

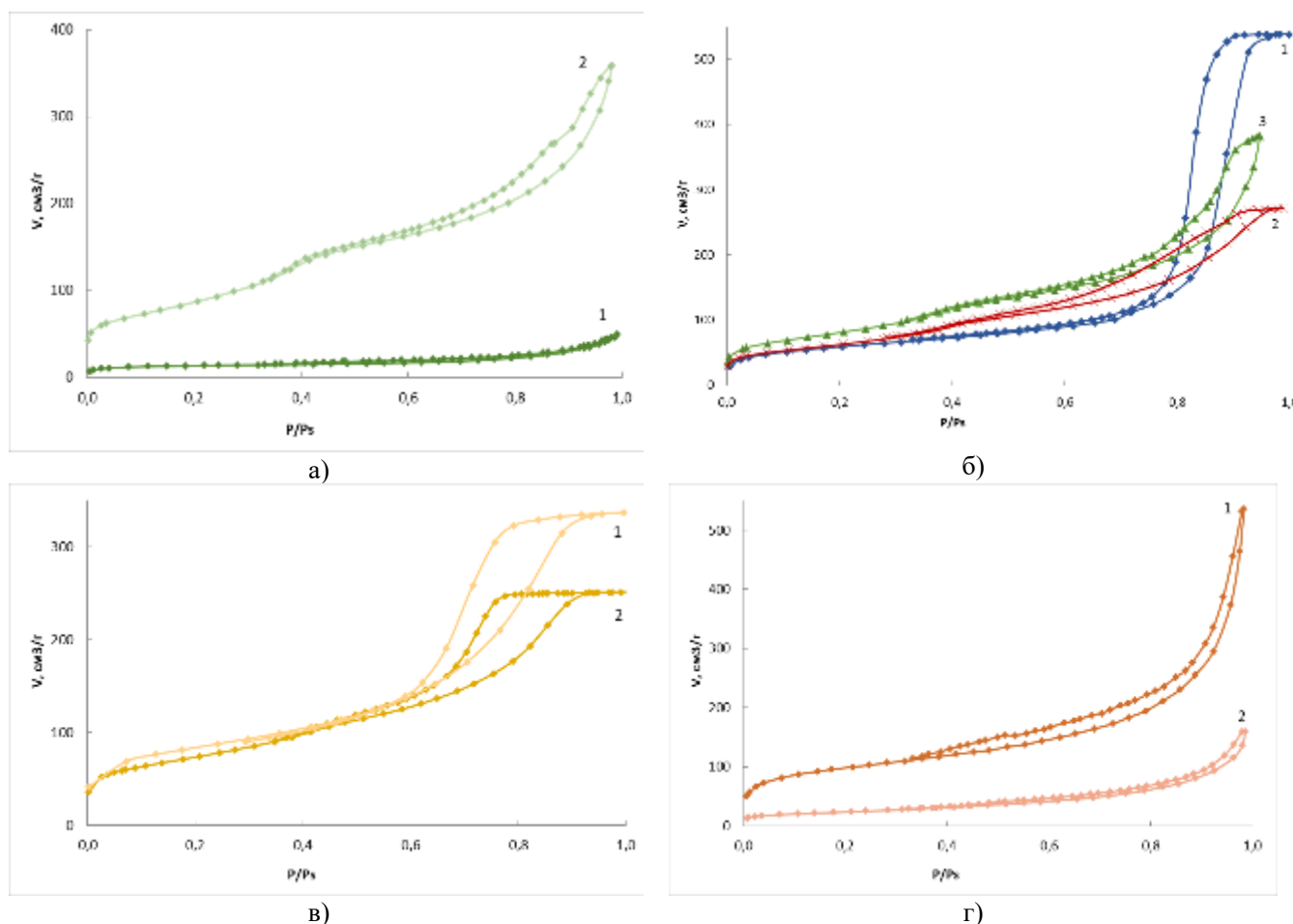


Рис.1. Изотермы адсорбции-десорбции азота при температуре -196°C на образцах а) 1 - белая сажа, 2 - Cu/белая сажа; б) 1 - силикагель КСК фракция 1-2 мм, 2 – Cu/КСК фракции до 0,25 мм, 3- Cu/силикагель КСК, фракция 1-2 мм; в) 1 - алюмосиликат фракция 1-2 мм, 2 - Cu/ алюмосиликат фракция 1-2 мм; г) 1 - аэросил, 2 - Cu/ аэросил;

Таблица 1. Текстуальные характеристики носителей и катализаторов

Образец	Удельная поверхность, м ² /г	Объем пор, см ³ /г	Диаметр мезопор, нм
Белая сажа	42	0,077	3,9
Cu/ белая сажа	324	0,555	3,1
Бемит	165	0,568	3,8
Силикагель КСК, фракция 1-2 мм	202	0,832	12,1
Cu/Силикагель КСК + бемит, фракция 0,5-1 мм	230	0,42	3,1
Cu/ силикагель КСК, фракция 1-2 мм	236	0,592	3,0
Алюмосиликат, фракция 1-2 мм	295	0,521	6,9
Cu/ алюмосиликат, фракция 1-2 мм	261	0,389	7,4
Аэросил	329	0,828	2,9
Cu/ аэросил	85	0,246	4,0

Это обусловлено тем, что разложение медно-аммиачного комплекса меди в процессе синтеза катализатора происходит с образованием наноструктурированного и закреплением высокодисперсного гидроксокарбоната на поверхности белой сажи. Несмотря на то, что из всех четырех носителей аэросил обладает лучшими текстурными параметрами, его удельная поверхность составляет 329 м²/г, а объем пор - 0,828 см³/г имеет место слабое закрепление гидроксокарбоната на поверхности носителя и последующее образование оксидной фазы в процессе термообработки, и соответственно, наиболее значительное снижение величины удельной поверхности по сравнению с носителем. Слабая связь гидроксокарбоната меди с поверхностью аэросила связана с минимальным количеством гидроксогрупп на его поверхности.

Согласно результатам энергодисперсионного анализа, большая часть гидроксокарбоната меди осаждается на носитель в течение первых полутора часов контакта с раствором. Так, содержание меди в катализаторе через 30 минут составляет 17,8% по массе, и к концу 4-часового процесса увеличивается до 21,3% по массе. Оптимальным временем осаждения рекомендуется считать 3 часа.

Заключение

В результате проведенных исследований было установлено решающее влияние типа носителя (алюмосиликат, аэросил, белая сажа, силикагель КСК) на текстурные характеристики катализатора дегидрирования циклогексанола. С точки зрения получения максимальной удельной поверхности катализатора в качестве носителя следует использовать оксид кремния в виде белой сажи. В данном случае медь на поверхности носителя

закрепляется в виде нанодисперсного гидроксикарбоната.

Список литературы

1. Gao Y., Hensen E. J.M. Gas-phase selective oxidation of cyclohexanol to cyclohexanone over Au/Mg_{1-x}Cu_xCr₂O₄ catalysts: On the role of Cu doping. *Journal of Catalysis*. 2020. 384. P. 218–230.
2. Nagaraja B.M., Padmasri A.H., Seetharamulu P., Reddy K. H.P., Raju B. D., Rama Rao K.S. A highly active Cu-MgO-Cr₂O₃ catalyst for simultaneous synthesis of furfuryl alcohol and cyclohexanone by a novel coupling route—Combination of furfural hydrogenation and cyclohexanol dehydrogenation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2007. 278. P. 29.
3. Sarkar R. Study of dehydrogenation of cyclohexanol using different pore sizes of copper-thorium catalyst by impregnation method *International journal of current engineering and scientific research*, 2019 V. 6, I. 1. P. 1162-1165.
4. Romero A., Santos A., Escrig D., Simon E. Comparative dehydrogenation of cyclohexanol to cyclohexanone with commercial copper catalysts: Catalytic activity and impurities formed // *Applied Catalysis A: General*. 2011. № 392. P. 19-27.
5. Konkova T. V., Vanchurin V. I., Karachenko O. I., Liberman E. Yu. Synthesis and Study of a Copper-Containing Nanostructured Catalyst for Dehydrogenation of Cyclohexanol into Cyclohexanone // *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2018. V. 91. N. 8. P. 1370–1374.
6. Fridman V. Z., Davydov A.A., Titievsky K. Dehydrogenation of cyclohexanol on copper-containing catalysts II. The pathways of the cyclohexanol dehydrogenation reaction to cyclohexanone on copper-active sites in oxidation state Cu⁰ and Cu⁺. *Journal of Catalysis*. 2004. 222. P. 545–557.

УДК 66.081.4; 661.183.2; 675.043.42

Стоянова А.Д., Гайдукова А.М., Мухин В.М.

Сравнительный анализ сорбционной способности порошковых активированных углей по отношению к поверхностно-активным веществам

Стоянова Алёна Дмитриевна – кандидат технических наук, доцент кафедры общей химической технологии; stoyanova.a.d@mail.ru.

Гайдукова Анастасия Михайловна – кандидат технических наук, доцент кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125480, ул. Героев Панфиловцев, домовладение 20

Мухин Виктор Михайлович – доктор технических наук, профессор, начальник лаборатории активных углей, эластичных сорбентов и катализаторов

АО «ЭНПО «Неорганика»

Россия, г. Электросталь, 144001, ул. Карла Маркса, д. 4

Экспериментально изучена и проведен сравнительный анализ сорбционной способности извлечения поверхностно-активных веществ различной природы в водном растворе на активированных углях марок «ОУ-Б» и «ДАС-О».

Ключевые слова: поверхностно-активное вещество, сорбция, углеродные материалы, активированный уголь.

Comparative analysis of the sorption capacity of powdered activated carbons in relation to surfactants

Stoyanova A.D.¹, Gaydukova A.M.¹, Mukhin V.M.²

¹D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

²JSC «ENPO «Neorganika», Elektrostal, Russian Federation

A comparative analysis of the sorption capacity of the extraction of surfactants of various natures in an aqueous solution on activated carbons of the brands "OU-B" and "DAS-O" was experimentally studied and carried out.

Keywords: surfactant, sorption, carbon materials, activated carbon.

Введение

В связи с активизацией хозяйственной и промышленной деятельности человека в последние десятилетия проблема загрязнения окружающей среды стала особенно актуальной [1].

С промышленными сточными водами фабрик, заводов и коммунальных предприятий в источники водоснабжения могут попадать свободные кислоты и щелочи, соединения тяжелых металлов, а также органические вещества и нефтепродукты. Так степень загрязнения водоема зависит от количества сточных вод, спускаемых в него, скорости течения воды и величины самоочищающегося действия - взвешенные вещества постепенно оседают на дно, а органические вещества окисляются до газообразного состояния [2].

В промышленности при использовании воды из загрязненных рек необходима ее сложная обработка, что за собой требует дополнительных затрат. Поэтому так важно проводить предварительную очистку всех сточных вод перед спуском их в источник водоснабжения [2].

Одним из методов очистки воды является метод сорбции. Эффективность сорбционной очистки достигает до 80–95 % и зависит от природы адсорбента, величины удельной поверхности, наличия пор и их размера, от химического строения вещества и его состояния в растворе. В качестве сорбентов используют разнообразные искусственные и природные пористые материалы - золу, торф, силикагели, алюмогели, активные глины и другие [3].

На сегодняшний день известно большое количество промышленных марок активированных

углей различного назначения и происхождения. Высокие технические характеристики делают эти углеродные сорбенты неотъемлемыми компонентами современных мировых технологий. Поэтому одним из перспективных направлений научных исследований является разработка новых типов активированных углей.

Таким образом, цель данной работы заключалась в сравнительном анализе сорбционной способности активированных углей по отношению к поверхностно-активным веществам (ПАВ).

Методическая часть

Объектами сравнительного анализа являлись активированные угли марок ОУ-Б и ДАС-О, произведенные АО «ЭНПО «Неорганика».

Сорбционные испытания проводили в статическом режиме при постоянном перемешивании активированных углей в модельных растворах, содержащих 200 мг/л ПАВ различной природы (анионный NaDDS, катионный СептаПАВ, неионогенный Triton X-100), в течении определенного времени. По истечению времени раствор отстаивали и фильтровали (фильтр «Синяя лента»). Из полученного фильтрата готовили пробу для определения остаточной концентрации ПАВ на анализаторе ХПК «Эксперт-003-ХПК-1-16 (Стандарт)».

Величину сорбции А, мг/г (1), и эффективность сорбционного извлечения α, % (2) ПАВ рассчитывали по формулам:

$$A = \frac{(c_0 - c_1) \cdot V}{m}, \quad (1)$$

$$\alpha = \frac{c_0 - c_1}{c_0} * 100\%, \quad (2)$$

где c_0 и c_1 – начальная и конечная концентрация ПАВ, мг/л;

V – объем анализируемого раствора, л;

m – масса навески АУ, г.

Экспериментальная часть

Было проведено исследование сорбционной способности исследуемых активированных углей по отношению к поверхностно-активным веществам различной природы в соотношении «Т:Ж» = 1:125. Результаты извлечения ПАВ различной природы на угле марки «ОУ-Б» приведены на рисунке 1.

Исследования показали, что на активированном угле ОУ-Б лучше всего извлекается поверхностно-активного вещества анионной природы NaDDS. По истечению 105 минут степень извлечения достигает 83%. Хуже извлекается ПАВ катионной природы СептаПАВ ХСВ-50, его степень извлечения составляет 60%.

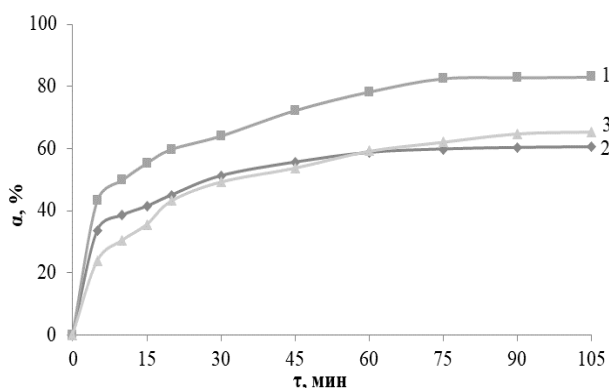


Рис. 1. Кинетическая зависимость степени извлечения ПАВ из водного раствора на активированном угле ОУ-Б методом сорбции
1 – NaDDS; 2 – СептаПАВ; 3 – Triton X-100

Проведённые исследования по извлечению ПАВ различной природы на активированном угле ОУ-Б показали, что равновесие достигается в течение 60 минут для всех типов ПАВ. При дальнейшем увеличении времени до 105 минут существенного изменения величины степени извлечения не наблюдалось.

Результаты извлечения органических веществ из водного раствора активированным углем ДАС-О представлены на рисунке 2 и в таблице 1.

Проведенные исследования сорбции поверхностно-активных веществ в статических условиях показали, что максимальная сорбционная способность угля достигалась при извлечении катионного СептаПАВ – 22,3 мг/г. По приведенным экспериментальным данным видно, что хуже остальных извлекается анионный ПАВ NaDDS, его степень извлечения достигает лишь 15%. Максимальную степень извлечения удалось достичь при извлечении катионного ПАВ – 89 %. При этом

равновесие не было достигнуто по истечению процесса.

Таблица 1. Зависимость сорбционной способности активированного угля ДАС-О по отношению к ПАВ от времени проведения процесса

τ, мин	А, мг/г		
	NaDDS	СептаПАВ	Triton X-100
5	0,4	1,6	1,1
15	1,5	8,0	1,3
30	2,4	11,2	2,3
60	2,5	14,2	2,7
75	2,5	14,5	3,7
90	2,6	16,5	3,9
105	2,6	20,7	6,4
120	2,7	22,3	8,9

Условия эксперимента: $C = 200$ мг/л; $m_{\text{угля}} = 1$ г; $V_{\text{р-ра}} = 125$ мл, $\text{pH} = 7$

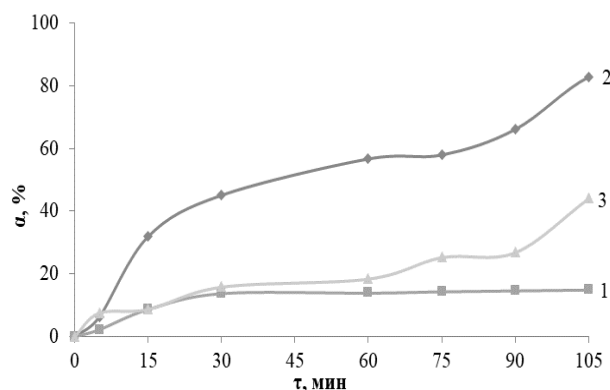


Рис. 2. Кинетическая зависимость степени извлечения ПАВ из водного раствора на активированном угле ДАС-О методом сорбции
1 – NaDDS; 2 – СептаПАВ; 3 – Triton X-100

Заключение

В ходе исследования было выявлено, что активированный уголь ОУ-Б способствует извлечению анионного и неионогенного ПАВ (83% и 65% соответственно), тогда как максимальные степени извлечения катионного ПАВ ($\alpha=89\%$) достигается при применении угля ДАС-О.

Список литературы

1. Starchikova E.S. Modern features of surface water quality by hydrochemical indicators in river waters of the don and kuban deltas // Science prospects. - 2022. - № 11 (158). - Р. 66-68.
2. Зажигаяева К.В., Ткаченко Д.О. Примеси природных вод и показатели качества воды попадание примесей в воду // Новая наука: Современное состояние и пути развития. - 2016. - № 7-1. - С. 73-75.
3. Соловьёва Л.В., Ушакова Е.С., Ушаков А.Г. Очистка воды реки Аба методом сорбции // В сборнике: Химия и химическая технология: достижения и перспективы. Материалы IV Всероссийской конференции. - 2018. - С. 525.1-525.5.

УДК 66.081.4; 661.183.2

Стоянова А.Д., Гайдукова А.М.

Определение кинетических моделей взаимодействия активированного угля ДАС-О с ионами металлов в водных растворах

Стоянова Алёна Дмитриевна – кандидат технических наук, доцент кафедры общей химической технологии; stoyanova.a.d@mail.ru.

Гайдукова Анастасия Михайловна – кандидат технических наук, доцент кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125480, ул. Героев Панфиловцев, домовладение 20

Экспериментально изучена сорбционная способность извлечения ионов металлов из водных растворов на активированном угле ДАС-О. Установлены текстурные характеристики угля. Представлены результаты кинетики сорбционного извлечения ионов меди (II) и железа (III). Кинетические данные сорбции обработаны с применением трех кинетических моделей – Еловича, псевдо-первого, псевдо-второго порядка, а также диффузионной моделью Вебера-Морриса.

Ключевые слова: сорбция, медь, железо, активированный уголь.

Determination of kinetic models of interaction of activated carbon DAS-O with metal ions in aqueous solutions

Stoyanova A.D., Gaydukova A.M.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The sorption capacity of metal ion extraction in an aqueous solution on activated carbon DAS-O has been experimentally studied. The textural characteristics of coal have been established. The results of the kinetics of sorption extraction of copper (II) and iron (III) ions are presented. Kinetic sorption data were processed using three kinetic models – Elovich, pseudo-first, pseudo-second order, as well as the Weber-Morris diffusion model.

Keywords: sorption, copper, iron, activated carbon.

Введение

Источники поступления тяжелых металлов в окружающую среду имеют как природное, так и антропогенное происхождение. Антропогенные источники тяжелых металлов многочисленны и разнообразны. Для них характерно формирование локальных участков загрязнения, но с высокими концентрациями загрязнителей. Поступление тяжелых металлов в окружающую среду происходит неравномерно. Они широко применяются в различных областях промышленности и жизнедеятельности человека [1].

Существуют различные методы очистки сточных вод от ионов тяжёлых металлов. Каждый метод по-своему хорош в определённых условиях и в зависимости от поставленных целей. Немаловажным фактором при выборе является экономическая рентабельность. Зачастую для извлечения ионов металлов используют перспективные сорбционные методы.

Производительность и стоимость сорбентов, а также способы их применения, играют важную роль для проектирования технологически эффективных адсорберов. Сорбционная способность активных

углей (АУ) и необходимое время контакта являются двумя ключевыми показателями, которые используются при проектировании адсорберов, определяемыми равновесием адсорбции и кинетикой адсорбции. Статическая адсорбция может предсказать только конечное равновесное состояние системы. Кинетический анализ позволяет установить скорость поглощения адсорбата и время, необходимое для завершения процесса адсорбции [2].

В работе приведены исследования адсорбции тяжелых металлов на активированном угле ДАС-О, в ходе которых получены изотермы статической сорбции веществ из водных растворов, рассчитаны основные текстурные характеристики сорбции, приведены данные изучения кинетики сорбции.

Таким образом, цель данной работы заключалась в изучении свойств активного угля ДАС-О для очистки сточных вод от ионов железа(III) и меди(II), а также моделировании кинетических данных процесса.

Методическая часть

Объектом исследований являлся активированный уголь марки ДАС-О, полученный на основе антрацита. Технические характеристики угля приведены в таблице 1.

Таблица 1. Основные технические характеристики угля ДАС-О

Суммарный объём пор см ³ /г	Насыпной вес, г/дм ³	Массовая доля воды, %	Адсорбционная активность по йоду, %	Адсорбционная активность по метиленовому голубому, мг/г	Массовая доля золы общей, %
0,23	755	7	57	60	2,2

Текстурные характеристики угля ДАС-О рассчитывали на основании изотерм адсорбции–десорбции азота при температуре 77 К, полученных на объемнометрической установке Nova 1200е. Удельная поверхность угля составила 0,363 м²/г, количество микропор – менее 0,001 см³/г. Результаты исследований позволяют говорить о том, что данный уголь является макропористым, и сорбционное извлечение загрязнений будет преимущественно протекать на поверхности угля.

Сорбционные испытания проводили в статическом режиме при постоянном перемешивании модельных растворов, содержащих ионы металлов Fe³⁺ и Cu²⁺ (100 мг/л), с углем ДАС-О в течении 2 часов. Соотношение «Т:Ж» = 1:100. По истечению времени раствор отстаивали и фильтровали (фильтр «Синяя лента»). Из полученного фильтрата готовили пробу для определения остаточной концентрации ионов металлов на спектрометре СФ-2000.

Эффективность сорбционного извлечения α , % (1) ионов металлов рассчитывали по формуле:

$$\alpha = \frac{c_0 - c_1}{c_0} * 100\%, \quad (1)$$

где c_0 и c_1 – начальная и конечная концентрация Meⁿ⁺, мг/л;

V – объем анализируемого раствора, л;

m – масса навески АУ, г.

Для моделирования кинетики сорбции металлов на ДАС-О использовали кинетические модели псевдо-первого, псевдо-второго порядка и модель Еловича, а также диффузионную модель Вебера-Морриса.

Экспериментальная часть

Таблица 3. Константы кинетических моделей для процесса сорбции ионов металлов из водных растворов на активированном угле ДАС-О

Модель псевдопервого порядка			
Me ⁿ⁺	k ₁ , мин ⁻¹	q _e , мг/г	R ²
Fe ³⁺	0,026	6,111	0,782
Cu ²⁺	0,037	1,384	0,902
Модель псевдовторого порядка			
Me ⁿ⁺	k ₂ , г·мг ⁻¹ ·мин ⁻¹	q _e , мг/г	R ²
Fe ³⁺	0,005	6,068	0,885
Cu ²⁺	0,058	2,950	0,999
Модель Зельдовича-Чена-Клейтона			
Me ⁿ⁺	β, г·мг ⁻¹ ·мин ⁻¹	k _z , мг·мин·г ⁻¹	R ²
Fe ³⁺	0,850	0,542	0,863
Cu ²⁺	2,230	2,553	0,951

Исходя из полученных данных было установлено, что для процесса сорбции ионов железа(III) представленные кинетические модели дают неудовлетворительную корреляцию с экспериментальными данными. Можно сделать вывод, что взаимодействие адсорбтива с поверхностью адсорбента не является лимитирующей стадией, и скорость адсорбции будет определяться скоростью диффузии адсорбтива из объема раствора к поверхности раздела фаз.

Установлено, что при извлечении ионов железа (III) и меди (II) из водных растворов на активированном угле ДАС-О равновесие достигается через 75 минут (таблица 2).

Таблица 2. Экспериментальные кинетические данные сорбции Fe³⁺ и Cu²⁺ на угле ДАС-О

Время, мин	α, %	
	Fe ³⁺	Cu ²⁺
5	23	17
15	38	27
30	46	30
60	61	34
75	64	34
90	65	35
105	65	35
120	67	35

Основываясь из экспериментальных данных, представленных в таблице 2 видно, что процесс сорбции на угле ДАС-О не эффективен по отношению к ионам меди (II): максимальная степень извлечения 35%. Тогда как степень извлечения ионов железа (III) 67% после окончания процесса. Сорбционная способность угля составила 3 и 6 мг/г для ионов меди (II) и железа (III) соответственно.

После аппроксимации экспериментальных данных линейными формами кинетических моделей, аналитическим способом были найдены коэффициенты регрессии и связанные с ними физические константы процесса (таблица 3).

Величина коэффициента регрессии позволяет утверждать, что сорбция ионов меди (II) наиболее точно описывается кинетической моделью псевдовторого порядка, т.е. процесс поглощения ионов меди (II) обусловлен хемосорбцией. Результаты моделирования также указывают на то, что сорбция ионов меди (II) на ДАС-О не контролируется диффузией, в отличие от ионов железа (III).

Эмпирическая модель Вебера-Морриса (модель внутренней диффузии) позволила подтвердить

предположение о решающем вкладе внутридиффузионного торможения для процесса сорбции ионов меди (II), а также оценить количество стадий, влияющих на общую скорость процесса (рисунок 1).

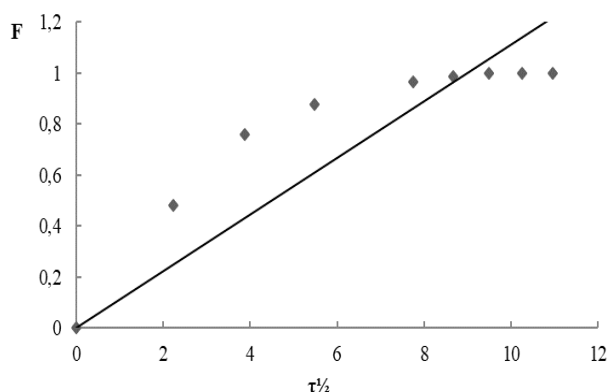


Рис. 1. Кинетические данные сорбции ионов меди (II) на угле ДАС-О в линейной форме уравнения модели Вебера-Морриса

На рисунке 1 образовались две ступени, свидетельствующие о том, что процесс сорбции происходит с поверхностным связыванием и внутричастичной диффузией. На втором этапе графика диффузия замедлилась из-за уменьшения концентрации ионов металла в растворе.

Заключение

Исследование текстурных характеристик активированного угля ДАС-О показали, что данный уголь обладает небольшой удельной поверхностью с преимущественно макропористой структурой. Установлено, что равновесие сорбции ионов металлов из водных растворов на активированном угле ДАС-О достигается после 75 минут: степень извлечения ионов меди (II) – 35%, а ионов железа (III) – 67%.

Определено, что результаты сорбции ионов меди(II) коррелируют с диффузионной моделью Вебера-Морриса, что говорит о том, что процесс лимитируется внутренней диффузией, тогда как данные извлечения ионов железа (III) – с кинетической моделью псевдо-второго порядка.

Список литературы

1. Шачнева, Е. Ю. Удаление меди и цинка из водных растворов активными углями // Научный потенциал регионов на службу модернизации. – 2013. – № 2(5). – С. 126-130.
2. Корж Е.А., Клименко Н.А. Моделирование кинетики адсорбции фармацевтических веществ на активных углях // Проблемы Науки. - 2017. - №5 (87). URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/modelirovanie-kinetiki-adsorbtsii-farmatsevticheskikh-veschestv-na-aktivnyh-uglyah> (дата обращения: 05.05.2024).

УДК 66.065.2

Тажитдинова В.В., Гайдукова А.М., Конькова Т.В.

Выделение никель-кобальтового концентрата из раствора вскрытия отхода жаропрочного никелевого сплава

Тажитдинова Валерия Вадимовна – магистр 1-го года обучения кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов; lera.tvv2001@mail.ru.

Гайдукова Анастасия Михайловна – к.т.н., доцент кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов;

Конькова Татьяна Владимировна – д.т.н., профессор кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В статье рассмотрен метод получения никель-кобальтового концентрата из раствора вскрытия отхода жаропрочного никелевого сплава ЖС6У в виде оксалатов никеля и кобальта. Для повышения содержания целевых металлов в осадке и интенсификации процесса фильтрации предложено использование неионогенного флокулянта.

Ключевые слова: переработка отхода, никель, кобальт, жаропрочный никелевый сплав, осаждение.

Obtaining of nickel-cobalt concentrate from the solution of the waste of the heat-resistant nickel alloy

Tazhitdinova V.V., Gaidukova A.M., Konkova T.V.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The article discusses a method for obtaining a nickel-cobalt concentrate from a solution of the waste of a heat-resistant nickel alloy ZhS6U in the form of nickel and cobalt oxalates. The use of a nonionic flocculant is proposed to increase the content of target metals in the sediment and intensify the filtration process.

Key words: waste recycling nickel, cobalt, heat-resistant nickel alloy, precipitation.

Введение

Жаропрочные никелевые сплавы (ЖНС) – группа сплавов, которые широко применяются, благодаря их высокой термической стойкости, прочности, коррозионной стойкости, в различных промышленных отраслях, таких как авиационная, космическая и энергетическая [1]. Их основное назначение — изготовление деталей, чаще всего лопаток, реже колец, дисков самой турбины, для газотурбинных двигателей, также их применяют для того, чтобы производить штампы и матрицы горячего деформирования металлов.

Химический состав является важным фактором при классификации жаропрочных никелевых сплавов. Они состоят преимущественно из никеля в диапазоне от 50 масс % до 80 масс %, а также различных металлов: Cr, Co, Fe, Mo и Al в количестве от 10 масс % до 40 масс % общего состава сплава, 10 % приходится на другие добавки. Элементы, входящие в сплав, влияют на основные механические свойства, такие как прочность и жаростойкость [2].

В процессе производства продукции из ЖНС на заводах возникает многочисленное количество отходов после литья, например литниковые чаши, контроллеры, питатели или забракованные детали, в которых содержится высокая концентрация дорогостоящих металлов, в том числе никеля и кобальта. Наряду с этим значительное количество отходов образуется вследствие эксплуатации изделий из данных сплавов, поскольку с течением времени, воздействия высокой температуры и продуктов сгорания детали газотурбинных двигателей (например, сопловые лопатки) становятся

непригодными для дальнейшего использования, следовательно, переходят в категорию техногенных отходов [3].

К настоящему времени в мире накопилось большое количество изделий из ЖНС, срок службы которых истек. Высокая стоимость компонентов, содержащихся в них (рений, тантал, кобальт и др.), обуславливает необходимость их возврата в сферу промышленного производства. Вопросы рационального и комплексного использования вторичных сырьевых ресурсов приобретают все большее значение в общем балансе производства металлов [4]. Существуют различные методы переработки отработанных никелевых сплавов. На практике довольно часто применяют гидрометаллургические и электрохимические методы, которые являются менее энергоемкими и более экологичными [5]. Гидрометаллургическая переработка чаще всего представляет собой процесс кислотного выщелачивания при повышенных температурах, в том числе при добавлении различных окислителей или при пропускании переменного тока. Принцип электрохимической переработки основан на использовании электрического тока разной формы, поскольку это позволяет избавиться от выпрямляющего оборудования, имеющего высокую стоимость, и при этом увеличивается производительность процесса [2].

После вскрытия отхода стоит задача селективного выделения и разделения металлов. Самым простым методом является метод осаждения. При правильном подборе осадителя и условий процесса можно обеспечить эффективное разделение компонентов

раствора. Из литературных данных [6] известен метод селективного осаждения никеля диметилдиоксимом (ДМГО) (реактив Чугаева) и другими α -диоксимами, исключением являются только палладий, медь и кобальт, поскольку они также образуют диоксиматы. Тем не менее, несмотря на высокую эффективность данного метода в лабораторных условиях, использовать его в промышленности нецелесообразно, поскольку, по данным оценки рынка, названное вещество является дорогостоящим, вследствие чего невозможно его использование в промышленных масштабах для подобных целей.

Кроме того, никель и кобальт можно выделять с помощью многих других органических осадителей. Однако у всех таких осадителей присутствует существенный недостаток вследствие того, что они не избирательны. Например, для отделения никеля, совместно с медью, цинком и кобальтом, от алюминия, марганца и железа используют рубеноводородную кислоту [7].

Также была разработана методика осаждения гидросульфидом натрия для выделения никеля и кобальта из сульфатов [8]. При этом никель осаждается в виде сульфида, для кобальта реакция аналогичная. Предварительно раствор нейтрализовали до pH не выше нуля, после чего добавляли гидросульфид натрия, пока pH не достигал

значения 1,2, после чего раствор дополнительно нейтрализовали до pH 3,0 – 4,0. Далее осадок отфильтровали, и при данном pH проводили осаждение сульфидов никеля и кобальта с помощью NaHS.

Существуют методы выделения никеля и кобальта в виде гидроксидов. В работе [9] рассматривался способ осаждения гашеной известью – $\text{Ca}(\text{OH})_2$, которая является более дешевым реагентом по сравнению с другими щелочами. Как альтернатива также рассматривается применение водного раствора аммиака. Однако при добавлении избытка щелочного реагента осадок переходит в растворимое состояние, а также дополнительно загрязняется ионами щелочных металлов.

Таким образом, целью данной работы является подбор реагента и условий выделения никель-кобальтового концентрата из раствора вскрытия отхода жаропрочного никелевого сплава.

Методика исследования

В работе был использован раствор кислотного вскрытия твердого отхода в виде порошка серной кислотой при соотношении Т : Ж = 3 : 10 и температуре процесса 55 – 60 °С. Элементный состав раствора (Таблица 1) был проанализирован методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой на оборудовании ЦКП им. Д.И. Менделеева.

Таблица 1. Элементный состав раствора кислотного вскрытия отхода ЖНС

Элемент	Концентрация, мг/л	Элемент	Концентрация, мг/л	Элемент	Концентрация, мг/л
Ni	61269,00	Mo	2519,55	W	535,13
Cr	11727,23	Ti	2313,24	Na	249,65
Co	7185,87	Fe	924,42	Cu	10,97
Al	5254,30	Si	585,91		

Из полученных данных видно, что помимо никеля и кобальта в растворе присутствуют другие сопутствующие элементы в достаточно больших концентрациях. В связи с этим были опробованы методы реагентного осаждения, основанные на различии в pH гидратообразования металлов в малорастворимые соединения.

Экспериментальная часть

Установлено, что при осаждении гидроксидом натрия до pH = 6 - 7 в осадок выпадает до 91 % Co и 89 % Ni совместно с остальными присутствующими в растворе металлами, при этом раствор дополнительно загрязнен большим количеством ионов Na^+ . В тоже время было установлено, что разбавление раствора позволяет избежать больших потерь основного металла (никеля) в процессе осаждения побочных. Для предотвращения дополнительного загрязнения ионами Na^+ , в качестве реагента-осадителя использовали раствор аммиака. После разбавления исходного раствора в 10 раз и корректировки pH до 7 осадок был отделен, а состав

фильтрата проанализирован на масс-спектрометре (Таблица 2).

Таблица 2. Элементный состав фильтрата после предварительного осаждения раствора вскрытия отхода раствором аммиака

Элемент	Концентрация, мг/л	Элемент	Концентрация, мг/л
Ni	5209,1	Al	9,3
Cr	23,5	Fe	26,3
Co	671,6	Na	68

Из полученных данных видно, что в фильтрате осталось значительно меньше элементов. Одним из решений получения никель-кобальтового концентрата было осаждение в виде оксалатов, поскольку оксалаты никеля и кобальта уже являются продуктом, находящим широкое применение в промышленности. Также для выделения

металлических порошков из оксалатов будет достаточно их термического разложения.

В качестве осадителя для получения оксалатов никеля и кобальта был использован дигидрат щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Для проведения реакции реагент использовался в двойном избытке.

Было решено провести эксперимент в трёх режимах в течение 30 минут: при воздействии ультразвука без нагрева; при нагревании до 60°C ; при воздействии ультразвука и нагревании до 60°C . После осаждения раствор фильтровали и анализировали элементный состав фильтрата (Таблица 3). Исходя из полученных данных, можно сделать вывод о том, что наиболее полное осаждение оксалата кобальта происходит при совместном воздействии ультразвука и нагревания, а оксалата никеля – при нагревании.

Таблица 3. Элементный состав растворов (фильтрата) после осаждения оксалатов, мг/л

Элемент	УЗ + нагрев	Нагрев	УЗ
Ni	39,9	15,7	31,7
Cr	1,1	1,3	1,1
Co	0,6	2,8	2,5
Fe	0,9	3,3	1,1
Na	6,5	5,8	7,0

Поскольку осадок оксалатов металлов мелкодисперсный, могут возникнуть трудности при его отделении от раствора фильтрацией. Было предложено подобрать флокулянт для укрупнения частиц осадка с целью интенсификации фильтрования. Были выбраны флокулянты на основе полиакриламида катионной, анионной и неионогенной природы. Визуальным наблюдением было установлено, что наиболее крупные частицы образуются в растворе с добавлением неионогенного флокулянта марки Superfloc N-300 концентрацией 1 мг/л. После укрупнения частиц, осадок отделили, высушили и прокалили в муфельной печи при 600°C в течение 2 часов с целью удаления органических компонентов. Элементный состав осадка был проанализирован, и установлено, что при добавлении флокулянта в осадок выделяется большая доля основных элементов (никеля и кобальта) (Таблица 4).

Таблица 4. Элементный анализ осадков оксалатов

Элемент	Без флокулянта	С флокулянтом
	С, г/кг	С, г/кг
Co	65,87	79,56
Ni	504,99	592,40

Заключение

В настоящей работе был исследован процесс реагентного осаждения раствора вскрытия жаропрочного никелевого сплава с целью получения товарного продукта никель-кобальтового

концентрата в виде оксалатов металлов. Определен качественный и количественный состав раствора вскрытия твердого отхода в 300 г/л серной кислоты. Предложено провести предварительный процесс осаждения сопутствующих примесных металлов раствором аммиака при корректировке pH раствора до $\text{pH} = 6 - 7$ с разбавлением раствора в 10 раз. С целью повышения эффективности получения оксалатов никеля и кобальта в полученном фильтрате, обедненном примесными металлами, процесс осаждения щавелевой кислотой следует вести при нагревании. Для интенсификации процесса отделения полученных мелкодисперсных оксалатов металлов предложено использовать неионогенный флокулянт Superfloc N-300, при этом повышается содержание основных элементов в осадке.

Таким образом, полученные данные представляют практический интерес для промышленных предприятий, занимающихся получением металлов и переработкой техногенных отходов.

Список литературы:

- Максютина Л. Г. и др. Литье по выплавляемым моделям отливок авиационно-космического назначения: Учебное пособие., Пермь: Пермский государственно технический университет, 2005. – 140 с.
- Байконуров Е.Г. Поведение компонентов жаропрочных сплавов при электрохимической переработке вторичного металлосодержащего сырья // Диссертация на соискание степени доктора философии (PhD), Казахский национальный исследовательский технический ун-т. им. К.И. Сатапаева / Байкануров Ерден Галымович Алматы, 2018. 140 с.
- Мин П.Г., Сидоров В.В. Опыт переработки литейных отходов сплава ЖС32-ВИ на научно-производственном комплексе ВИАМ по изготовлению литых прутковых (шихтовых) заготовок // Авиационные материалы и технологии. – 2013. – №4 (29). – С. 20-25
- Елемесов Т.Б., Чернышова О.В., Шакирова Д.Т., Дробот Д.В., Джумаев П.С. Тонкие химические технологии. 2015. Т. X, № 2, С. 53-60.
- Петрова А.М., Касиков А.Г. Извлечение рения из отходов обработки и эксплуатации жаропрочных никелевых сплавов. Авиационные материалы и технологии. – 2012. – №3 (24). – С. 9-13.
- Пешкова В. М., Савостина В. М. Аналитическая химия // Москва: МГУ. – 1961. – 342 с.
- И. Д. Борнеман-Старынкевич Методы химического анализа минерального сырья. М: Госгеолтехиздат. – 1960. – Т. 4. – №6. – С. 12.
- RU 2281978 C1. 2005.
- Воропанова Л. А. Способ осаждения ионов тяжелых металлов из водных растворов // Вестник Владикавказского научного центра. – 2004. – Т. 4. – №. 4. – С. 33-37.

УДК 66.046.8

Дьяконов В.А., Кузьмина К.С., Гусева И.С., Нефедова Н.В., Морозов А.Н.

Гидротермальный синтез катализаторов очистки отходящих газов

Дьяконов Виктор Александрович – кандидат технических наук, ведущий инженер кафедры ТНВ и ЭП;
konferencii.stati@bk.ru;

Кузьмина Кристина Сергеевна – бакалавр 4-го года обучения кафедры ТНВ и ЭП;

Гусева Ирина Сергеевна – бакалавр 4-го года обучения кафедры ТНВ и ЭП;

Нефедова Наталья Владимировна – кандидат технических наук, доцент кафедры ТНВ и ЭП;

Морозов Александр Николаевич – кандидат химических наук, доцент кафедры ТНВ и ЭП;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В статье рассмотрены результаты исследования свойств оксидного дисперсного катализатора состава $Fe_2O_3-SiO_2$, получаемого гидротермальным совместным осаждением оксидов. На основании полученных зависимостей температуры и давления автоклава определены необходимые технологические параметры процесса. Приведены результаты текстурных исследований поверхности и фазового состава полученного катализатора. Показана зависимость активности катализатора, на примере каталитической деструкции озона, при различных температурах.

Ключевые слова: гидротермальный синтез; золь-гель технология; оксидные катализаторы; деструкция озона.

Hydrothermal synthesis of waste gas purification catalysts

Dyakonov V.A., Kuzmina K.S., Guseva I.S., Nefedova N.V., Morozov A.N.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The article considers the results of a study on the properties of an oxide dispersed catalyst with the composition $Fe_2O_3-SiO_2$ obtained by hydrothermal co-precipitation of oxides. Based on the obtained dependencies of the temperature and pressure of the autoclave, the necessary technological parameters of the process were determined. The results of texture studies of the surface and phase composition of the resulting catalyst are presented. The dependence of the activity of the catalyst, using the example of catalytic destruction of ozone, at various temperatures is shown.

Keywords: hydrothermal synthesis; sol-gel technology; oxide catalysts; ozone destruction.

Введение

Создание высокоэффективных гетерогенных каталитических систем дисперсного типа остаётся сложной и актуальной задачей в области химической технологии. Активность большинства катализаторов определяется количеством активных центров, которое зависит от величины удельной поверхности пор [1]. Высокая открытая пористость катализатора также обеспечивает доступность реагентов к активным центрам, расположенным на внутренней поверхности пор, что значительно повышает эффективность каталитического процесса.

Современные методы синтеза и модификации материалов позволяют контролировать поверхностные характеристики и пористость катализаторов, что открывает широкие возможности для разработки высокоэффективных катализаторов с заданными свойствами, оптимизированных для различных химических процессов.

В работах [2–4] предложен способ синтеза катализаторов с применением активации поверхности соединениями серебра, что повысило активность до ~89% (75°C) [2] и до ~75% (75°C) [3], однако применение серебра повышает стоимость получаемого продукта. Исследование метода механоактивации дисперсных каталитических систем рассмотрено в работах [5–6], где показано повышение активности катализатора с 75% до 98% (60°C), однако данный подход достаточно энерго- и трудоемкий.

Выбор оптимальных технологических параметров при синтезе катализаторов оказывает значительный вклад в эффективность получаемого продукта, в работах [7–9] приводятся результаты таких исследований, в частности, отмечено повышение активности до 98%.

В работе [10] предложен синтез оксидных катализаторов в водных растворах гидротермальным способом. К основным достоинствам предложенного метода можно отнести возможность синтеза катализаторов из труднорастворимых соединений, обеспечения высокой однородности получаемого состава, регулирования размера и морфологии частиц, а также пористости образца [11].

В ходе описанного эксперимента [10] слой жидкости, сохранявшийся при температуре синтеза за счет повышенного давления, препятствовал спеканию частиц, что позволило получить дисперсные системы с высокой удельной поверхностью. Синтез катализаторов осуществлялся из насыщенных водных растворов нитратов и карбамида при температурах 250°C, что позволило получить удельную поверхность образцов ~55 м²/г.

Необходимость поддержания высокого давления, предотвращающего вскипание раствора при указанной температуре требует применение специального оборудования и не позволяет производить катализатор в больших объемах. Дополнительно проблема осложняется

необходимостью отвода газообразных продуктов реакции разложения солей.

В рамках данной работы предложен способ совместного гидротермального осаждения катализатора и дисперсного пористого носителя при приемлемых давлениях и температурах процесса. В качестве активного компонента был выбран оксид железа показавший хорошую активность в работах [10, 12]. При выполнении представленной работы использовалось доступное технологическое оборудование. Применение данного подхода позволило значительно повысить пористость катализатора за счет дисперсного наполнителя

(носителя), обеспечить высокую однородность состава и высокую активность катализатора.

Экспериментальная часть

Для проведения гидротермального осаждения прекурсоров катализаторов из водных растворов использовалась автоклавная установка, принципиальная схема которой представлена на рисунке 1. Автоклавная установка представляет собой стальную ёмкость объемом 10 л., на внешнюю поверхность которой установлен электронагреватель мощностью 3 кВт., а также защитный кожух с теплоизоляцией на основе стекловаты.

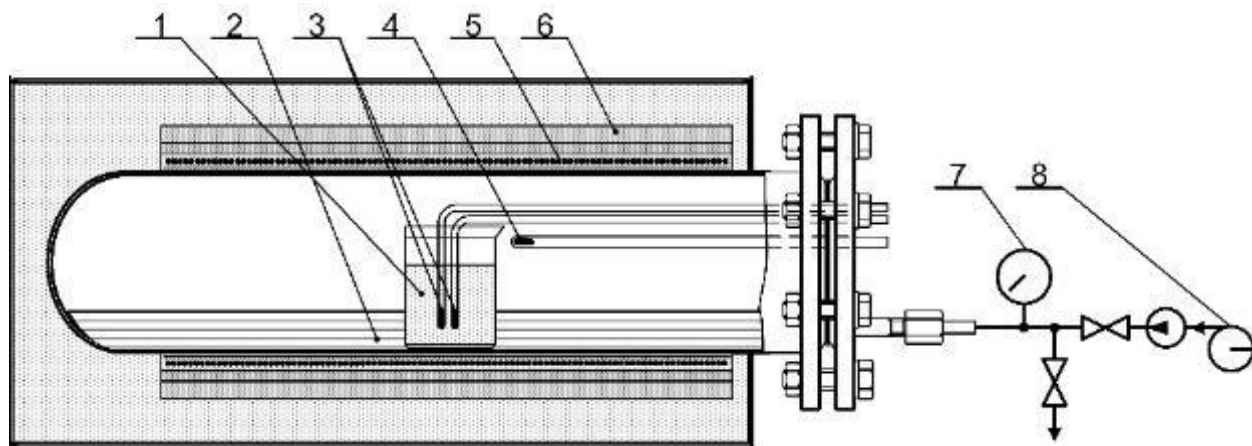


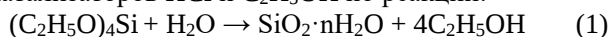
Рис.1 Схема размещения датчиков в автоклаве

1 – стакан с исследуемым раствором, 2 – вода для поддержания влажности, 3 – датчики измерения температуры образца ОВЕН ДТС014-ПТ100, 4 – датчик измерения температуры автоклава ОВЕН ДТС014-ПТ100, 5 – электро-нагреватель, 6 – теплоизоляция, 7 – датчик давления ОВЕН ПД100-ДИ1,6-171-1,0, 8 – воздушный компрессор 8 атм.

При проведении экспериментов в автоклав помещался стакан п.1 объемом 150 мл с приготовленным раствором. С помощью электрического обогрева п.5, осуществлялся нагрев образца до 200 °С, температура автоклава контролировалась по датчику п.4, раствора п.3. Компрессор п.8, создавал начальное давление в 8 ати., которое при последующем нагреве увеличивалось. Сигналы с датчиков п.п.3,4,7 обрабатывались ОВЕН ПЛК63 и передавались для автоматической записи в персональный компьютер.

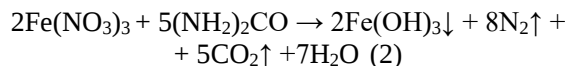
Синтез катализатора и исследование свойств.

Для выполнения гидротермального синтеза катализатора состава $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ были приготовлены растворы нитрата железа и карбамида, и золь ортокремниевой кислоты. Синтез золя ортокремниевой кислоты осуществляли гидролизом тетраэтоксисилана в воде с добавлением катализаторов HCl и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ по реакции:



Результаты исследования распределения частиц $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ по размерам представлены на гистограмме (рис. 2), по которой видно, что размер частиц составляет 2-4 нм., что позволяет создать дисперсную систему обладающую развитой поверхностью.

В свежеприготовленный золь добавляли насыщенный раствор $(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + (\text{NH}_2)_2\text{CO})$, после смешения раствор помещали в автоклав для гидротермального синтеза. В процессе гидротермального нагрева протекала реакция (2) с образование осадка предположительно гидроксида железа и $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ осажденного за счет потери устойчивости золя.



Количества исходных компонентов рассчитывались для получения катализатора содержащего 10% Fe_2O_3 . Результаты измерения температуры и давления в автоклаве при гидротермальном нагреве представлены на рисунке 3.

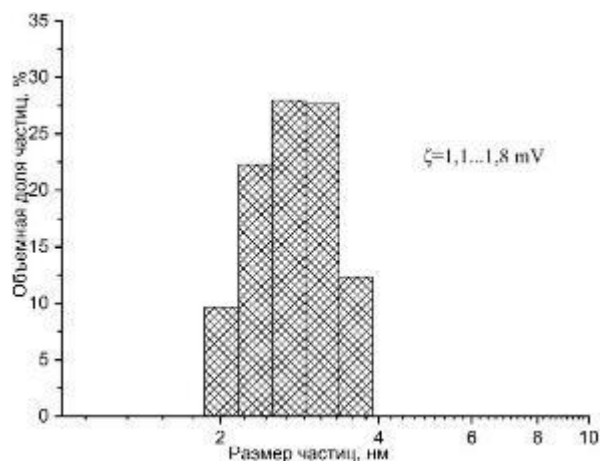


Рис.2 Гистограмма объемного распределения частиц SiO_2 по размерам

Кривая производной давления от температуры показывает, что при температуре 142°C начинается резкий рост давления в системе, что свидетельствует о начале выделения газообразных продуктов реакции. При достижении 158°C рост давления в системе достигает максимального значения и резко уменьшается, из чего можно сделать вывод о завершении суммарной реакции разложения (2). Также наблюдается экзотермический эффект на кривой температуры раствора, что также подтверждает протекание химической реакции в растворе.

Полученные результаты эксперимента позволили определить температуру проведения гидротермального синтеза, которая обеспечивает полноту протекания реакции при заданном давлении с сохранением максимально возможной поверхности катализатора. При превышении установленной температуры частицы осадка могут укрупняться, что негативно скажется на поверхности получаемого катализатора.

В более ранней работе [10] для определения температуры процесса использовали термогравиметрический анализ сухой смеси при атмосферном давлении, в результате которого была

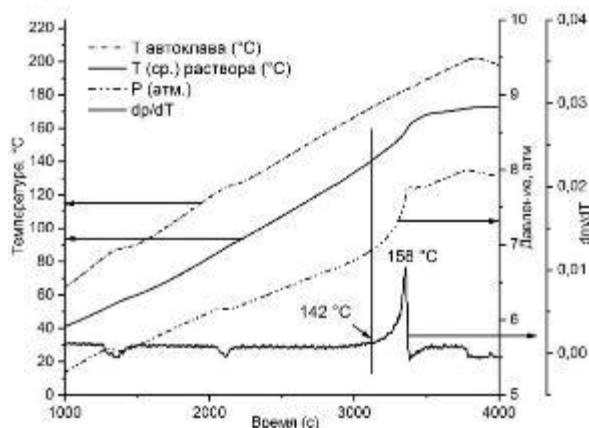


Рис.3 Зависимости температуры и давления в автоклаве от продолжительности процесса

установлена температура реакции в 205°C . Проведение температурного анализа в условиях водной среды и давления, максимально приближенного к условиям синтеза, позволяет повысить точность определения температуры и рекомендовать ее для гидротермального синтеза.

Синтезированные осадки гидроксидов железа с дисперсным носителем содержат большое количество адсорбированной и связанной воды и требуют дополнительной термической обработки. Для определения температуры обработки (обжига) проведен термогравиметрический анализ, результаты которого приведены на рисунке 4. По кривой потери массы видно, что содержание оксидов в осажденной смеси составляет 21%. Анализ кривой производной массы по температуре показывает, что до температуры $\sim 274^\circ\text{C}$ происходит термолит состава с удалением газообразных продуктов реакции. По результатам проведенных термогравиметрических исследований, а также с учетом возможной температурной неоднородности камеры нагрева печи, была выбрана температура обжига катализатора в 300°C при которой протекала реакция образования оксида железа (3).

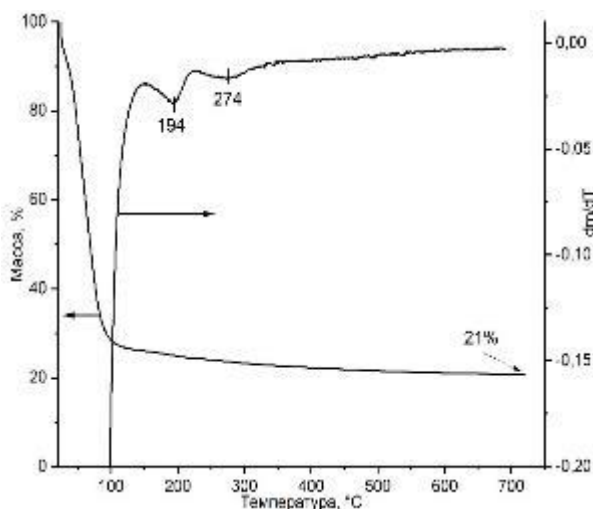
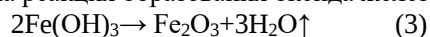


Рис.4 Результаты термогравиметрического анализа осажденного катализатора

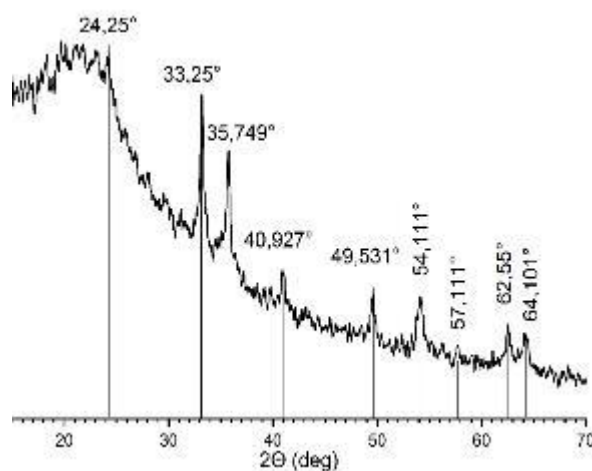


Рис.5 Дифрактограмма прокаленного катализатора

Рентгенофазовый анализ образца (рис.5), содержащего 10% Fe_2O_3 , показал содержание в катализаторе оксида железа $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Диоксид кремния на дифрактограмме проявляется в наличии галло без наличия идентифицируемых рефлексов в левой части дифрактограммы, что можно объяснить его аморфным строением.

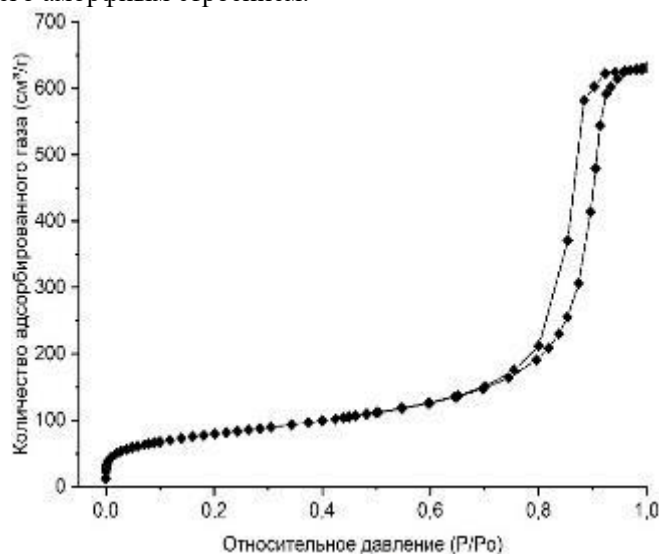


Рис.6 Изотерма адсорбции-десорбции азота при 77 К образца катализатора

Обработка полученных результатов показала, что полученный катализатор обладает развитой поверхностью: $S_{\text{общ}}=284 \text{ м}^2/\text{г}$ (по БЭТ), $S_{\text{микропор}}=47,8 \text{ м}^2/\text{г}$ (по t-Plot), $S_{\text{вн.пов.}}=236 \text{ м}^2/\text{г}$ (по t-Plot), $V_{\text{микропор}}=0,0194 \text{ см}^3/\text{г}$ (по t-Plot).

Эффективность полученного катализатора оценена в процессе деструкции озона. Содержание озона в газовом потоке определялось методом обратной йодометрии, по методике описанной в работе [10].

Через образец катализатора объемом 10 см^3 пропускали $5 \text{ см}^3/\text{с}$ озono-воздушной смеси, содержащей $3 \text{ мг}/\text{м}^3$ озона (30-кратное превышение ПДК). В качестве меры активности катализатора использовали степень превращения озона, определяемую по формуле:

$$\alpha = \frac{m(\text{O}_3)_0 - m(\text{O}_3)_k}{m(\text{O}_3)_0} \cdot 100\%$$

где $m(\text{O}_3)_0$ – масса озона в газовом потоке до контакта с катализатором, $m(\text{O}_3)_k$ – после контакта с катализатором.

Результаты определения активности катализатора $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, содержащего 10% Fe_2O_3 , от температуры представлены на рисунке 8.

По приведенной зависимости наблюдается снижение активности катализатора при повышении температуры, что вероятно можно объяснить снижением адсорбционной активности пор катализатора, а соответственно уменьшением эффективной площади контакта катализатора с газом

Для оценки пористой структуры катализатора были проведены текстурные исследования поверхности образца, полученная изотерма адсорбции азота представлены на рисунке 6, объемное распределение пор по размерам, рассчитанное по методу Баррета-Джойнера-Халенда из десорбционной кривой на рисунке 7.

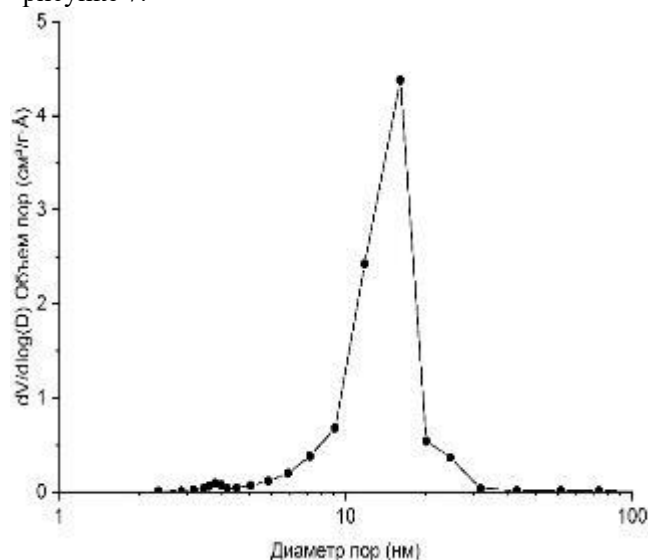


Рис.7 Дифференциальная кривая распределения объема пор по размерам

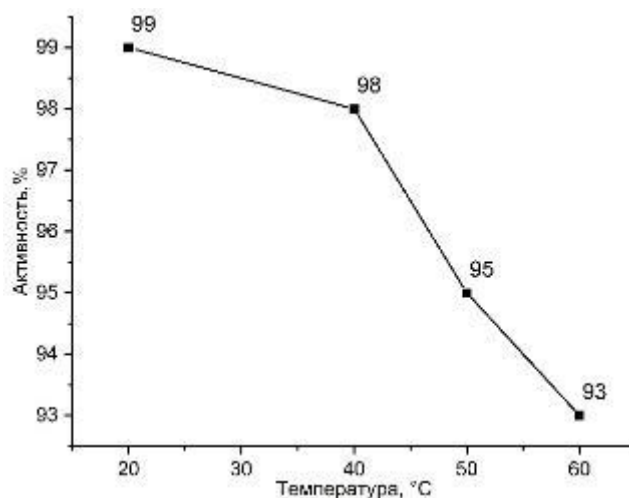


Рис.8 Зависимость степени превращения озона от температуры

Следует отметить, что при проведении испытаний наблюдалась нестабильность показателей активности катализатора при резком изменении температуры процесса, что также можно объяснить временными процессами адсорбции и десорбции озона на поверхности катализатора. При достижении равновесного состояния системы стабильность активности катализатора повышалась. Предположение также подтверждается обнаружением десорбированного озона в газовой фазе при холодной продувке воздухом свежеспытанного катализатора в течении нескольких минут. Более подробное изучение процессов адсорбции и десорбции подобных катализаторов при различных температурах запланировано в дальнейших исследованиях.

Заключение

Гидротермальный синтез показал себя как перспективное направление в технологии катализаторов. Объединение золь-гель технологии и гидротермального синтеза позволило получить каталитические системы с удельной поверхностью порядка 300 м²/г при приемлемых температурах гидротермального синтеза в 158 °С. За счет совместного (одновременного) осаждения оксидов была обеспечена высокая однородность получаемого состава. Полученные образцы показали высокую активность 99% при комнатной температуре в процессе каталитической деструкции озона. Однако требуются дальнейшее изучение параметров синтеза и исследование сорбционных свойств таких катализаторов.

Список литературы

1. Дзисько В.А., Карнаухов А.П., Тарасова Д.В. Физико-химические основы синтеза окисных катализаторов. Новосибирск, «Наука», 1978. 384 с.
2. Винникова С.А., Говоруха Е.Р., Антонюк М.Н., Петров А.Ю., Дьяконов В.А., Чашин В.А., Нефедова Н.В. Каталитическая термодеструкция озона // Экологбезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы. Материалы III Всероссийской молодежной научной конференции с международным участием. Ответственные редакторы Е.Г. Хайкина, И.Ю. Котова. 2017. С. 190-192.
3. Винникова С.А., Антонюк М.Н., Говоруха Е.Р., Петров А.Ю., Дьяконов В.А., Чашин В.А., Нефедова Н.В. Разложение озона на серебряных катализаторах нанесенного типа // Успехи в химии и химической технологии. -2017. Т. 31. № 6 (187). С. 87-89.
4. Винникова С.А., Говоруха Е.Р., Дьяконов В.А., Чашин В.А., Нефедова Н.В. Термодеструкция озона на серебряных катализаторах //Успехи в химии и химической технологии. 2016. Т. 30. № 3 (172). С. 66-68.
5. Лопатина М.М., Ханмурзина Е.А., Петров А.Ю., Дьяконов В.А., Нефедова Н.В. Влияние условий синтеза на активность катализаторов на основе феррита кобальта //Успехи в химии и химической технологии. -2019. Т. 33. № 8 (218). С. 21-23.
6. Говоруха Е.Р., Винникова С.А., Петров А.Ю., Дьяконов В.А., Нефедова Н.В. Твердофазные методы синтеза катализаторов очистки отходящих газов //Успехи в химии и химической технологии. -2018. Т. 32. № 3 (199). С. 11-13.
7. Лопатина М.М., Кошелева К.А., Ханмурзина Е.А., Дьяконов В.А., Нефедова Н.В. Влияние условий термолитиза на процесс формирования оксидного катализатора на основе феррита калия //Успехи в химии и химической технологии. -2020. Т.34. № 4 (227). С. 34-36.
8. Ханмурзина Е.А., Лопатина М.М., Дьяконов В.А., Нефедова Н.В. Применение механоактивации в синтезе катализаторов на основе феррита никеля и ее влияние на их активность // Успехи в химии и химической технологии. -2020. -Т. 34. № 4 (227). С.106-108.
9. Лопатина М.М., Кошелева К.А., Ханмурзина Е.А., Дьяконов В.А., Нефедова Н.В. Влияние условий термолитиза на процесс формирования оксидного катализатора на основе феррита калия // Успехи в химии и химической технологии. -2020. -Т. 34. № 4 (227). С.34-36.
10. Дьяконов В.А., Нефедова Н.В., Араканцева Д.Ю., Морозов А.Н. Гидротермальный синтез каталитически активных дисперсных систем // Успехи в химии и химической технологии. – 2022. – Т. 36. – С. 25-27.
11. Демьянец Л. Н. Гидротермальный синтез // Большая российская энциклопедия: научно-образовательный портал – URL: <https://bigenc.ru/c/gidrothermal-nyi-sintez-aaff37?v=7798300>. – Дата обращения: 22.04.2024
12. Залозная Л.А., Ткаченко И.С., Егорова Г.В., Ткаченко С.Н., Лунин В.В. Цементсодержащие катализаторы разложения озона на основе оксидов железа // Вестник Московского университета. -2008. - Т. 49. № 2 С.183-185.

УДК 661.13

Морозов А.Н., Васильев А.С.

Особенности фотокаталитической деструкции фенола в водной среде**Морозов Александр Николаевич**, к.х.н., доцент кафедры ТНВ и ЭП РХТУ им. Д.И. Менделеева, iMOP03OB@gmail.com**Васильев Александр Сергеевич**, аспирант кафедры ИКП РХТУ им. Д.И. Менделеева

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», Россия, Москва 125047, г. Москва, Миусская площадь, д.9

Исследован процесс фотокаталитического окисления фенола в водной среде на поверхности высокоупорядоченных покрытий из нанотрубок (НТ) TiO_2 . Показано, что на поверхности фотоактивных покрытий из НТ TiO_2 наблюдается глубокое фотокаталитическое окисление фенола с образованием следовых количеств промежуточных продуктов окисления. С помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) установлены основные промежуточные продукты фотокаталитической деструкции фенола, которыми являются двухатомные фенолы (1,4 – диgidроксибензол, 1,2 – диgidроксибензол, 1,3 – диgidроксибензол), хиноны (1,2 – бензохинон, 1,4 – бензохинон) и карбоновые кислоты.

Ключевые слова: фотокатализ, диоксид титана, нанотрубки, фенол

FEATURES OF PHOTOCATALYTIC DESTRUCTION OF PHENOL IN AQUEOUS ENVIRONMENT

Morozov A.N., Vasil'ev A.S.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

The process of photocatalytic oxidation of phenol in an aqueous medium on the surface of highly ordered coatings made of TiO_2 nanotubes (NTs) was studied. It was shown that deep photocatalytic oxidation of phenol with the formation of trace amounts of intermediate oxidation products is observed on the surface of photoactive TiO_2 NTs coatings. Using high-performance liquid chromatography (HPLC), the main intermediate products of photocatalytic destruction of phenol were determined, which are diatomic phenols (1,4-dihydroxybenzene, 1,2-dihydroxybenzene, 1,3-dihydroxybenzene), quinones (1,2-benzoquinone, 1,4-benzoquinone) and carboxylic acids.

Keywords: photocatalysis, titanium dioxide, nanotubes, phenol.

В настоящее время существует научно-техническая проблема глубокой очистки воды от стойких органических соединений и микроорганизмов. Одним из наиболее распространенных промышленных загрязнителей воды является фенол и его производные, которые классифицированы Агентством по токсическим субстанциям и регистрации заболеваний (ATSDR), как приоритетные опасные вещества в силу их потенциального токсического, мутагенного, канцерогенного и тератогенного эффектов. Загрязнение окружающей среды фенолами происходит при производстве и использовании удобрений, пестицидов, красок, фармацевтических препаратов. В связи с этим разработка новых и совершенствование существующих методов очистки воды от фенола и его производных считается актуальным и перспективным направлением.

Среди современных методов очистки воды от органических загрязнителей особое внимание уделяется фотокатализу, который является быстро развивающимся направлением и одним из самых перспективных в области очистки воды. Процесс очистки воды от фенола с помощью фотокатализа происходит на молекулярном уровне за счет последовательного окисления молекул фенола до CO_2 и H_2O . Однако в результате окисления фенола могут образовываться более токсичные промежуточные полупродукты, наличие которых в воде приводит к ухудшению ее качества. В связи с этим работы,

направленные на исследования процесса фотокаталитического окисления фенола в воде, необходимы для дальнейшего развития безреагентных систем очистки воды.

Цель настоящей работы заключалась в исследовании процесса фотокаталитического окисления фенола с помощью жидкостной хроматографии.

В качестве фотокатализатора для окисления фенола в воде были использованы высокоупорядоченные фотоактивные покрытия из нанотрубок (НТ) TiO_2 , которые были получены анодированием титана [1-2]. Процесс фотокаталитической деструкции фенола проводили в кварцевом реакторе при облучении смешанным светом на установке Xenon Solar Simulator XSS-5XD с интенсивностью светового потока (AM 1.5G) 100 мВт/см². Продолжительность фотокаталитической реакции составляла 2 часа. Для определения качественного состава промежуточных продуктов фотокаталитического окисления фенола осуществляли периодический отбор проб воды.

Качественный анализ состава проб воды в процессе фотокаталитического окисления фенола определяли с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии на хроматографе Agilent 1260 Infinity II («Agilent Technologies», США) со спектрофотометрическим детектором при длине волны 270 нм. Идентификацию соединений проводили по спектрам поглощения в диапазоне 190

– 400 нм, полученным с помощью детектора на хроматографе.

На рисунке 1 приведены хроматограммы исходного водного раствора фенола и продуктов его фотокаталитической деструкции при различной продолжительности процесса.

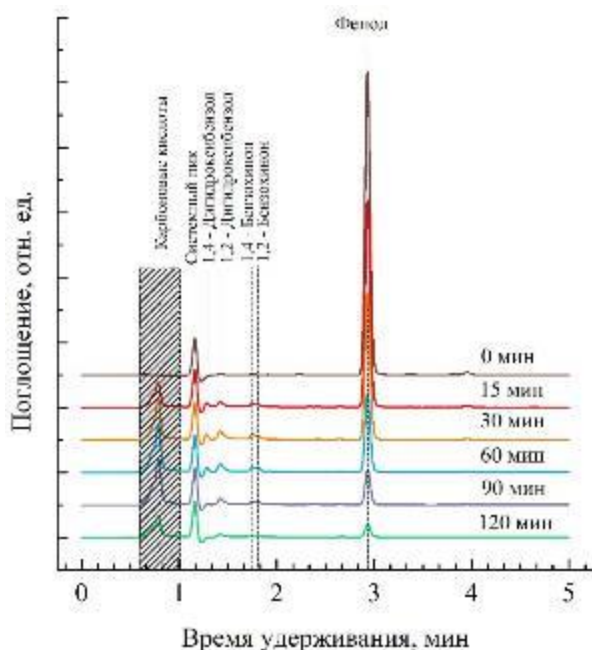


Рисунок 1. Хроматограммы исходного водного раствора фенола и продуктов его фотокаталитической деструкции при различной продолжительности процесса на поверхности НТ TiO_2

Исчерпывающий анализ полученных хроматограмм с использованием спектров поглощения с хроматографа и литературных данных [3] позволил установить основные промежуточные продукты фотокаталитической деструкции фенола, которыми являются двухатомные фенолы (1,4 – диgidроксибензол, 1,2 – диgidроксибензол, 1,3 – диgidроксибензол), хиноны (1,2 – бензохинон, 1,4 – бензохинон) и карбоновые кислоты. Качественный состав двухатомных фенолов и хинонов был подтвержден путем анализа стандартных растворов данных компонентов в воде по их временам

удерживания. Определить какие карбоновые кислоты являются продуктами фотокаталитического окисления фенола в воде по полученным хроматограммам не представляется возможным. С учетом установленного состава промежуточных продуктов по фенолам и хинонам можно предположить, что основными карбоновыми кислотами, образующимися при фотокаталитическом окислении фенола, являются малеиновая, фумаровая и муконовая кислоты [4].

Согласно данным, представленным на рисунке 1, наблюдается практически полное фотокаталитическое окисление фенола на поверхности НТ TiO_2 , о чем свидетельствуют малоинтенсивные пики промежуточных продуктов. При этом видно, что интенсивность пиков промежуточных продуктов окисления фенола возрастает в первый 60 минут процесса и снижается в последующие 60 минут. Данное наблюдение доказывает, что с помощью покрытий из НТ TiO_2 можно достичь полной минерализации фенола.

Список литературы

1. Морозов А.Н., Денисенко А.В., Михайличенко А.И., Чайка А.Ю. Влияние состава электролита на морфологию пленок диоксида титана, получаемых анодированием титана в ячейке с циркуляционным перемешиванием // Нанотехнологии в России 2019. Т.14. №9-10. Р. 52-58.
2. Morozov A.N., Thant Zin Phy, Pochitalkina I.A. Photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution by using highly ordered titania nanotube films // Theoretical and Applied Ecology. 2022. №4. Р. 59-66.
3. Makatsa T.J., Baloyi J., Ntho T., Masuku C.M. Catalytic wet air oxidation of phenol: Review of the reaction mechanism, kinetics, and CFD modeling // Critical Reviews in Environmental Science and Technology. 2021. V.51. №17. Р. 1821-1923.
4. Kim J., Park B., Shin D.H., Yoo J.M., Lee H., Hong B.H. Photocatalytic degradation of phenol using chemical vapor deposition graphene column // Catalysts. V.10. №11. Р. 1-11.

УДК 546.824-31

Морозов А.Н., Михайлов Е.В.

Влияние температуры на процесс формирования упорядоченной матрицы из нанотрубок TiO₂**Морозов Александр Николаевич**, к.х.н., доцент кафедры ТНВ и ЭП РХТУ им. Д.И. Менделеева, iMOROZOV@gmail.com**Михайлов Егор Витальевич**, студент группы МН-11 кафедры ТНВ и ЭП РХТУ им. Д.И. Менделеева
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», Россия, Москва
125047, г. Москва, Миусская площадь, д.9

В ячейке с проточно – циркуляционным потоком раствора анодирования и внешней системой его охлаждения исследовано влияние температуры анодирования титана марки ВТ - 1.00 на морфологию формируемой матрицы из нанотрубок (НТ) TiO₂. С помощью сканирующей электронной микроскопии определены геометрические параметры получаемых НТ TiO₂ и установлена корреляция их значений относительно используемой температуры анодирования. Показано, что с ростом температуры анодирования наблюдается увеличение длины НТ TiO₂ и их внутреннего диаметра, что приводит к более плотному расположению НТ на поверхности титановой подложки.

Ключевые слова: анодирование, диоксид титана, нанотрубки, этиленгликоль, фторид аммония

THE INFLUENCE OF TEMPERATURE ON THE PROCESS OF FORMATION OF AN ORDERED MATRIX OF TiO₂ NANOTUBES

Morozov A.N., Mikhailov E.V.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

The effect of the anodizing temperature of VT-1.00 titanium on the morphology of the formed matrix of TiO₂ nanotubes (NTs) was studied in a cell with a flow-circulation flow of the anodizing solution and an external cooling system. Using scanning electron microscopy, it was possible to determine the geometric parameters of the obtained TiO₂ NTs and establish the correspondence of their results with respect to the anodization temperature used. It was shown that with an increase in the anodizing temperature, an increase in the length of the TiO₂ NTs and their internal diameter is observed, which leads to a denser arrangement of NTs on the surface of the titanium substrate.

Keywords: anodizing, titanium dioxide, nanotubes, ethylene glycol, ammonium fluoride

В последнее время неорганические фотоактивные материалы на основе TiO₂ являются одними из самых исследуемых объектов. Повышенный интерес к таким материалам связан с их высокой фотокаталитической активностью, доступностью, простотой получения, химической и фотохимической стабильностью. Считается, что широкое распространение фотокаталитических процессов направлено на решение целого ряда экологических проблем современности. Однако глубокое внедрение фотокатализа в химическую промышленность ограничивается отсутствием эффективных фотокатализаторов. Одними из самых перспективных фотоактивных материалов являются покрытия из НТ TiO₂, получаемые анодированием металлического титана [1]. Покрытия представляют собой высокоупорядоченную структуру из плотноупакованных НТ TiO₂, геометрические размеры которых (диаметр, толщина стенки, длина) можно контролировать в узких диапазонах, варьируя условиями получения. Существует несколько способов модифицирования TiO₂ с целью улучшения его фотокаталитических свойств: допирование кристаллической структуры, получение гетероструктурных систем и получение иерархических наноструктур [2-3]. С учетом особенностей технологии электролитического получения НТ TiO₂, допирование их кристаллической структуры осложняется. Для создания на основе НТ TiO₂ эффективных гетероструктур и иерархических

наноструктур требуется получение покрытий с определенной морфологией. В связи с этим актуальным считается исследование влияния условий анодирования на морфологию получаемых покрытий TiO₂ с целью определения условий формирования покрытий с подходящей морфологией. Одним из ключевых параметров анодирования является температура процесса.

Цель настоящей работы заключалась в исследовании влияния температуры анодирования титана во фторидсодержащем растворе на основе этиленгликоля на морфологию получаемых покрытий.

Экспериментальные образцы покрытий TiO₂ получали методом анодирования титановых подложек размером 1×2×0,03 см, изготовленных из технического титана марки ВТ–1.00. Анодирование проводили в ячейке с проточно – циркуляционным потоком раствора анодирования при постоянном напряжении 60 В. Ячейка оснащена рубашкой и внешним теплообменником для поддержания постоянной температуры раствора анодирования. Покрытия были получены при температурах 25, 35, 45 и 55°C. В качестве раствора анодирования использовали этиленгликоль, содержащий 10 мас.% H₂O и 0,5 мас.% NH₄F. Процесс формирования покрытий проводили в двухэлектродной ячейке с применением источника постоянного тока Б5.120 («АКИП», Россия) и катода из платиновой фольги размером 1×2 см.

Исследование морфологии полученных покрытий проводили в центре коллективного пользования им. Д.И. Менделеева с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) JSM-6510 LV («JEOL», Япония).

Морфология полученных покрытий при различных температурах анодирования титана представлена на рисунке 1.

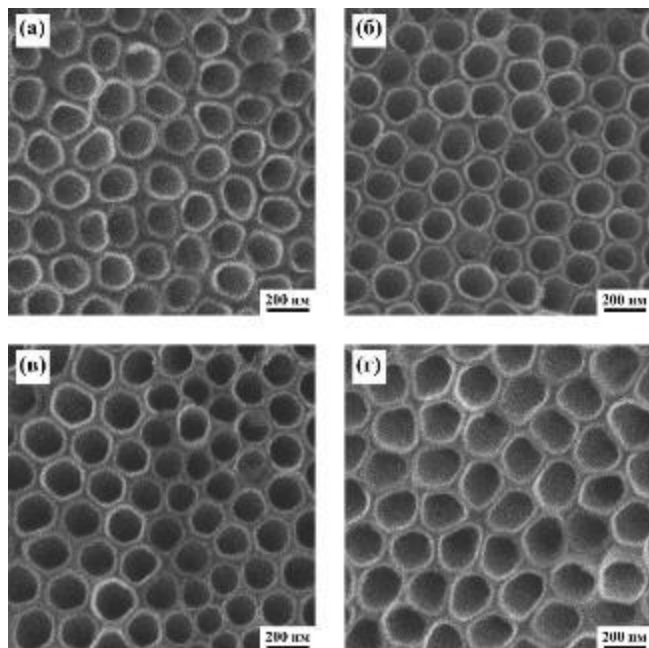


Рисунок 1. Микрофотографии СЭМ поверхности покрытий TiO_2 , полученных анодированием металлического титана марки ВТ-1.00 при различных температурах: (а) - 25°C; (б) - 35°C; (в) - 45°C; (г) - 55°C

Установлено, что варьирование температуры в диапазоне 25 – 55°C не приводит к изменению высокоупорядоченной структуры покрытий. Во всех случаях получены покрытия, состоящие из упорядоченной матрицы НТ TiO_2 . В то же время наблюдается изменение размеров НТ и плотности их упаковки. Так, в покрытиях, полученных при температуре 25°C, между НТ TiO_2 присутствует зазор, который составляет от 20 до 25 нм. С увеличением температуры получения покрытий происходит уплотнение НТ TiO_2 , что характеризуется уменьшением расстояния между НТ до 5 – 9 нм у образцов, полученных при 55°C. Также с ростом температуры анодирования от 25 до 55°C наблюдается увеличения внутреннего диаметра НТ TiO_2 со 130 до 190 нм, соответственно.

С помощью микрофотографий СЭМ сколов покрытий была установлена корреляция между температурой анодирования титана и толщиной получаемых покрытий (длинной НТ TiO_2). Установлено, что длина НТ TiO_2 возрастает с 9 до 17 мкм при изменении температуры от 25 до 55°C, соответственно. Характер полученных зависимостей обусловлен тем, что с увеличением температуры раствора анодирования возрастает подвижность фторид – ионов из-за снижения плотности раствора анодирования на основе этиленгликоля. Ранее аналогичные наблюдения были отмечены при исследовании влияния концентрации фторид – ионов на длину формируемых в процессе анодирования НТ TiO_2 [1]. Согласно известным литературным данным, увеличение подвижности фторид – ионов приводит к росту внутреннего диаметра НТ TiO_2 , что полностью подтверждается экспериментальными данными в настоящей работе [1].

В результате проделанной работы установлено влияние температуры анодирования в диапазоне 25 – 55°C на геометрические параметры формируемых НТ TiO_2 . Показано, что увеличение температуры приводит к более плотному расположению НТ TiO_2 на поверхности титановой подложки. Так как для создания иерархических наноструктур на основе покрытий из НТ TiO_2 требуется формирования пустот между НТ, то наиболее подходящей температурой получения покрытий для этих целей является 25°C.

Список литературы

1. Морозов А.Н., Денисенко А.В., Михайличенко А.И., Чайка А.Ю. Влияние состава электролита на морфологию пленок диоксида титана, получаемых анодированием титана в ячейке с циркуляционным перемешиванием // Нанотехнологии в России 2019. Т.14. №9-10. Р. 52-58.
2. Mikhailichenko A.I., Denisenko A.V., Morozov A.N., Yablonovsky E.V., Abin R.K., Vasiliev A.S. Synthesis of $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ Composite Photocatalysts for Wastewater Treatment // Ecology and Industry of Russia. 2020. V.24. №3. P. 34.
3. Nguyen N.T., Ozkan S., Hwang I., Mazare A., Schmuki P. TiO_2 nanotubes with laterally spaced ordering enable optimized hierarchical structures with significantly enhanced photocatalytic H_2 generation // Nanoscale. 2016. №8. №38. P. 16868-16873.

УДК 661.13

Перунова Е.Ю., Морозов А.Н.

Современные материалы для прозрачных токопроводящих покрытий**Перунова Елена Юрьевна**, аспирант кафедры ТНВ и ЭП РХТУ им. Д.И. Менделеева, iMOP03OB@gmail.com**Морозов Александр Николаевич**, к.х.н., доцент кафедры ТНВ и ЭП РХТУ им. Д.И. Менделеева

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», Россия, Москва

125047, г. Москва, Миусская площадь, д.9

Прозрачные проводящие покрытия востребованы во многих высокотехнологичных областях промышленности. В связи с ограничениями применения известных материалов и растущим интересом к гибкой электронике остро стоит вопрос подбора различных вариантов материалов для проводящих плёнок. В настоящем обзоре показаны существующие наноматериалы на основе углерода, металлов и электропроводящих полимеров, а также показаны достоинства и ограничения каждого из них. Продемонстрированы современные области применений проводящих плёнок и возможные будущие пути развития технологии.

Ключевые слова: прозрачные проводящие покрытия, углеродные наноматериалы, металлические нанонити, токопроводящие полимеры.

MODERN MATERIALS FOR TRANSPARENT CONDUCTIVE FILMS

Perunova E.Yu., Morozov A.N.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

Transparent conductive films are in demand in many high-tech industries. Due to the limitations of the use of known materials and the growing interest in flexible electronics, the issue of selecting various material options for conductive films is important. This review shows the existing nanomaterials based on carbon, metals and electrically conductive polymers, as well as the advantages and limitations of each of the materials. Modern applications of conductive films and possible future ways of technology development are demonstrated.

Keywords: transparent conductive films, carbon nanomaterials, metal nanowires, conductive polymers.

В настоящее время в период стремительного технологического процесса электронные устройства всё больше внедряются в промышленности и используются в повседневной жизни человека. Растёт спрос на специальные электронные устройства, например, гибкие и растягивающиеся, в т. ч. для целей биомедицинской промышленности [1, 6]. Помимо этого, с помощью прозрачных проводящих покрытий (ТСФ) удастся создавать дисплеи и жидкокристаллические экраны техники, прозрачные нагревательные элементы, панели солнечных батарей и другое. Долгое время для создания ТСФ применяли прозрачные проводящие оксиды металлов (ТСО), лидером среди которых был оксид индия, легированный оловом (ИТО). Широкое распространение ИТО стало следствием его уникальных оптоэлектронных характеристик: при прозрачности порядка 90% покрытия на его основе обладают поверхностным сопротивлением менее 10 Ом/кв [2-3]. Однако ограниченность его гибкости и дефицит индия в природе привели к разработке альтернативных технологий создания плёнок ТСФ. Среди таких альтернатив известны: углеродные наноматериалы [2-4], металлические нанонити [2], металлические наночастицы [5], проводящие полимеры [7]. Перечисленные соединения могут быть использованы по отдельности или совместно друг с другом в виде однородного или послойного материала. Для нанесения различных материалов на подложки может быть выбрана одна из следующих технологий: центрифугирование, напыление, вытягивание из раствора, струйная печать, стержень Майера или 3D печать.

Традиционный материал для ТСФ – оксиды металлов с высокой степенью окисления [6]. Помимо широко распространенного оксида индия, также находят применение оксиды молибдена MoO_3 , марганца MnO_2 , рутения RuO_2 , кобальта Co_3O_4 и т. д. Применение оксидов металлов связано с рядом сложностей. Некоторые элементы, например рутений, редкие, из-за чего стоимость их очень велика. Некоторые элементы удастся получать только осаждением из газовой фазы, что подразумевает сложность и дороговизну технологии. С этой точки зрения оптимальным является применение оксида кобальта Co_3O_4 , т. к. известно множество доступных технологий его получения, в т. ч. золь-гель методы, электрохимические и гидротермальные методы [6]. Главным недостатком покрытий на основе оксидов металлов является их нестойкость на изгиб, что исключает их применение на гибких подложках.

Углеродные наноматериалы для ТСФ включают графен, оксид графена, графит и углеродные нанотрубки (УНТ) [3]. В случае применения одинарного слоя графена покрытия показывают отличную электропроводимость и прозрачность, но отсутствие гибкости. Добиться гибкости покрытий получается при наложении слоев графена друг на друга [2]. Это объясняется тем, что сила адгезии графена с подложкой меньше, чем сила сцепления слоев графена между собой, поэтому при изгибе покрытия трещины образуются именно в нижнем слое графена, контактирующем с подложкой. Данные трещины ухудшают проводимость, однако, в случае наслаивания графена верхние слои перекрывают места разрывов, сохраняя проводимость покрытия.

Оптимальные результаты получены при нанесении 2-3 слоев покрытия [2]. По своим характеристикам покрытия на основе графена при прозрачности порядка 90% могут иметь большой разброс в поверхностном сопротивлении (от 10 до 10^6 Ом/кв) [3]. На поверхностное сопротивление графена значительное влияние оказывает метод его синтеза, что чревато технологически сложным и дорогостоящим производством и осложняет масштабное промышленное применение графена на данный момент.

Углеродные нанотрубки представляют собой слой графена свернутые в трубки (рис.1) с большим соотношением длина-диаметр ($>10^6$) и пределом прочности порядка 100 ГПа [4]. По своему строению УНТ могут быть одно- и многослойными. За счет уникального форм-фактора и высокой прочности межатомных связей углерода УНТ обладают хорошей стойкостью на изгиб. Из-за своего небольшого размера и сил Ван-дер-Ваальса УНТ обычно

объединяются в пучки диаметром от нескольких до десятков нанометров, что снижает оптоэлектронные характеристики плёнок на их основе. В пучках УНТ плотно упакованы, перенос заряда между различными нанотрубками затрудняется, что приводит к высокому сопротивлению в местах их контакта внутри одного пучка и пучков между собой. При этом перенос заряда в основном происходит вдоль внешнего слоя пучка, оставляя его основной объем «мертвой массой», которая способствует только снижению светопропускания [4]. Поэтому УНТ чаще рассматриваются для применения в композитных материалах, а не индивидуально. На поверхностное сопротивление плёнок из УНТ также негативно влияют дефекты структуры, которые могут возникать при их синтезе. На данный момент известен метод синтеза УНТ через химическое осаждение из газовой фазы (CVD), который легко может масштабироваться под нужды промышленности и является экономически эффективным [2].

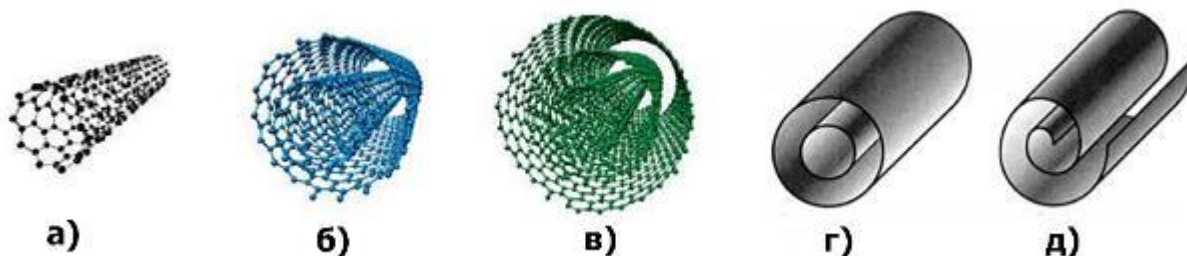


Рисунок 1. Строение УНТ: (а-в) – одно-, двух- и трёхслойные УНТ, (г) строение УНТ типа «русской матрёшки», (д) – строение УНТ типа «рулон»

Наиболее перспективным материалом для ТСФ являются металлические нанонити (НН). Нанонити представляют собой анизотропные частицы металлов, чаще всего серебра, хотя золото и медь также рассматриваются. Достоинствами данных покрытий является отличная электропроводность металлов, а также сохранение высокого светопропускания за счет сетчатой структуры плёнки при нанесении (рис.2). Плёнки на основе НН серебра обладают гибкостью и растяжимостью, хорошей термической и умеренной химической стойкостью [2]. Нанонити серебра можно получать мягкими методами синтеза, например, полиольный процесс и его модификации [10]. На основе серебряных нанонитей получены покрытия со светопропусканием $>85\%$ и поверхностным сопротивлением порядка 10 Ом/кв [2, 6, 9].

Для защиты от коррозионного воздействия серебряные покрытия стоит изолировать или сочетать с другими материалами (полимерами или УНТ). Золотые НН обладают более высокой стойкостью к химическому воздействию, однако электропроводность у них ниже, чем у серебряных, а стоимость выше.

Помимо нанонитей, рассматривают и другие наночастицы металлов [5]: сферы, кольца, звезды, стержни и др. Однако, форма нанонитей позволяет обеспечить наибольшее количество контактов частиц между собой, что улучшает проводимость, а сетчатая структура при этом поддерживает светопропускание на высоком уровне ($>90\%$).

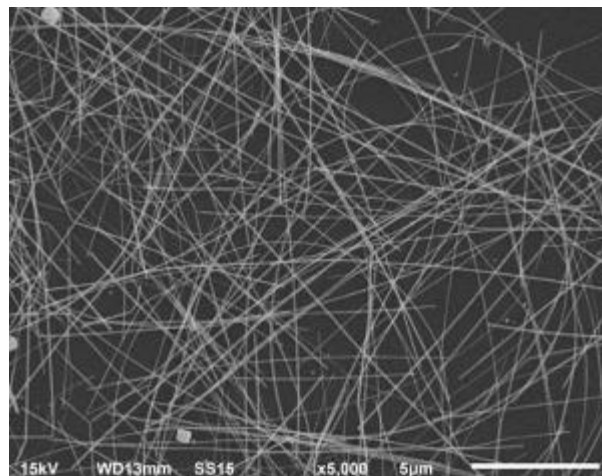


Рисунок 2. Микрофотографии СЭМ плёнки, полученной напылением дисперсии нанонитей серебра на подложку

Важным компонентом ТСФ стали проводящие ток полимеры. Они обладают высокой прочностью на растяжение, гибкостью, малым весом и высоким светопропусканием. К тому же многие из них химически стойкие, поэтому выгодны для применения как защитный слой в композитах, например, с металлическими нанонитями. В настоящее время лидерами в данной области стали три полимера: полианилин (PANI), полипиррол (PPy) и поли(3,4-этилендиокситиофен)-поли(стиролсульфонат) (PEDOT:PSS). Помимо обозначенных выше областей применения ТСФ

именно проводящие полимеры наиболее широко применяются для создания гибких и растяжимых прозрачных электродов в биомедицине [7]. Это обусловлено тем, что в живых тканях в отличие от техники проводимость обеспечивается не электронами, а ионами. При этом ряд полимеров способны наравне с электронной проводимостью обеспечивать и ионную, что делает их идеальными электродами между биологическими тканями и электронными устройствами [8]. Применение проводящих полимеров позволяет создавать покрытия с поверхностным сопротивлением порядка 60 Ом/кв при светопропускании 87% [7].

Развитие и применение материалов TCF позволяет улучшать качество жизни. Сфера применения оптоэлектроники обширна и встречается в сенсорных экранах, светодиодных дисплеях и в прозрачных нагревательных элементах, в т.ч. в медицине. Для извлечения наибольшей пользы необходимо выбирать оптимальные материалы и технологии изготовления, а также создавать композитные материалы для синергии свойств компонентов. В будущих исследованиях следует продолжить изучение способности композитов выдерживать экстремальные условия окружающей среды и стойкости к механическим воздействиям разного рода.

Список литературы

1. Hwang B. U., Lee J.-H., Trung T. Q., E. Transparent Stretchable Self-Powered Patchable Sensor Platform with Ultrasensitive Recognition of Human Activities// *American Chemical Society Nano*. 2015. V. 9. No. 9. PP. 8801–8810.
2. McLellan K., Yoon Y., Leung S. N., S. Ko H.

Recent Progress in Transparent Conductors Based on Nanomaterials: Advancements and Challenges// *Advanced Materials Technologies*. 2020. V. 5. No. 4. PP. 1-19.

3. Rosli, N. N., Ibrahim, M. A., Ahmad Ludin, N., Mat Teridi, M. A., & Sopian, K. A review of graphene based transparent conducting films for use in solar photovoltaic applications// *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2019. V. 99. PP. 83–99.

4. Jiang, S., Hou, P.-X., Liu, C., & Cheng, H.-M. High-performance single-wall carbon nanotube transparent conductive films // *Journal of Materials Science & Technology*. 2019. V. 35. PP. 2447–2462.

5. Mo, L., Guo, Z., Yang, L., Zhang, Q. Silver Nanoparticles Based Ink with Moderate Sintering in Flexible and Printed Electronics // *International Journal of Molecular Sciences*. 2019. V. 20. No. 2124. PP. 1–28.

6. Zhao, W., Jiang, M., Wang, W., Liu, S., Huang, W., & Zhao, Q. Flexible Transparent Supercapacitors: Materials and Devices // *Advanced Functional Material*. 2020. V. 31. No. 11. PP. 1–30.

7. Ouyang, J. Application of intrinsically conducting polymers in flexible electronics // *SmartMat*. 2021. V. 2. No. 3. PP. 1–23.

8. Savva A, Hallani R, Cendra C, et al. Balancing ionic and electronic conduction for high-performance organic electro-chemical transistors // *Advanced Functional Materials*. 2020. V. 30. No. 11. PP. 1–9.

9. Перунова Е.Ю., Морозов А.Н. Создание прозрачных токопроводящих покрытий на основе металлических нанонитей // *Успехи в химии и химической технологии*. Т.35. №6. 2021. С. 70-71.

10. Перунова Е.Ю., Морозов А.Н. Влияние условий сольвоотермального процесса на морфологию получаемых наночастиц серебра // *Успехи в химии и химической технологии*. Т.34. №4. 2020. С. 40–42.

УДК 628.161.2

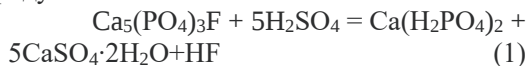
Сибирякова И.Б., Костанов И.М., Копылова С.Р., Почиталкина И.А.

Анализ влияния физико-химических параметров системы $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ на состав $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ **Сибирякова Ирина Борисовна**, аспирант кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.**Костанов Илья Максимович**, аспирант кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.**Копылова Софья Руслановна**, бакалавр кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.**Почиталкина Ирина Александровна**, д.т.н., профессор кафедры технологий неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва;*Было проведено 39 циклов получения $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($\text{P}_2\text{O}_5 \approx 30$ мас.%) с отделением маточного раствора, коррекцией его химического состава и возвратом в цикл. По результатам комплексного химического анализа жидкой и твердой фаз было определено предельное пересыщение циркулирующего раствора FePO_4 .**Установлена кратность циркуляции раствора ($K_r = (13-2)n$) и объем его частичного выведения, исключая осажждение и загрязнение продукта.***Ключевые слова:** фосфатное сырье, монокальцийфосфат, разложение, рециркуляционный раствор.**ANALYSIS OF THE INFLUENCE OF THE PHYSICOCHEMICAL PARAMETERS OF THE $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ SYSTEM ON THE COMPOSITION OF $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$** Sibiryakova I.B.¹, Kostanov I.M.¹, Kopylova S.R.¹, Pochitalkina I.A.¹¹ D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation*39 cycles of obtaining $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($\text{P}_2\text{O}_5 \approx 30$ wt.%) with separation of the mother liquor, correction of its chemical composition and return to the cycle. Based on the results of a complex chemical analysis of the liquid and solid phases, the limiting supersaturation of the circulating FePO_4 solution was determined. The multiplicity of the solution circulation ($K_r = (13-2)n$) and the volume of its partial removal, excluding precipitation and contamination of the product, have been established.***Keywords:** phosphorite, monocalcium phosphate, decomposition, recirculation solution.

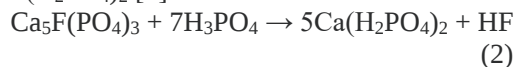
Анализ использования фосфорных минеральных удобрений показывает, что, достигнув максимума к 2030 году, их непрерывное производство может привести к истощению эксплуатируемых сырьевых источников [1]. Как следствие наблюдается всплеск интереса к фосфоритам с более низким содержанием фосфора [2].

Применение стандартных кислотных методов переработки фосфатного сырья не рационально в отношении Вятско-Камского фосфорита. Из-за низкого содержания оксида фосфора ($\text{P}_2\text{O}_5 \leq 23\%$ масс.) и высокого содержания примесей повышается расходная норма кислоты, что приводит к увеличению себестоимости продукта, примеси в сырье ($\text{Fe, Al}_2\text{O}_3$) снижают долю подвижного фосфора в продукте за счет образования цитратрастворимой формы фосфатов и ее доступность растениям, вследствие чего уменьшается выход продукта на тонну сырья [3,4].

Наиболее распространенная промышленная Серноокислотная технология (реакция 1) обеспечивает, практически, полное разложение сырья ($K_r=99,7\%$), но основным ее недостатком является образование фосфогипса [5], который входит в составе продукта



Фосфорнокислотная технология получения монокальцийфосфата позволяет получить безбалластный продукт, но реакция протекает с меньшей скоростью и эффективностью ($K_r=98\%$). Этот способ распространяется на альтернативное кальцийсодержащее сырье: известь, оксид кальция и морские раковины, из которого используя (реакция 2) получают $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ [6].



Учитывая потребность в фосфатных соединениях различных отраслей промышленности (производство зубных паст, моющих средств, подкормки животным, пищевых добавок и минеральных удобрений) [7], рассматривается возможность вовлечения в переработку бедных руд с использованием схем с рециклом технологических растворов, а апатитовый концентрат целесообразно направить на получение продуктов более высокой квалификации ЭФК, ТФК, пищевые фосфаты.

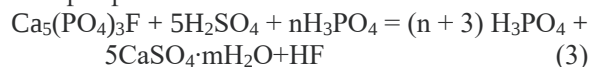


Схема получения водорастворимого удобрения ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$) с рециклом маточного раствора является наиболее рациональной. За счет циркуляции технологических потоков повышается эффективность гидродинамических режимов в аппаратах, степень конверсии исходных веществ, экологическая

безопасность производств, а также появляется возможность контролировать качество получаемого продукта [8-10].

Примером использования непрерывной технологии переработки низкосортных фосфатных руд (4,7 мас.% P_2O_5) с примесями $FeO(OH)$ и SiO_2 , $MgCO_3$, $MgSiO_3$, $H_2Si_6O_{13}$ и $Al_2H_4Si_2O_9$ для получения удобрений и кормовых добавок для скота вблизи фермерских хозяйств является Бразилия [8]. Для извлечения фосфора из низкосортной руды используется рециркуляция ЭДТА, что позволяет свести к минимуму образование отходов [11] и

получить ряд продуктов: дигидратдикальцийфосфат, гидроксид железа, гипс, цемент.

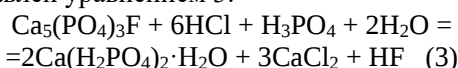
Процессу получения продуктов на основе фосфатного сырья предшествует стадия вскрытия кислотой.

В реактор с подогретым солянофосфорнокислотным раствором отношение H_3PO_4 (44% P_2O_5): HCl (20 мас.%)=5:1 при постоянном перемешивании $\omega = 120$ об/мин загружалось расчётное количество сырья.



Рисунок 1. Блок-схема процесса получения МКФ

Процесс разложения фосфатного вещества представлен уравнением 3:



Отношение $J:T=6:1$ и $T=45^\circ\text{C}$ обеспечивали технологическую подвижность реакционной массы, подверженной схватыванию из-за высокого содержания примесей Fe^{3+} и Al^{3+} в сырье. Исходя из результатов кинетического эксперимента определяли время, соответствующее достижению оптимальных значений коэффициента разложения сырья $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($K_p > 97\%$) (рис. 1).

$$\begin{aligned} \text{вод} &= 21,14 \pm 2,60, \text{ Ca}^{2+} = 5,24 \pm 1,10, \text{ Mg}^{2+} = 0,31 \pm 0,20, \\ \text{Fe}^{3+} &= 2,75 \pm 1,80, \text{ Al}^{3+} = 0,04 \pm 0,01. \end{aligned}$$

Комплексный анализ образцов фосфатного сырья и продуктов его переработки выполняли с помощью химического и инструментальных методов анализа несколькими параллельными опытами.

Результаты химического анализа продукта, высушенного до постоянной массы, свидетельствуют о его соответствии обогащённому суперфосфату: $P_2O_5 = 29,21 \pm 2,1$ % мас., характеристики которого не уступают продукту, получаемому методами фосфорнокислотного и сернокислотного разложения.

В соответствии с дифрактограммой (рис. 2) образец МКФ является трёхфазным и состоит из $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, SiO_2 и $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Фаза фосфата железа методом РФА не идентифицируется в связи с его низким содержанием, что согласуется с результатами химического анализа.

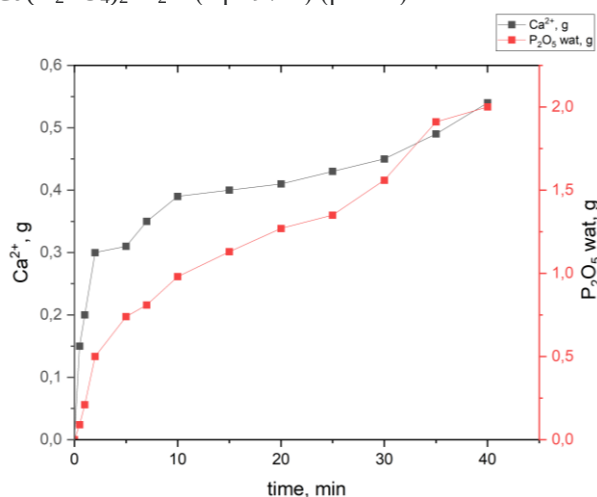


Рисунок 2. Скорость выделения Ca^{2+} и P_2O_5 из фосфатного сырья

В процессе получения влажного осадка $(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ влагосодержанием (W) 51% мас. наблюдается циклическое изменение концентрации $\text{P}_2\text{O}_5(\text{вод.})$, Fe^{3+} и Al^{3+} в маточном растворе (% мас.: P_2O_5

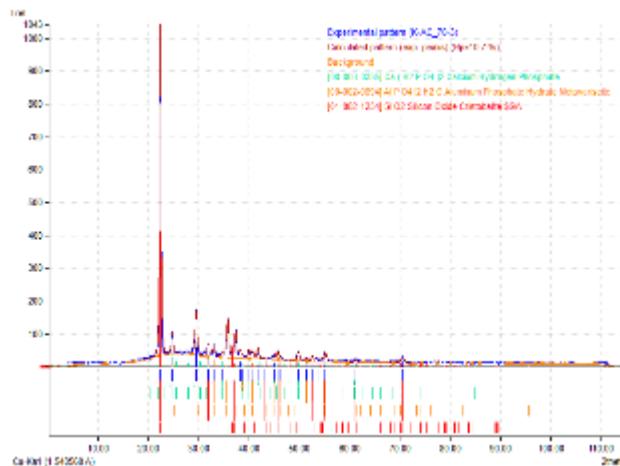


Рисунок 3. Рентгенофазовый анализ МКФ (цикл 13)

Полученные данные свидетельствуют об эффективном ресурсосберегающем процессе солянофосфорнокислотной обработкой фосфатных руд с получением монокальцийфосфата.

Литература

1. Van Kauwenbergh S.J. World Phosphate Rock Reserves and Resources. Alabama, U.S.A.: Muscle Shoals, 2010. 60 p..
2. О состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2020 году. Государственный доклад. — М.: Минприроды России; МГУ имени М.В.Ломоносова, 2022. — 572 с.
3. Проектирование опытно-промышленной установки по переработке фосфоритов Вятско – Камского месторождения [Электронный ресурс] / ЗАО «Национальная газовая компания».- Режим доступа: <http://www.gazcompany.ru>, свободный. (Дата обращения: 10.05.2023 г.)
4. Минаковский А.Ф., Шатило В.И., Ларионова О.И., Дормешкин О.Б., Стоянова Л.Ф., & Ахтямова С.С. (2016). Изучение бескислотного метода переработки фосфорита Вятско - Камского месторождения в комплексные удобрения. Вестник Казанского технологического университета, 19 (8), 43-49.
5. Гончаров, В. М. Проблемы и пути утилизации фосфогипса с разработкой эффективных технологий и новых стройматериалов с соответствующими потребительскими характеристиками / В. М. Гончаров, С. В. Скориков // Евразийский союз ученых. – 2014. – № 7-1(7). – С. 50-52.
6. Nguyen Q. B., Ta H. D. - Synthesis and Characterization of Feed Grade Monocalcium Phosphate, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in Aqueous Medium, Journal of science and technology 54 (2016) 7-14.
7. Hijran Z. Toama. World phosphate industry // Iraqi Bulletin of Geology and Mining. Special Issue. 2017. No. 7. P. 5–23
8. Ruan Y., He D., Chi R. Review on beneficiation techniques and reagents used for phosphate ores // Minerals. 2019. No. 9. P. 253–271.
9. Duev S.I. The use of recycling to increase the efficiency of chemical processes // Bulletin of the Technological University. 2015. V. 18. No. 16. P. 92–94.
10. Hann S., Connock T. Chemical Recycling: State of Play. Eunomia Research & Consulting Ltd, U.K. 2020
11. Anawati J., Azimi G. Recovery and separation of phosphorus as dicalcium phosphate dihydrate for fertilizer and livestock feed additive production from a lowgrade phosphate ore // The Royal Society of Chemistry. 2020. P. 38640–38653.

УДК 546.655: 54-44

Шелепин И.В., Литвинова А.А., Либерман Е.Ю., Загайнов И.В.

Фотокаталитическая активность твердых растворов Cu-Mn-M-Ce-O в реакции окислительной деструкции кармузина**Шелепин Иван Владимирович**, аспирант 3 курса факультета технологий неорганических веществ и высокотемпературных материалов; e-mail: ivan.shelepin@yandex.ru;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Литвинова Анна Алексеевна, студентка 1 курса магистратуры факультета технологий неорганических веществ и высокотемпературных материалов, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия**Загайнов Игорь Валерьевич**, к.х.н., с.н.с., Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, Москва, Россия.**Либерман Елена Юрьевна**, д.х.н., профессор кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

Твердые растворы на основе диоксида церия, допированные Cu, Mn и третьим допантом, были синтезированы методом соосаждения с последующим прокаливанием при температуре 500 °С. Проведена характеристика образцов различными методами: РФА, ПЭМ, Рамановской спектроскопии, низкотемпературная адсорбция азота и др. Показано, что все полученные порошки твердых растворов имеют кубическую флюоритную структуру диоксида церия. Исследована фотокаталитическая активность растворов Cu-Mn-M-Ce-O (M = Bi, Sn, Sm, Nd, Fe). Катализаторы $\text{Cu}_{0.08}\text{Mn}_{0.02}\text{Bi}_{0.05}\text{Ce}_{0.85}\text{O}_2$ и $\text{Cu}_{0.08}\text{Mn}_{0.02}\text{Fe}_{0.05}\text{Ce}_{0.85}\text{O}_2$ имеют самую высокую степень деструкции кармузина за наименьшее время процесса каталитического окисления.

Ключевые слова: диоксид церия; твердый раствор; наночастицы; очистка сточных вод**PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF Cu-Mn-M-Ce-O SOLID SOLUTIONS IN THE REACTION OF OXIDATIVE DESTRUCTION OF CARMOISINE**

Shelepin I.V., Litvinova A.A., Liberman E.Yu., Zagaynov I.V.*

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

*Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Moscow, Russia

Ceria-based solid solutions doped with Cu, Mn and the third dopant were synthesized by co-precipitation method, followed by calcination at 500 °C. Characterization of the synthesized samples was carried out using various methods: XRD, TEM, Raman spectroscopy, low-temperature nitrogen adsorption et al. All obtained powders of solid solutions have a cubic fluorite structure of ceria. The photocatalytic activity of the Cu-Mn-M-Ce-O (M = Bi, Sn, Sm, Nd, Fe) solutions was carried out. The catalysts $\text{Cu}_{0.08}\text{Mn}_{0.02}\text{Bi}_{0.05}\text{Ce}_{0.85}\text{O}_2$ and $\text{Cu}_{0.08}\text{Mn}_{0.02}\text{Fe}_{0.05}\text{Ce}_{0.85}\text{O}_2$ have the highest degree of destruction of carmoisine in the shortest time of the catalytic oxidation process.

Keywords: ceria; solid solution; nanoparticles; wastewater treatment

В настоящее время все большее внимание привлекают гетерогенные катализаторы на основе сложных оксидов, содержащих редкоземельные и переходные металлы. Такие катализаторы обладают улучшенными каталитическими характеристиками, стабильной структурой в широком диапазоне температур и высокой подвижностью кислорода. Исследования в области гетерогенных катализаторов на основе сложных оксидов должны быть направлены на улучшение их стабильности и селективности, что может быть достигнуто через изучение взаимодействия активных компонентов с поверхностью материала или разработку новых методов синтеза.

Твердые растворы на основе кристаллической решетки диоксида церия выбраны в качестве объекта исследований из-за высокой активности в окислительных процессах вследствие высокоподвижного решеточного кислорода и наличия анионных вакансий, что обусловлено его уникальными окислительно-восстановительными свойствами и высокой емкостью хранения кислорода

(OSC). Для повышения каталитической активности и стабильности проводят допирование диоксида церия ионами d- и f-элементов. Допанты со схожими или меньшими радиусами инкорпорируются в решетку CeO_2 , при этом возрастает количество кислородных вакансий, что приводит к увеличению каталитической активности [1, 2].

Высокой активностью обладают системы Cu-Mn-Ce-O. Известно, что допирование медью или марганцем приводит к синергетическому эффекту – снижению температуры каталитической реакции и уменьшению энергии активации, поэтому они считаются активными и перспективными допантами [3, 4]. По-видимому, дальнейшее допирование третьим металлом также должно повлиять на активность систем. Bi [5], Sn [6], Sm, Nd [7], Fe [2] были предложены среди рассмотренных элементов как изовалентные, гетеровалентные и изо-/гетеровалентные с эффектом «переключения» (ионы висмута в твердом растворе всегда присутствовали в виде Bi^{3+}). Твердые растворы на основе диоксида церия и этих допантов хорошо зарекомендовали себя

в процессах окисления CO , CH_4 , а также в фотокатализе.

В данной работе были синтезированы системы $\text{Cu}_{0.08}\text{Mn}_{0.02}\text{M}_x\text{Ce}_{0.9-x}\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Bi}, \text{Sn}, \text{Sm}, \text{Nd}, \text{Fe}$) методом соосаждения с последующим прокаливанием при температуре 500°C . Проведена характеристика синтезированных катализаторов следующими методами: РФА (ДРОН-3М, CuK_α излучение), ПЭМ (Omega Leo-912AB), Рамановская спектроскопия (Horiba LabRAM Evolution, комнатная температура, 532 nm), низкотемпературная адсорбция азота (TriStar 3000 Micromeritics, BET-BJH при 77 K), газовая хроматография и т.д. Каталитическую активность образцов (масса $0,1\text{ г}$) в окислительной реакции деструкции кармузина исследовали в фотокаталитической установке. Процесс проводится под воздействием светодиода 100 W ($360\text{--}365\text{ nm}$). Раствор исследуется на спектрофотометре КФК-3 при $\lambda = 517\text{ nm}$. Испытания проводили при концентрации кармузина 20 мг/л и добавлении перекиси водорода 3% в интервале температур $50\text{--}60^\circ\text{C}$.

Как показали ранее проведенные исследования [3, 4, 8], оптимальное соотношение меди и марганца было $\text{Cu/Mn}=4$, при этом их общее количество не должно превышать $10\text{--}15\text{ мол.}\%$, что соответствует твердому раствору состава $\text{Cu}_{0.08}\text{Mn}_{0.02}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_2$. Основываясь на этом, были синтезированы новые

твердые растворы $\text{Cu}_{0.08}\text{Mn}_{0.02}\text{M}_x\text{Ce}_{0.9-x}\text{O}_2$, где $\text{M} = \text{Bi}, \text{Sn}, \text{Sm}, \text{Nd}, \text{Fe}$. Применение данных допантов способствует увеличению подвижности кристаллической решетки диоксида церия, а также, соответственно, улучшить его свойства. Образование твердых растворов подтверждено результатами экспериментов по РФА. Дифрактограммы образцов, прокаленных при 500°C , показали отсутствие кристаллических пиков других фаз. Средний размер кристаллитов существенно не изменялся и варьировался в диапазоне $5\text{--}10\text{ nm}$. Образование монофазного продукта – твердого раствора со структурой флюорита, также было подтверждено результатами электронной дифракции SAED и Рамановской спектроскопией. При введении допантов в решетку диоксида церия наблюдаются несовершенства кристалла, что влияет на кислородное окружение вокруг иона металла. Так, в наших системах сильная полоса 459 см^{-1} отнесена к моде колебаний F_2g фазы кубической структуры флюорита (второй порядок моды LO (продольной оптической) наблюдается при 1180 см^{-1}), а полоса 2TO (поперечная оптическая) мода (600 см^{-1}) и/или мода 2LA (продольная акустическая) (550 см^{-1}) отнесены к кислородным вакансиям, образующимся в результате частичного замещения ионов Ce^{4+} другими катионами (D-мода).

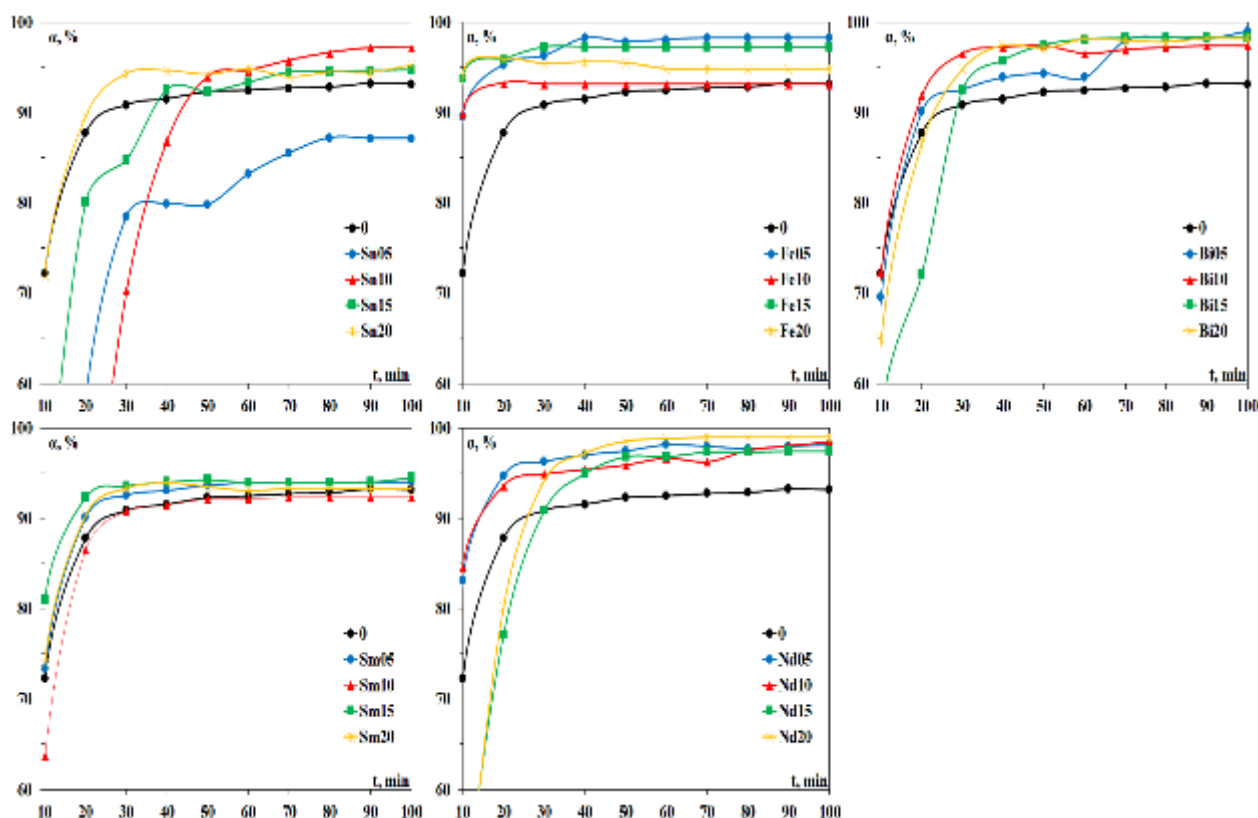


Рисунок 1. Зависимость степени деструкции кармузна от продолжительности эксперимента:

0 - $\text{Cu}_{0.08}\text{Mn}_{0.02}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_2$, Sm05 - $\text{Cu}_{0.08}\text{Mn}_{0.02}\text{Sm}_{0.05}\text{Ce}_{0.85}\text{O}_2$, Sm10 - $\text{Cu}_{0.08}\text{Mn}_{0.02}\text{Sm}_{0.10}\text{Ce}_{0.80}\text{O}_2$, Sm15 - $\text{Cu}_{0.08}\text{Mn}_{0.02}\text{Sm}_{0.15}\text{Ce}_{0.75}\text{O}_2$, Sm20 - $\text{Cu}_{0.08}\text{Mn}_{0.02}\text{Sm}_{0.20}\text{Ce}_{0.70}\text{O}_2$, Bi05 - $\text{Cu}_{0.08}\text{Mn}_{0.02}\text{Bi}_{0.05}\text{Ce}_{0.85}\text{O}_2$, Bi10 - $\text{Cu}_{0.08}\text{Mn}_{0.02}\text{Bi}_{0.10}\text{Ce}_{0.80}\text{O}_2$, Bi15 - $\text{Cu}_{0.08}\text{Mn}_{0.02}\text{Bi}_{0.15}\text{Ce}_{0.75}\text{O}_2$, Bi20 - $\text{Cu}_{0.08}\text{Mn}_{0.02}\text{Bi}_{0.20}\text{Ce}_{0.70}\text{O}_2$, Sn05 - $\text{Cu}_{0.08}\text{Mn}_{0.02}\text{Sn}_{0.05}\text{Ce}_{0.85}\text{O}_2$, Sn10 - $\text{Cu}_{0.08}\text{Mn}_{0.02}\text{Sn}_{0.10}\text{Ce}_{0.80}\text{O}_2$, Sn15 - $\text{Cu}_{0.08}\text{Mn}_{0.02}\text{Sn}_{0.15}\text{Ce}_{0.75}\text{O}_2$, Sn20 - $\text{Cu}_{0.08}\text{Mn}_{0.02}\text{Sn}_{0.20}\text{Ce}_{0.70}\text{O}_2$, Nd05 - $\text{Cu}_{0.08}\text{Mn}_{0.02}\text{Nd}_{0.05}\text{Ce}_{0.85}\text{O}_2$, Nd10 - $\text{Cu}_{0.08}\text{Mn}_{0.02}\text{Nd}_{0.10}\text{Ce}_{0.80}\text{O}_2$, Nd15 - $\text{Cu}_{0.08}\text{Mn}_{0.02}\text{Nd}_{0.15}\text{Ce}_{0.75}\text{O}_2$, Nd20 - $\text{Cu}_{0.08}\text{Mn}_{0.02}\text{Nd}_{0.20}\text{Ce}_{0.70}\text{O}_2$, Fe05 - $\text{Cu}_{0.08}\text{Mn}_{0.02}\text{Fe}_{0.05}\text{Ce}_{0.85}\text{O}_2$, Fe10 - $\text{Cu}_{0.08}\text{Mn}_{0.02}\text{Fe}_{0.10}\text{Ce}_{0.80}\text{O}_2$, Fe15 - $\text{Cu}_{0.08}\text{Mn}_{0.02}\text{Fe}_{0.15}\text{Ce}_{0.75}\text{O}_2$, Fe20 - $\text{Cu}_{0.08}\text{Mn}_{0.02}\text{Fe}_{0.20}\text{Ce}_{0.70}\text{O}_2$.

Согласно ПЭМ, образцы имеют агрегированную структуру. Отдельные близкие к сферическим наночастицы имели размер около 4–10 нм, что соответствует размеру кристаллитов, рассчитанных по уравнению Шеррера. При введении третьего допанта удельная поверхность увеличивалась с 79 м²/г для исходной системы до 85–120 м²/г.

Исследование каталитической активности образцов определяли в фотокаталитической реакции окислительной деструкции кармуазина. С течением времени протекания процесса степень деструкции увеличилась (рис. 1). Как видно, системы, содержащие небольшое количество третьего допанта, увеличивают активность катализаторов. Дальнейшее повышение содержания допанта приводит к снижению активности. Степень деструкции кармуазина (α) после 100 минут процесса для наиболее активных катализаторов составила: 99,1 % (Cu_{0.08}Mn_{0.02}Bi_{0.05}Ce_{0.85}O₂), 98,3 % (Cu_{0.08}Mn_{0.02}Fe_{0.05}Ce_{0.85}O₂), 98,0 % (Cu_{0.08}Mn_{0.02}Nd_{0.05}Ce_{0.85}O₂), 97,2 % (Cu_{0.08}Mn_{0.02}Sn_{0.05}Ce_{0.85}O₂), 94,2% (Cu_{0.08}Mn_{0.02}Sm_{0.05}Ce_{0.85}O₂), а для модельного образца Cu_{0.08}Mn_{0.02}Ce_{0.9}O₂ – 93,2%. Это означает, что небольшая добавка третьего допанта, особенно Fe и Bi, приводит к положительному эффекту.

В результате данной работы были получены стабильные и перспективные катализаторы окисления СО на основе диоксида церия. Среди катализаторов системы Cu_{0.08}Mn_{0.02}Bi_{0.05}Ce_{0.85}O₂ и Cu_{0.08}Mn_{0.02}Fe_{0.05}Ce_{0.85}O₂ имеют наилучшую фотокаталитическую активность. Разработанные

катализаторы в дальнейшем могут быть использованы в качестве носителей активного компонента в фотокатализе.

Список литературы

1. Trovarelli A. Catalysis by Ceria and Related Materials. – 2-nd edition – London: Imperial College Press, 2013. – 888 p.
2. Zagaynov I.V., et al. Ceria-based solid solutions for environmental application // IOP conf. ser.: Mater. Sci. Eng. – 2020 – V. 848 – P. 012098.
3. Zagaynov I.V., et al. Perspective intermediate temperature ceria based catalysts for CO oxidation // Appl. Cat. B – 2018 – V. 236 – P. 171-175.
4. Zagaynov I. V. et al. Gd-Bi-M-Ce-O (M= Cu, Zr, Ni, Co, Mn) ceria-based solid solutions for low temperature CO oxidation // Ceram. Int. – 2021 – V. 47 – P. 8142-8149.
5. Bourja L., et al. Structural, microstructural and surface properties of a specific CeO₂–Bi₂O₃ multiphase system obtained at 600°C // J. Solid State Chem. – 2011 – V. 184 – P. 608-614.
6. Vasile A., et al. Electrical and catalytic properties of cerium–tin mixed oxides in CO depollution reaction // Appl. Cat. B. – 2013 – V. 140 – P. 25-31.
7. Zagaynov I.V., et al. Sm (Nd) doped ceria materials for multifunctional application // Ceram. Int. – 2021 – V. 47 – P. 22201-22208.
8. Zagaynov I.V., et al. Investigation of structure and morphology of Cu-Mn-Zr-Ce-O solid solutions // Lett. Mater. – 2018. – V. 8. – P. 135-139.

УДК 631.851

Самохин Н. А., Поликуров П. И., Боева А.В., Божко А.А., Коваленко А.Э., Почиталкина И. А.

Влияние люминофора на процесс кристаллизации**Самохин Николай Андреевич**, студент кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов; E-mail: K_samokhin@list.ru**Поликуров Прохор Игоревич**, студент кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов; E-mail: p.polikurov@mail.ru**Боева Анна Владимировна**, студентка кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов; E-mail: an.boeva@yandex.ru**Божко Алиса Александровна**, студентка кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов;**Коваленко Анна Эдуардовна**, аспирантка кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов;**Почиталкина Ирина Александровна**, д. т. н., профессор кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов;E-mail: pochitalkina@list.ru

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия.

*Получены кинетические зависимости процесса кристаллизации сульфата кальция из холостых модельных растворов и аналогичных растворов в присутствии люминофора «РАА-F1» концентрацией 10 мг/л. Получено визуальное представление о механизме кристаллизации. Показано ингибирующее действие люминофора, заключающееся в изменении кинетики нуклеации.***Ключевые слова:** сульфат кальция, кристаллизация, люминофоры, кинетика.**INFLUENCE OF PHOSPHOR ON THE CRYSTALLIZATION PROCESS**

Samokhin Nikolay Andreevich, Polikurov Prokhor Igorevich, Boeva Anna Vladimirovna, Bozhko Alisa

Aleksandrovna, Kovalenko Anna Eduardovna, Pochitalkina Irina Aleksandrovna

D. Mendelev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

*The kinetic dependences of the crystallization process of calcium sulfate from blank model solutions and similar solutions in the presence of the PAA-F1 with a concentration of 10 mg/l were obtained. A visual representation of the crystallization mechanism was obtained. The inhibitory effect of the phosphor has been shown, which consists in changing the nucleation kinetics.***Keywords:** calcium sulfate, crystallization, luminophore, kinetics.

Выявление кинетических закономерностей сложного процесса кристаллизации в присутствии антискалантов различной природы позволяет установить механизм образования осадка и обосновать эффективные способы воздействия на этот процесс. Индивидуальные характеристики антискалантов, отличающихся физико-химическими свойствами, обеспечивают направленное действие на отдельные стадии процесса, морфологию и кристаллическую структуру формирующегося осадка.

К люминофорам относятся вещества, преобразующие исходную энергию в световую [1]. Появление люминесценции связано с образованием в кристаллической решетке соединения (основы люминофора) тех или иных нарушений. Классификация люминофоров предполагает их разделение: 1) по типу - органические (органоллюминофоры, торговое название люминоры) и неорганические (кристаллофосфоры или торговое название светосоставы); 2) по химическому строению: ароматические углеводороды или их производные (полифенильные углеводороды, углеводороды с конденсированными ароматическими ядрами или арилэтиленовой и

арилацетиленовой группировками), 5-ти и 6-тичленные гетероциклы и их производные, соединения с карбонильными группами; к органическим люминофорам относят также комплексы металлов с органическими лигандами [2]. В соответствии с типом активации люминофоры классифицируют на: фотоллюминофоры, катодоллюминофоры, рентгенолюминофоры, электролюминофоры, радиоллюминофоры [3], в зависимости от которых находятся основные области их применения: бытовые или технологические устройства, некоторые виды красок, аналитическом анализе [4] и в химии кристаллизации веществ.

С помощью отбора проб жидкой и твердой фазы получены кинетические зависимости спонтанного снятия пересыщения на примере холостого опыта (раствор сульфата кальция $C(\text{CaSO}_4)=0,06$ моль/л, $T=25^\circ\text{C}$) и в присутствии ингибитора при прочих равных условиях. Из графических зависимостей (рисунок 1) видно, что период нуклеации холостого опыта, длится 16 минут, а раствора CaSO_4 с добавлением люминофора (10 мг/л) при прочих равных условиях составляет 9 000 минут.

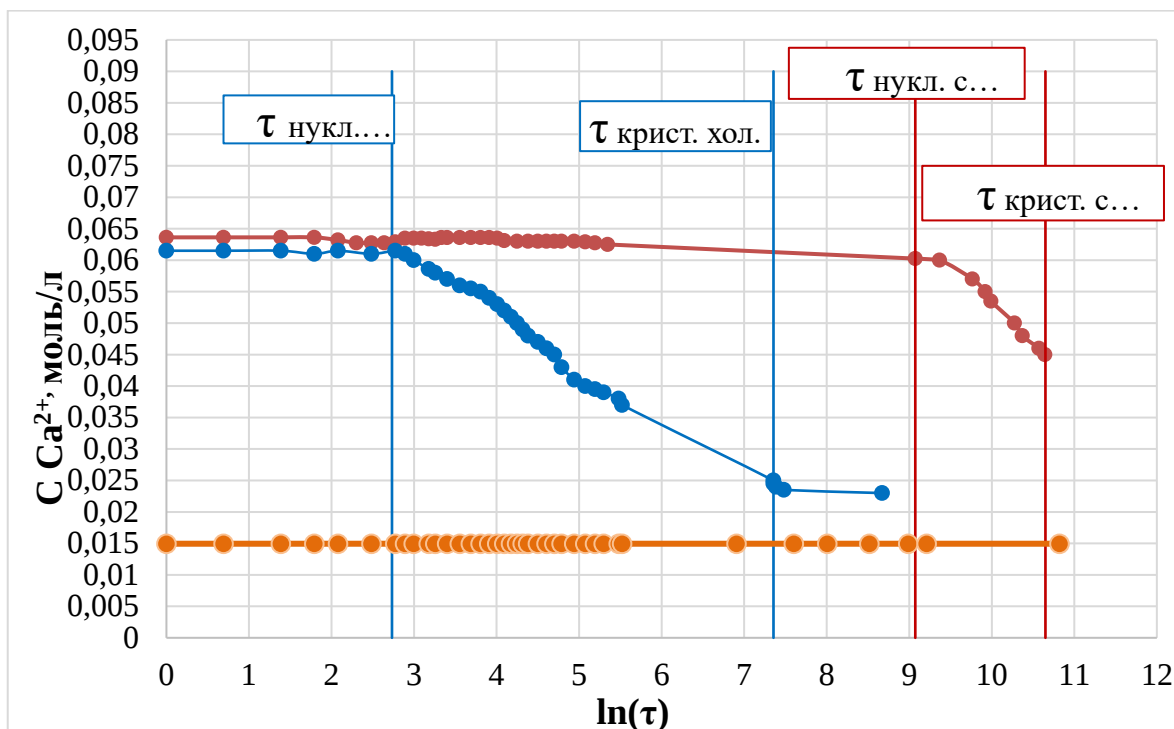


Рисунок 1. Процесс кристаллизации $C_{Ca^{2+}} = f(\lg \square)$ при $4X$, $T=25^{\circ}\text{C}$: а) красный график- эксперимент с люминофором; б) синий график - эксперимент холостой; в) оранжевый график-равновесная концентрация сульфата кальция, соответствующая литературному значению.

Эффект люминесценции ингибитора позволяет визуализировать механизм процесса кристаллизации. Выраженная флуоресценция на поверхности пластинок дигидрата сульфата кальция (рисунок 2) позволяет предположить сорбционный механизм кристаллизации. В процессе кристаллизации в результате агрегирования частиц и образования субмикрорекристаллов удельная энергия системы уменьшается [5]. С увеличением его размера свободная энергия системы, затрачиваемая на его образование, сначала повышается, а потом понижается из-за ее частичного поглощения люминофором.



Рисунок 2. Микрофотография осажжденного сульфата кальция
Благодаря повышенной энергии активации, при

которой образуется 1-ый субмикронный зародыш, люминофоры можно использовать в качестве ингибиторов кристаллизации.

В процессе кинетического эксперимента необходимо учитывать, что повышение T ($^{\circ}\text{C}$) тушит люминесценцию. Аналогичный эффект наблюдается в результате неупругих соударений с частицами примесей и в условиях сильного магнитного поля [3]. Визуализация локализации люминофора на поверхности кристалла или внутри позволяет интерпретировать механизм кристаллизации.

Вывод: По результатам кинетического эксперимента с люминофором получено визуальное представление о процессе и механизме кристаллизации сульфата кальция.

Список литературы:

- [1] - Введение в физическую химию кристаллофосфоров : учебное пособие для студентов технических ВУЗов / А. М. Гурвич. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. Шк., 1982. – 376с.
- [2] xumuk.ru
- [3] Люминофоры / Л. Я. Марковский , Ф. М. Пекерман , Л. Н. Петошина. – Л.: Химия, 1966. – 232 с
- [4] Органические люминофоры / Б. М. Красовицкий, Б. М. Болотин; ред. Б. М. Красовицкий. – 2-е изд., перераб. – М. :1984. -334 с.
- [5] Почиталкина И. А., Морозов А. Н., Петрова О. Б. / Теоретические основы процесса кристаллизации в водных растворах и их практическое применение в технологии неорганических веществ – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2022. - 64 с.

Химическая технология электрохимических производств

УДК621.357

Васюк А.В., Попов А.Н., Колесников А.В., Исаев М.К.

Разработка блескообразующих композиций на основе добавок КАС-23 и КАС-23.2

Васюк Александра Владимировна – студент;

Попов Андрей Николаевич – д.х.н., профессор;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Колесников Артем Владимирович – к.т.н., доцент, и.о. заведующего кафедрой Технологии неорганических веществ и электрохимических процессов.

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Исаев Максим Константинович – заведующий лабораторией;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Были изучены блескообразующие добавки КАС-23 и КАС-23.2 для осаждения блестящих оловянных покрытий, применяемых в качестве припоя в микроэлектронике, в том числе, при изготовлении печатных плат. Были проведены исследования по определению оптимальной концентрации добавок КАС-23 и КАС-23.2 в сернокислом оловянном электролите и допустимого интервала катодных плотностей тока. Рассчитаны уравнения регрессии по программе «STATISTIC SERVICES 2024» и построены 3D модели покрытий.

Ключевые слова: блескообразующая добавка, электроосаждение, покрытия олова, микроэлектроника

Elaboration of Brightener compositions on the base of Brighteners KAS-23 and KAS-23.2Vasuyk A.V.¹, Popov A.N.¹, Kolesnikov A. V.¹, Isaev M. K.¹¹D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

Brightener additives KAS-23 and KAS-23.2 were studied for the deposition of Bright Tin coatings used as solder in microelectronics, including for the manufacturing of printed circuit boards. Research was carried out to determine the optimal concentration of additives KAS-23 and KAS-23.2 in tin sulfate electrolyte and the permissible range of cathode current densities. Regression equations were calculated using the «STATISTIC SERVICES 2024» program and 3D coating model was created.

Key words: brightener additive, electrodeposition, Tin coatings, microelectronics

Введение

В настоящей статье электролит оловянирования использовался в качестве модельной системы. В российской промышленности, на практике, применяются припой из олова легированные висмутом, свинцом, кобальтом и другими металлами, что позволяет избежать перехода олова из β – олова в α – олова, при низких температурах, и его разрушения (иногда от 0,0002 до 0,008% в случае сплава олово-кобальт). Также легирование другими металлами позволяет исключить иглообразование, свойственное покрытиям чистым оловом, при низких температурах. В связи с этим электролиты для осаждения олова и его сплавов играют значительную роль в микроэлектронике.

Однако само олово и продукты его коррозии полностью безвредны для человека. Олово легко образует сплавы со многими металлами. Оловянные покрытия имеют хорошее сцепление с основой, обеспечивают хорошую коррозионную защиту и красивый внешний вид, если покрытия осаждают блестящими.

В нашей работе мы изучали блескообразующие добавки КАС-23 и КАС-23.2 в растворе электролита во время осаждения металлического олова на медную подложку.

Экспериментальная часть

Были синтезированы блескообразующие добавки (КАС-23, КАС-23.2), позволяющие осаждать блестящие покрытия оловом. В исследовании был использован электролит, состав которого приведен в табл. 1. и табл. 2.

Таблица 1. Состав электролита с добавкой КАС-23

Компонент	Концентрация
SnSO ₄	40 г/л
H ₂ SO ₄	100 г/л
АЛМ-10	25 г/л
КАС-23	5,5 мл/л
Формалин	20 мл/л

Таблица 2. Состав электролита с добавкой КАС-23.2

Компонент	Концентрация
SnSO ₄	40 г/л
H ₂ SO ₄	100 г/л
АЛМ-10	25 г/л
КАС-23.2	37,5 мл/л
Формалин	20 мл/л

Для выбора оптимальной концентрации блескообразующих добавок был проведен ряд экспериментов при катодной плотности тока $i_k = 10$ А/дм² при температуре 20 °С. Оптимальная

концентрация добавки КАС-23 составила 5,5 мл/л, для КАС-23.2 – 37,5 мл/л. Оценка качества покрытия проводилась по 12-бальной шкале: 0-3 – блестящее покрытие, 3-6 – полублестящее покрытие, 6-9 – светлое матовое покрытие, 9-12 – темно матовое покрытие.

Исследовалось влияние катодной плотности тока на качество оловянного покрытия. Опыты проводились от 1 до 12 А/дм². При значении с выше 12 А/дм² покрытие сохраняло свой блеск, но становилось не качественным из-за слишком сильной хрупкости покрытия, что приводило к отслоению олова от меди. Результаты по качеству образцов с оптимальной концентрацией блескообразующих добавок КАС-23 и КАС-23.2 при различных плотностях тока приведены на рис.1. и рис.2.

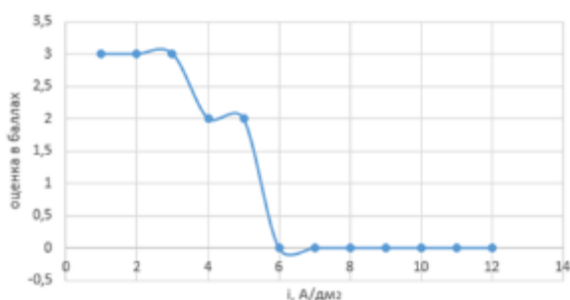


Рис.1. Зависимость качества покрытий от катодной плотности тока при 20°C. Состав электролита приведен в таб.1

а)



Рис.3. Получение безразмерного уравнения (а) и натурального уравнения регрессии (б) для электролита с добавкой КАС-23

а)



Рис.4. Получение безразмерного уравнения (а) и натурального уравнения регрессии (б) для электролита с добавкой КАС-23.2

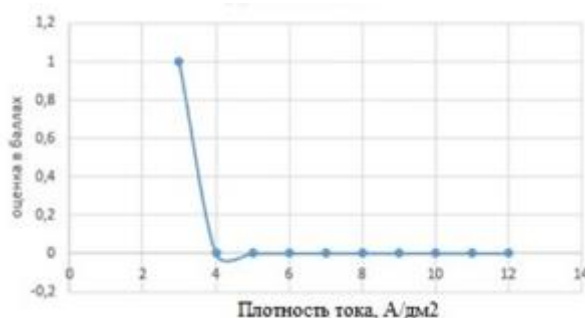


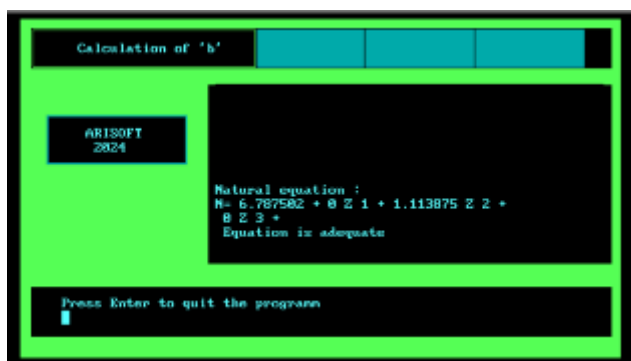
Рис.2. Зависимость качества покрытий от катодной плотности тока при 20°C. Состав электролита приведен в таб.2

Таким образом, мы получили оптимальный состав электролита оловянирования и допустимые интервалы плотностей тока для осаждения блестящих покрытий олова: 6-12 А/дм² для добавки КАС-23, и 4-12 А/дм² для добавки КАС-23.2.

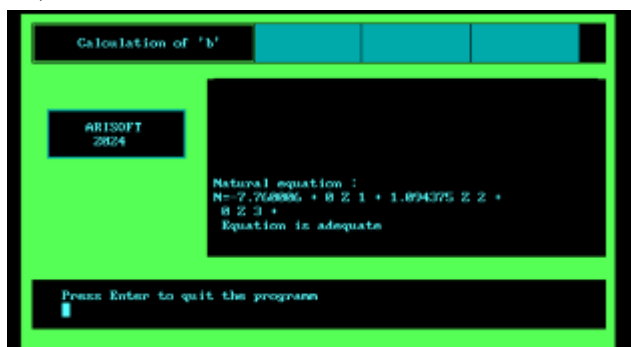
Исследование зависимости выхода олова по току от параметров процесса использовался математический метод планирования эксперимента.

Для расчета уравнения регрессии была использована программа «STATISTIC SERVICES 2024» написанная на языке QBX, работающая в среде Windows XP. Программа была разработана на кафедре ТНВ и ЭП нашего университета. С помощью этой программы были вычислены безразмерное и натуральное уравнения регрессии для обоих электролитов, описанных в табл.1. и табл. 2. Результаты работы с программой представлены на рис.3. и рис.4.

б)



б)



Так же была получена 3D модель осаждения олова по программе «SIMULANOR-MODEL OF TIN PLATING BATH», представленных на рис.5. Язык программирования тот же QBX.

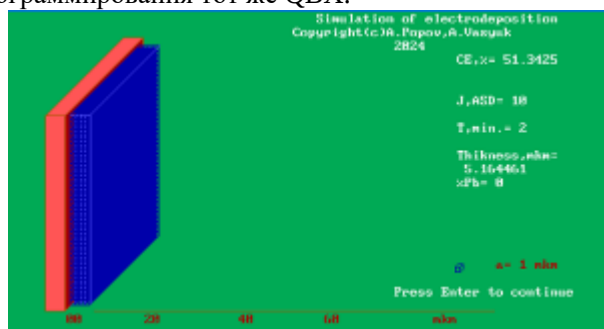


Рис.5. модель электролита с добавкой КАС-23.2

Заключение

Исследуемые блескообразующие добавки КАС-23 и КАС-23.2 показали хорошие результаты в виде зеркального блеска покрытий.

Список литературы

1. Ильин В.А. «Цинкование, кадмирование, оловянирование и свинцевание». Изд. 5-е, перераб. и доп. – Л.: Машиностроение, 1983. – 87 с.
2. Ю. Д. Гамбург Гальванические покрытия. Справочник по применению Москва: Техносфера, 2006. · 216с.
3. Ильин В.А. Краткий справочник гальванотехника. – СПб.: Политехника, 1993.
4. Блескообразующие добавки ЦКН-31, ЦКН-32 для осаждения сплава олово-висмут [Электронный ресурс] // НПП «СЭМ.М» - <http://bestgalvanik.ru>, 1994 – 2018
URL: <http://bestgalvanik.ru/osazhdenie-splava-olovo-vismut/> (Дата обращения: 07.06.2018 в 17.55)
5. Блескообразующие добавки и специальные композиции [Электронный ресурс] // НПП «СЭМ.М» - <http://echemistry.ru>, 2017 – 2018
URL: http://echemistry.ru/assets/files/katalog_npp_semm_2017.pdf (Дата обращения: 07.06.2018 в 18.50)

УДК 544.653.2/3

Гринёва Д.Е., Засыпкина А.А., Панченко Н.В., Колесников А.В., Иванова Н.А.

Сравнительное исследование протоколов ускоренного стресс-тестирования углеродных носителей электрокатализаторов топливных элементов с протонообменной мембраной

Гринёва Дарья Евгеньевна – студент; darya19092002@gmail.com.

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Засыпкина Аделина Алексеевна – аспирант; инженер-исследователь лаборатории портативных топливных элементов;

ФГБУ «Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»», Россия, Москва, 123182, площадь Академика Курчатова, дом 1.

Панченко Надежда Владимировна – к.х.н., преподаватель кафедры ТНВиЭП;

Колесников Артём Владимирович – к.т.н., доцент, и.о. заведующего кафедрой ТНВиЭП;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, 9.

Иванова Наталия Анатольевна – к.т.н., начальник лаборатории портативных топливных элементов;

ФГБУ «Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»», Россия, Москва, 123182, площадь Академика Курчатова, дом 1.

Проведено исследование углеродных носителей электрокатализаторов для катода топливного элемента с протонообменной мембраной методом ускоренного стресс-тестирования в различных диапазонах потенциалов. В результате сравнения выбранных протоколов тестирования установлено, что самым подходящим методом исследования является ускоренный стресс-тест в диапазоне потенциалов 1.0 – 1.5 В благодаря возможности оценки деградационных процессов углеродных носителей и контролируемой постепенной коррозии.

Ключевые слова: электрохимия, топливные элементы с протонообменной мембраной, углеродный носитель, ускоренный стресс-тест, коррозионная устойчивость носителя, удельная поверхность.

Relative study of protocols for accelerated stress testing of carbon support of electrocatalysts for fuel cells with a proton exchange membrane

Grineva D.E.¹, Zasyapkina A.A.², Panchenko N.V.¹, Kolesnikov A.V.¹, Ivanova N.A.²

¹ D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

² National Research Center “Kurchatov Institute”, Moscow, Russian Federation

A study of carbon catalyst supports for the cathode of a fuel cell with a proton exchange membrane was carried out using the method of accelerated stress testing in various potential ranges. As a result of relating the selected testing protocols, it was found that the most appropriate research method is an accelerated stress test in the potential range of 1.0 – 1.5 V due to the ability to evaluate the degradation processes of carbon supports and controlled gradual corrosion.

Key words: electrochemistry, fuel cells with a proton exchange membrane, carbon support, accelerated stress test, degradation sustainability, specific surface area.

Введение

Внедрение в энергетику электрохимических устройств, таких как топливные элементы с протонообменной мембраной (ПОМТЭ), представляет собой комплексное решение энергетических и экологических проблем [1] благодаря высокой удельной мощности, эффективности и отсутствию выбросов вредных веществ. Ключевым компонентом ПОМТЭ является каталитический слой, ускоряющий протекание токообразующих реакций. Электрокатализаторами чаще всего являются наночастицы металлов платиновой группы, нанесенные на углеродный носитель [2]. Использование углеродных носителей позволяет увеличить электрохимически активную поверхность электрокатализатора и снизить объемы загрузки дорогостоящих металлов, также эти материалы обладают высоко развитой удельной

поверхностью, хорошей электропроводностью и низкой стоимостью. Однако в процессе эксплуатации топливного элемента происходит снижение его эффективности, в первую очередь, по причине дегградации каталитического слоя [3-6]. При этом в качестве первичного процесса отмечают коррозию углеродного носителя, которая в дальнейшем инициирует потерю частиц активного металла. Окисление углеродного носителя термодинамически возможно при потенциале от 0.207 В (данное и последующие значение потенциалов указаны относительно обратимого водородного электрода (ОВЭ)), и данный процесс достигает заметной скорости при величинах потенциала от 0.8 В и выше [3].

Одним из эффективных методов определения срока функционирования электрокатализатора является ускоренный стресс-тест (УСТ) при высоких значениях потенциалов (более 0.8 В), который

имитирует процесс работы, пуска и остановки ПОМТЭ. Существует несколько протоколов тестирований, в частности метод, заключающийся в многократном циклировании потенциала в диапазоне, соответствующем области протекания активных деградационных процессов наночастиц металла, а также углеродного носителя [4]. Обычно в качестве порогового значения рассматривают потенциал 0.8 В, соответствующий самопроизвольной коррозии углеродного носителя. При этом предельное значение потенциала в процессе запуска и остановки батареи ПОМТЭ может достигать 1.6 В, что приводит к значительным деградационным потерям, связанным с растворением, миграцией и агломерацией наночастиц металлов [5].

Для углеродных носителей стандартизированная методика тестирования еще не представлена, что затрудняет изучение процессов их деградации, и в свою очередь затрудняет предварительное прогнозирование поведения электрокатализаторов на их основе. Деградацию углеродного носителя платинового электрокатализатора исследовали с помощью метода УСТ в ряде работ [5-7], однако проведенные испытания отличаются как в рамках выбранного диапазона потенциалов от 1.0 - 1.4 В (скорость развертки потенциала 100 мВ/с) до 1.0 - 1.6 В, так и общего числа проведенных циклов от 3000 до 27000 циклов. В результате исследований также наблюдается различная степень деградации образцов от снижения удельной поверхности на 50 % за цикл испытаний до полного разрушения. Различия в методиках проведения УСТ затрудняют сравнение, анализ полученных результатов и выработку стратегий по дальнейшему совершенствованию носителей электрокатализаторов.

В данной работе исследовано влияние условий проведения УСТ на деградационную устойчивость носителя электрокатализатора – углеродной сажи. Полученные данные позволили определить и сравнить механизмы процессов деградации носителя в ходе УСТ в различных диапазонах приложенных напряжений.

Экспериментальная часть

Деградационную устойчивость углеродного носителя (углеродная сажа марки Vulcan XC-72, «Cabot Corporation», Бостон, США) исследовали в электрохимической трехэлектродной ячейке (рабочий электрод – титановая пластина рабочей площадью 1 см² с 1 мг нанесенного исследуемого образца; противозлектрод – платиновая проволока, электрод сравнения – хлоридсеребряный Ag/AgCl (для расчетов все значения относились к ОВЭ путем добавления к значению полученного потенциала 0.2 В)) в 0.5 М растворе H₂SO₄. Ускоренный стресс-тест проводили в диапазонах потенциалов 1.0 – 1.4 В, 1.0 – 1.5 В, а также 1.0 – 1.6 В при скорости развертки потенциала 100 мВ/с в течение 3000 циклов. Данные диапазоны были выбраны с целью имитации процесса запуска/остановки ПОМТЭ, во время которых происходит интенсификация деградационных

процессов в носителе, при этом главной задачей является отслеживание и сравнение скорости протекания коррозии, чтобы добиться более контролируемых и корректных результатов. Для оценки скорости деградации, а также деградационных потерь в процессе УСТ после каждого 300 цикла регистрировали промежуточные циклические вольтамперограммы (ЦВА) в диапазоне потенциалов от 0.0 до 1.2 В при скорости развертки потенциала 20 мВ/с. С их помощью определяли электрохимическую удельную поверхность носителей ($S_{ЭХ}$), которую рассчитывали путем интегрирования области под кривой ЦВА в диапазоне потенциалов от 0.15 до 0.25 В [6] по формуле (1):

$$S_{ЭХ} = \frac{Q_m}{Q_{уд}}, \quad (1)$$

где $S_{уд}$ – удельная площадь поверхности носителя, м²/г;

$Q_m = \frac{Q}{m}$, Q – заряд, соответствующий участку двойнослойной области ЦВА углеродного носителя, Кл;

m – масса нанесённого образца, г;

$$Q_{уд} = C_{уд} \times \Delta\phi,$$

где $C_{уд}$ – удельная емкость двойного слоя для соответствующего носителя, $C_{уд} = 5$ мкФ (Vulcan XC-72) [6];

$\Delta\phi$ – разность потенциалов границ выбранного участка двойнослойной области 0.15 – 0.25 В ($\Delta\phi = 0.1$ В).

Результаты и их обсуждение

На рисунке 1А приведены ЦВА, зарегистрированные до (0 цикл,) и после (3000 цикл, пунктирная линия) УСТ в различных условиях. В диапазоне потенциалов от 0.50 до 0.65 В на кривой ЦВА (0 цикл) наблюдаются пики, соответствующие возникновению фарадеевского тока за счет протекания окислительно-восстановительных реакций на поверхности углеродного носителя с образованием кислородсодержащих групп (карбоксильные, эфирные, фенольные, лактоновые [7]). При циклировании носителя методом УСТ в диапазоне потенциалов от 1.0 до 1.4 В по результатам определения электрохимической удельной поверхности ($S_{ЭХ}$) наблюдается ее постепенное снижение от значения 447 до 256 м²/г. Деградационные потери составили 43 %, образец не подвергся полному разрушению. В ходе УСТ в диапазоне потенциалов от 1.0 до 1.5 В по расчетам электрохимической удельной поверхности следует, что поверхность снижается в течение УСТ от 463 до 175 м²/г. Деградационные потери в рамках данного тестирования составляют 63 %, при этом можно однозначно утверждать о протекании деградационных процессов в носителе за счет повышения количества очагов коррозии в виде сорбированных кислородных приповерхностных групп.

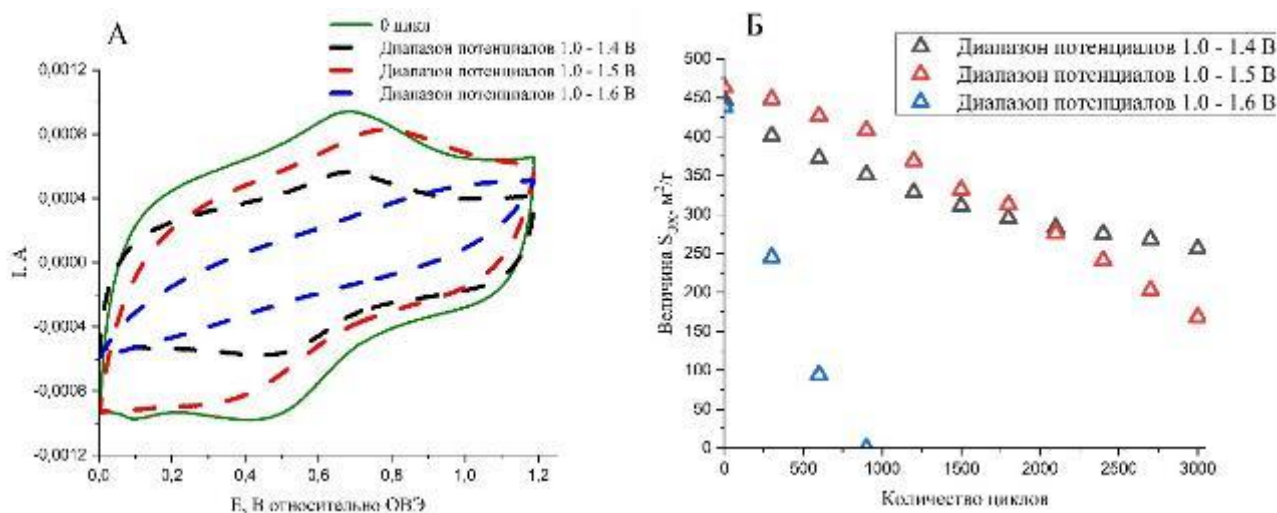


Рис. 1. А - ЦВА углеродной сажи до (0 цикл, зеленая кривая) и после (3000 цикл) УСТ и Б - кривые зависимости изменения величины электрохимической удельной поверхности носителя от количества циклов при циклировании в различных диапазонах потенциалов: от 1.0 до 1.4 В (черный), от 1.0 до 1.5 В (красный), от 1.0 до 1.6 В (синий).

При определении значений электрохимической удельной поверхности для данного образца, подвергнутого циклированию в области потенциалов от 1.0 до 1.6 В, удалось обнаружить, что уже на 1200 цикле значения $S_{\text{ЭХ}}$ равны нулю. Подобный результат свидетельствует о полном разрушении образца, так как окислительно-восстановительных пиков на графике нет, либо о его отделении от поверхности рабочего электрода. Из-за слишком интенсивных процессов деградации область ЦВА, используемая для определения электрохимической удельной поверхности, регистрируется в отрицательной области, что создает затруднения при расчете. Данный эффект связан с перезарядкой поверхности из положительных значений фарадеевской емкости в отрицательные из-за большого количества сорбированных кислородных групп (вклада сорбционной емкости) [6].

Таким образом, зависимость $S_{\text{ЭХ}}$ от номера цикла УСТ (рисунок 1Б, черные точки) для образца, исследуемого в диапазоне от 1.0 до 1.4 В, имеет плавный наклон и снижается в течение всего эксперимента, что позволяет добиться частичного разрушения углеродного носителя. Данный диапазон потенциалов не является достаточным для создания необходимых условий ускоренной коррозии, при этом затруднительно определить механизмы протекающих реакций. Для образца, исследуемого в диапазоне от 1.0 до 1.5 В (рисунок 1Б, красные точки), прослеживается также постепенное, но более интенсивное падение значений $S_{\text{ЭХ}}$, что позволяет качественно оценить влияние приповерхностных кислородных групп на деградационные процессы углеродного носителя, проследить за их скоростью и предположить механизм коррозии. В данном случае деградация образца протекает через образование промежуточных кислородсодержащих

приповерхностных карбоксильных и карбонильных групп, которые в дальнейшем подвергаются окислению. В то же время для образца, подвергнутого тестированию в диапазоне потенциалов от 1.0 до 1.6 В (рисунок 1Б, синие точки), высокая скорость протекания деградационных процессов в носителе не позволяет предположить механизмы их протекания, и обеспечить контролируемое разрушение.

Следует отметить, что проведение подобного сравнения возможно при условии идентичного исходного состояния поверхности всех образцов, подвергающихся циклированию методом УСТ в различных условиях, что характеризуется идентичной формой начальной кривой ЦВА и значением $S_{\text{ЭХ}}$. В начальный момент тестирования сорбционная емкость должна быть максимальной, после чего последует интенсификация деградации образца и снижение $S_{\text{ЭХ}}$ в процессе УСТ. Для исследованных в работе образцов максимальная сорбционная емкость составила 450 ± 15 м²/г (погрешность около 3%), что позволило провести качественный анализ полученных результатов. В случае различий в исходной форме ЦВА до проведения теста необходимо проводить обработку поверхности носителя до достижения максимального значения сорбционной емкости, пример которой представлен на рисунке 2, при этом наблюдается смещение пиков в область от 0.6 до 0.8 В, что свидетельствует о реакциях сорбции кислородных групп на поверхности образца.

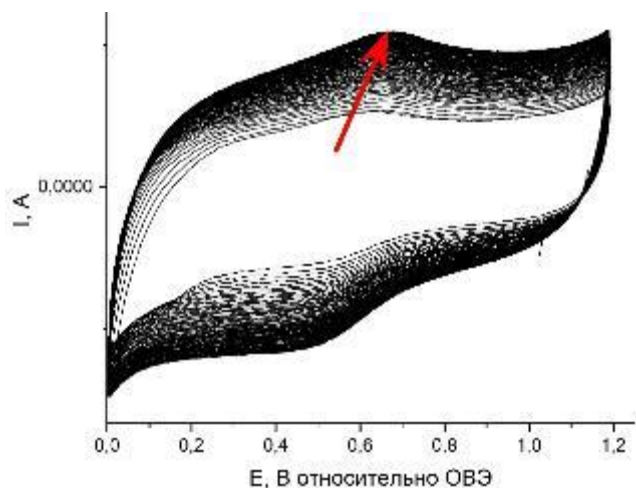


Рис. 2. ЦВА углеродной сажи при обработке поверхности образца для достижения максимальной емкости до проведения циклирования методом УСТ.

Заключение

Исходя из полученных результатов диапазон потенциалов от 1.0 до 1.4 В является недостаточным в виду малой скорости протекания деградиционных процессов, из-за чего невозможно предположить механизм протекания коррозии углеродного носителя. В диапазоне потенциалов от 1.0 до 1.6 В происходит интенсификация процессов деградации и образец подвергается быстрому неконтролируемому разрушению, предположить механизм коррозии также невозможно. Наиболее подходящим протоколом ускоренного стресс-тестирования для изучения деградиционной устойчивости углеродных носителей является интервал 1.0 – 1.5 В, в котором протекают процессы окисления носителя через образование промежуточных приповерхностных

кислородных групп, в частности, карбоксильной и карбонильной, которые в дальнейшем становятся очагами коррозии и приводят к дальнейшей деградации электрокатализатора.

Работа проведена в рамках выполнения государственного задания НИЦ «Курчатовский институт»

Список литературы

1. Spasov D. D. et al. Nanobiotechnology Reports // Nanostructured Pt²⁰/SiO₂/C electrocatalysts for water-balance stabilization in a proton exchange membrane fuel cell. - 2022. - Vol. 17. - P. 320–327.
2. Zasyapkina A. A. et al. Catalysts // Recent advances in the development of nanocarbon-based electrocatalytic/electrode materials for proton exchange membrane fuel cells: A Review. - 2024. - Vol. 14, № 5.
3. Meier J. C. et al. Beilstein Journal of Nanotechnology // Design criteria for stable Pt/C fuel cell catalysts. - 2014. - Vol. 5. - P. 44–67.
4. Mensharapov R. M. et al. Inorganics. MDPI // Screening of carbon-supported platinum electrocatalysts using frumkin adsorption isotherms. - 2023. - Vol. 11, № 3. - P. 103.
5. Bisello A. et al. Journal of The Electrochemical Society // Mitigated start-up of PEMFC in real automotive conditions: local experimental investigation and development of a new accelerated stress test protocol. - 2021. - № 168.
6. Khrushcheva E. I. et al. Uspekhi khimii // Electrochemical determination of surface area of metals. - 1978. - Vol. 47, № 5. - P. 416–424.
7. Antolini E. Applied Catalysis B: Environmental // Carbon supports for low-temperature fuel cell catalysts. - 2009. - Vol. 88, № 1–2. - P. 1–24.

УДК 543.55:615.22

Зубатова Д.А., Царькова Т.Г., Евсеев А.К., Горончаровская И.В., Шабанов А.К.

Электрохимические свойства перфузионных растворов

Зубатова Дарья Алексеевна, бакалавр 4-го года обучения факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20, e-mail: dzubatova564@gmail.com

Царькова Татьяна Григорьевна, к.х.н., профессор кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Евсеев Анатолий Константинович, д.х.н., ведущий научный сотрудник отделения общей реанимации, ГБУЗ «Научно-исследовательский институт скорой помощи им. Н.В. Склифосовского ДЗМ», 129090, Москва, Большая Сухаревская площадь, дом 3

Горончаровская Ирина Викторовна, к.х.н., старший научный сотрудник отделения общей реанимации, ГБУЗ «Научно-исследовательский институт скорой помощи им. Н.В. Склифосовского ДЗМ», 129090, Москва, Большая Сухаревская площадь, дом 3

Шабанов Аслан Курбанович, д.м.н., доц., ведущий научный сотрудник отделения общей реанимации, ГБУЗ «Научно-исследовательский институт скорой помощи им. Н.В. Склифосовского ДЗМ», 129090, Москва, Большая Сухаревская площадь, дом 3

Статья посвящена исследованию электрохимических свойств кардиоплегического раствора «Кустодиол», используемого для протекции органов для трансплантаций. Показано, что компоненты раствора обладают электрохимической активностью, при этом она изменяется до и после перфузии раствора через трансплантат. Комплексный электрохимический анализ перфузионных растворов (ПРЦ Pt электрода и вольтамперометрия) может служить в качестве дополнительного критерия состояния трансплантата.

Ключевые слова: вольтамперометрия, потенциал при разомкнутой цепи, перфузионный раствор

ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF PERFUSION SOLUTIONS

Zubatova D.A.¹, Tsarkova T.G.¹, Evseev A.K.², Goroncharovskaya I.V.², Shabanov A.K.²

¹D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

²N.V. Sklifosovsky Research Institute for Emergency Medicine, Moscow, Russia

The article is devoted to the study of electrochemical properties of the cardioplegic solution «Custodiol» used for organ preservation in transplant surgery. It was shown that the components of the solution are electrochemical active and this activity changes before and after perfusion of the solution through the graft. Complex electrochemical analysis of perfusates (OCP of Pt electrode and cyclic voltammetry) can serve as an additional criterion for the condition of the graft.

Keywords: voltammetry, open circuit potential, perfusion solution

Введение

В Российской Федерации ежегодно растет количество операций трансплантации солидных органов. К концу 2023 года было проведено более 3000 трансплантаций, из которых 87% приходилось на трансплантации почки и печени [1]. Основной проблемой, приводящей к возникновению осложнений у реципиента, является дисфункция трансплантата, обусловленная ишемически-реперфузионным повреждением. Данное повреждение вызвано с одной стороны, внезапным прекращением кровотока и недостатком кислорода (ишемия), что, в свою очередь, является причиной накопления продуктов метаболизма, ацидоза, дисфункции митохондрий, окислительного стресса и воспалительной реакции, а с другой – последующим восстановлением кровотока (реперфузия), вызывающего вторичное повреждение клеток вследствие сохранения дефицита АТФ и гипероксии, стимулирующей генерацию активных форм кислорода [2].

Для сохранения органа и минимизации эффектов повреждения используют консервирующие растворы

– перфузаты. Одним из наиболее часто используемых растворов для консервирования трансплантатов является кардиоплегический раствор «Кустодиол» (Custodiol®). Компонентами, входящими в его состав, являются L-гистидин (буферная система, корректирующая влияние ацидоза), маннитол (обеспечивает осмотический барьер), аминокислоты L-триптофан и α-кетоглутаровая кислота (помогают стабилизировать клеточные мембраны и могут быть субстратом для анаэробного метаболизма; обладают антиоксидантными свойствами), а также хлориды натрия, калия, магния и кальция [3].

Поскольку активные формы кислорода играют одну из ключевых ролей в развитии ишемически-реперфузионного повреждения клеток трансплантата [2], то определение окислительно-восстановительных свойств перфузионных растворов является актуальной задачей, так как с помощью него можно косвенно оценить выраженность окислительных процессов протекающих в органе. Изменение окислительно-восстановительного баланса консервирующего раствора после его перфузии через трансплантат может быть обусловлено как

расходом компонентов раствора, так и появлением в нем продуктов клеточного метаболизма из органа.

Электрохимические методы анализа, такие как, например, потенциометрия и вольтамперометрия уже зарекомендовали себя при оценке состояния пациентов в раннем посттрансплантационном периоде [4, 5]. Кроме того, известны немногочисленные исследования, посвященные измерению редокс потенциала некоторых перфузионных растворов [6], однако в литературе отсутствуют данные по электрохимическому анализу кардиоплегических растворов. Таким образом, исследование применимости электрохимических методов анализа для исследования перфузионных растворов остается актуальным.

Целью данной работы является исследование электрохимических свойств перфузионного раствора «Кустодиол».

Методика исследования

В качестве объекта исследования выступал раствор «Кустодиол» (Dr. F. Köhler Chemie GmbH, Германия) до и после перфузии через печеночный трансплантат. Электрохимический анализ перфузионного раствора включал в себя измерение потенциала при разомкнутой цепи (ПРЦ) Pt электрода и циклическую вольтамперометрию в растворе [7]. Электрохимические измерения проводили с помощью потенциостата IPC-Pro L (ЗАО «Кронас», Россия). В качестве электрода сравнения использовали хлоридсеребряный электрод (нас.), для вольтамперометрического анализа использовали вспомогательный электрод – сетку из платинированного титана. Объем исследуемых образцов составлял 1 мл.

Результаты

Поляризационные измерения в исходном растворе «Кустодиол» (Рис. 1, сплошная кривая) показали, что в анодной области потенциалов присутствует пик окисления при потенциале около +900 мВ, что, вероятно отвечает процессу окисления L-триптофана [8].

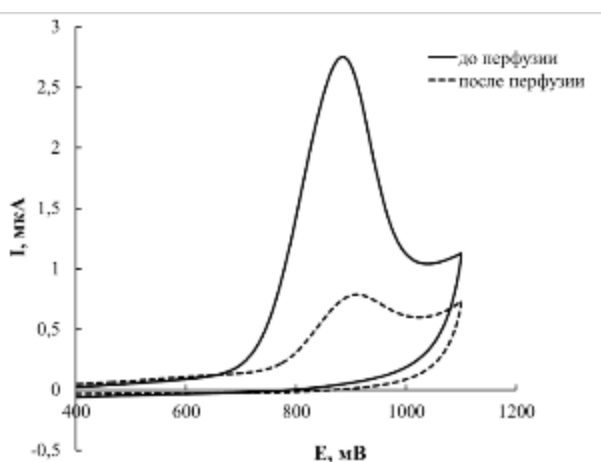


Рис. 1 Вольтамперограммы платинового электрода в растворе «Кустодиол» до и после перфузии.

В растворе после перфузии (Рис. 1, пунктирная линия) можно заметить значительное снижение пика окисления, что может быть связано с расходом L-триптофана на взаимодействие с активными формами кислорода. Антиоксидантная емкость раствора, выраженная в количестве электричества, затраченного на окисление его компонентов, до перфузии составляла 45,2 мкКл, а после – 16,5 мкКл.

При исследовании общего баланса про- и антиоксидантов было отмечено, что величина ПРЦ Pt электрода после перфузии снижается со 158,5 мВ до -6,6 мВ (Рис. 2). При этом форма кривой зависимости потенциала от времени и величина ПРЦ в растворе после перфузии схожи с результатами, полученными в сыворотке крови пациентов в раннем посттрансплантационном периоде [4]. Данное наблюдение может быть связано с тем, что раствор после перфузии представляет собой смесь с остатками компонентов крови, продуктами клеточного метаболизма и др. Однако это требует более детального исследования.

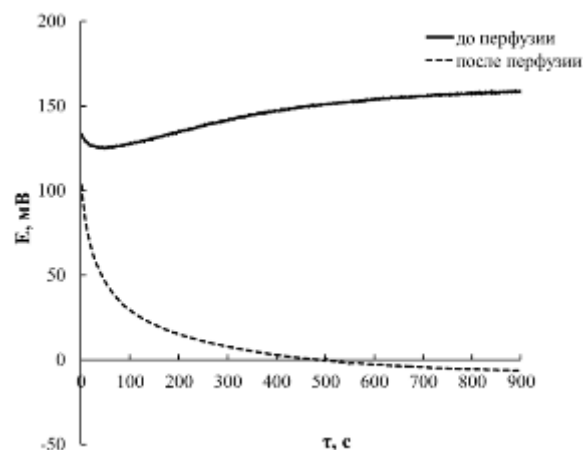


Рис. 2 ПРЦ Pt электрода в растворе «Кустодиол» до и после перфузии.

Заключение

Электрохимические измерения показали, что окислительно-восстановительные свойства раствора «Кустодиол» меняются до и после проведения перфузии раствора через трансплантат. С одной стороны происходит снижение содержания в растворе L-триптофана, которое можно наблюдать по снижению электрохимического отклика на вольтамперных кривых, а с другой - происходит смещение величин ПРЦ Pt электрода в область более отрицательных потенциалов. Выявление причин такого изменения окислительно-восстановительного баланса среды требует более детального исследования, однако в целом, можно заключить, что совместное использование методов потенциометрии и вольтамперометрии является перспективным для разработки дополнительных критериев оценки состояния трансплантата, поскольку эти методы показали хорошую чувствительность к изменению состава консервирующего раствора.

Список литературы

1. Сушков А.И. Трансплантация в России: 2023 год // RusTransplant: сайт. URL: <https://rustransplant.com/transplantacziya-organov-v-rossii-2023-god/>. Дата публикации: 11.01.2024.
2. Сохарев А.С., Краснов К.А., Будаев А.В., Краснов О.А., Плотникова Е.Ю. Ишемическое реперфузионное повреждение гепатоцитов при консервации печеночного трансплантата // Экспериментальная и клиническая гастроэнтерология. – 2015. – Т. 115. - №3. – С. 66-73;
3. Guibert E.E., Petrenko A.Y., Balaban C.L., Somov A.Y., Rodriguez J.V., Fuller B.J. Organ preservation: current concepts and new strategies for the next decade // Transfusion Medicine and Hemotherapy. – 2011. – V. 38. – N. 2. – P. 125-142;
4. Goldin Michael M., Khubutiya M.Sh., Evseev A.K., Goldin M.M., Pinchuk A.V., Pervakova E.I., Tarabrin Y.A., Hall P.J. Noninvasive diagnosis of dysfunctions in patients after organ transplantation by monitoring the redox potential of blood serum // Transplantation. – 2015. – V. 99. – P. 1288-1292;
5. Евсеев А.К., Первакова Э.И., Горончаровская И.В., Тарабрин Е.А., Хубутия М.Ш., Гольдин М.М. Диагностические возможности мониторинга потенциала при разомкнутой цепи платинового электрода в плазме крови пациентов с трансплантированными легкими // Трансплантология. – 2019. – Т.11. - № 2. – С. 128-140;
6. Bar-Or R., Rael L.T., Curtis C.G., Mains C.W., Slone D.S., Bar-Or D. Raman spectral signatures of human liver perfusates correlate with oxidation reduction potential // Molecular Medicine Reports. – 2009. – V. 2. – P. 175-180;
7. Goroncharovskaya I.V., Evseev A.K., Shabanov A.K., Denisenko O., Kuzovlev A.N., Klychnikova E.V., Tazina E.V., Petrikov S.S. Electrochemical methods for assessment of polytrauma outcomes // Electroanalysis. – 2021. – V. 33. – P. 550-557;
8. Keech P.G., Chartrand M.M.G., Bunce N.J. Oxidation of simple indoles at a platinum anode // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2002. – V. 534. – P. 75-78.

УДК 621.357.7

Калинкина А.А., Красникова А.П., Васильев А.С., Зосимов С.Э., Ваграмян Т.А.

Влияние продолжительности электролиза на термомеханическую устойчивость медных покрытий сквозных отверстий малого диаметра

Калинкина Анна Анатольевна – к.х.н., доцент кафедры ИМиЗК, aakalinkina@mail.ru;

Красникова Алёна Петровна – студент;

Васильев Алексей Сергеевич – аспирант;

Зосимов Семён Эрикович, студент;

Ваграмян Тигран Ашотович – д.т.н., профессор, заведующий кафедрой ИМиЗК

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В статье рассмотрено влияние продолжительности электролиза на устойчивость гальванических медных покрытий к механическим нагрузкам, возникающим в условиях перепада температур в процессах пайки электронных устройств при использовании в качестве подложки фольгированного стеклотекстолита со сквозными отверстиями малого диаметра. Равномерность распределения внутри отверстий и с наружной поверхности образцов достигается электроосаждением меди в высокочастотном реверсном режиме и использованием выравнивающих и блескообразующих агентов в составе комплексной добавки. Показано, что по мере выработки добавки повышается шероховатость поверхности, и ухудшаются пластические свойства гальванической меди при сохранении равномерности медных покрытий в сквозных отверстиях. Ухудшение пластических свойств зафиксировано по появлению микротрещин в медных покрытиях внутри отверстий после испытаний по методу термоудара.

Ключевые слова: гальваническое меднение, сквозные отверстия, реверс тока, пластичность, шероховатость.

The effect of the duration of electrolysis on the thermomechanical stability of copper coatings of through holes of small diameter

A.A. Kalinkina, A.P. Krasnikova, A.S. Vasiliev, S.E. Zosimov, T.A. Vagramyan

¹D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The article discusses about the effect of the duration of electrolysis on the resistance of galvanic copper coatings to mechanical loads arising under conditions of temperature differences in the soldering processes of electronic devices when using foiled fiberglass with through holes of small diameter as a substrate. Uniformity of distribution inside the holes and from the outer surface of the samples is achieved by electrodeposition of copper in a high-frequency reverse mode and the use of leveling and gloss-forming agents as part of a complex additive. It is shown that as the gloss-forming component of the additive is consumed, the surface roughness increases and the plastic properties of galvanic copper deteriorate while maintaining the uniformity of copper coatings in through holes. The decreasing of plastic properties was recorded by the appearance of cracks in the copper coatings inside the holes after testing using the thermal shock method.

Keywords: galvanic copper plating, through holes, current reversal, plasticity, roughness.

Введение

Электроосаждение пластичных равномерных медных покрытий в сквозных отверстиях малого диаметра актуально с точки зрения формирования межслоевых электрических контактов, устойчивых к термомеханическим нагрузкам, возникающим по причине размерной нестабильности диэлектрического основания платы в циклах нагрев-охлаждение при пайке и при дальнейшей эксплуатации [1,2]. Равномерность распределения покрытий можно улучшить с помощью использования специальных добавок и реверса тока [3-5]. Реверсирование тока в процессе электроосаждения может положительным образом сказываться на пластичности получаемых покрытий [4,5], в том числе способствовать снижению количества включений ингибирующих добавок в покрытия [4].

Электроосаждение меди проводили из сульфатного электролита с комплексной добавкой на основе полиалкиленгликолей и органических

серосодержащих соединений в режиме реверса с прямоугольными импульсами тока. Соотношение катодной и анодной плотностей тока соответственно составляло $i_k:i_a=2:6$ А/дм², продолжительности катодного и анодного импульсов – $t_k:t_a=20$ мс:1 мс. Для оценки пластичности медных покрытий, и, соответственно, устойчивости к механическим нагрузкам, возникающим при расширении диэлектрика FR-4 в направлении сквозных отверстий при резком нагреве до 270 °С в процессах пайки электронных компонентов, проводили испытания методом термоудара в расплавленном припое ПОС-61 по ГОСТ ИЕК 61189-3-2013. По микрофотографиям поперечных шлифов оценивали толщину слоя меди и наличие трещин, разрывов и иных дефектов после испытаний термомеханической устойчивости. Перед электроосаждением на поверхность образцов из фольгированного диэлектрика FR-4 толщиной 1,56 мм со сквозными отверстиями диаметра 0,2; 0,4; 0,8 и 1,0 мм химическим способом наносили слой меди толщиной ~1-2 мкм. Перемешивание раствора

осуществляли за счет качания катодной штанги в горизонтальном направлении с частотой 30 мин⁻¹ и амплитудой 2,5 см.

Для того, чтобы оценить влияние продолжительности электролиза на термомеханическую устойчивость медных покрытий, была получена серия образцов медных покрытий толщиной ~30-35 мкм на пластинах из фольгированного FR-4 со сквозными отверстиями. Также проводили электроосаждение меди на пластинах нефольгированного FR-4 без отверстий с предварительно нанесенным слоем химической меди ~1-2 мкм; эти образцы использовали для измерения шероховатости и рентгеновского дифрактометрического анализа.

В результате экспериментальных исследований установлено, что параметры шероховатости возрастают по мере увеличения продолжительности электроосаждения. Так, величины R_a и R_z для образца №5, соответствующего прохождению 1,15 А·ч, практически в 2 раза превышают эти показатели для образца № 1 (0,23 А·ч) (таб. 1). Причём заметное скачкообразное увеличение шероховатости поверхности наблюдается уже для образца № 2, далее параметры R_a и R_z изменяются уже незначительно.

По микрофотографиям медных покрытий видно, что микрорельеф поверхности меняется в зависимости от увеличения прошедшего через электролит количества электричества Q (рис. 1), становится менее сглаженным, возрастает высота неровностей, появляются дендриты.

Возрастание шероховатости микрорельефа поверхности сопровождается заметными изменениями в структуре металла. По данным рентгеновской дифрактометрии, существенно изменяется кристаллографическая ориентация электроосажденной меди (рис. 2). Образец №1 характеризуется выраженной текстурой куба с преобладанием кристаллографического направления [220] и практически полным подавлением других направлений кристаллизации (рис. 1а). В то же время у образца № 5 очевидно появление характерных для меди чётких отражений атомных плоскостей [111] (рис. 2б). Следует отметить, что кристаллографическое направление [111] начинает проявляться уже у образца № 2, соответствующего пропусканию всего лишь 0,46 А·ч. Проявление дендритной структуры, начиная с образца № 2, коррелирует с увеличением шероховатости поверхности медных покрытий.

Таблица 1. Параметры шероховатости по ГОСТ Р ИСО 4287–2014

Образец Свойства	1	2	3	4	5
t, ч	2	4	6	8	10
Q, А·ч	0,23	0,46	0,69	0,92	1,15
R_a , мкм	0,4	0,6	0,6	0,6	0,7
R_z , мкм	2,7	4,7	5,1	5,8	5,9

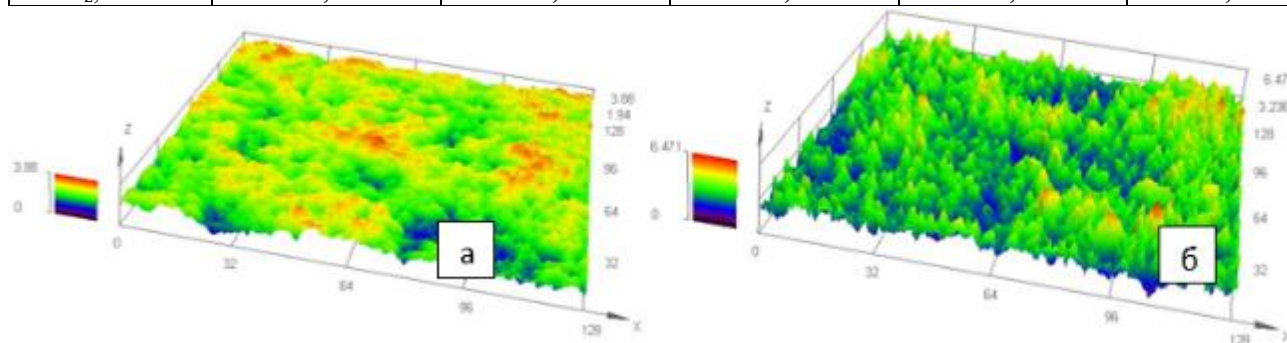


Рис.1. Объёмные изображения медных покрытий, после пропускания 0,23А·ч (а) и 1,25А·ч (б), полученные по микрофотографиям (128x128 мкм).

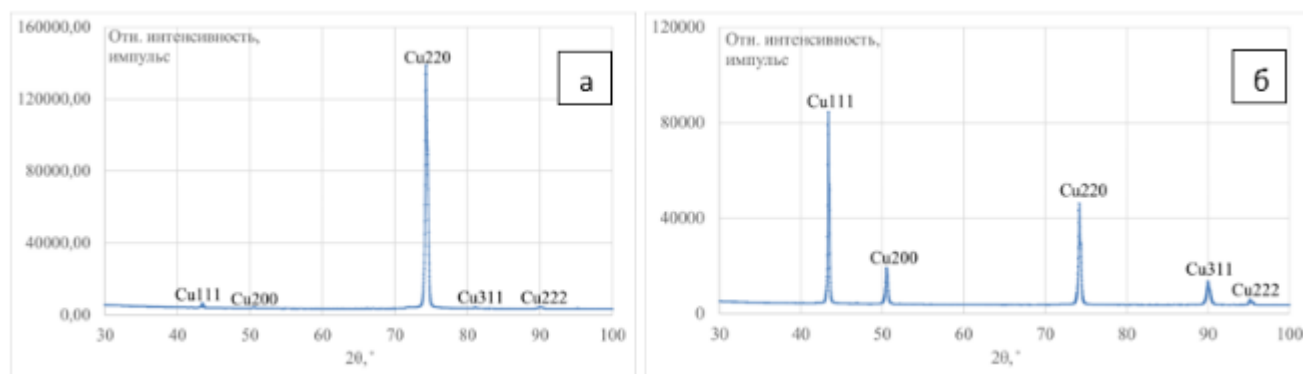


Рис.2. Дифрактограммы медных покрытий после пропускания 0,23 А·ч (а) и 1,15 А·ч (б).

Возрастание общей продолжительности электроосаждения от 2 до 10 ч, что соответствует увеличению количества электричества от 0,23 до 1,15 А·ч, не оказывает отрицательного воздействия на микро- и макрорассеивающую способность меди. Внутри сквозных отверстий и с наружной поверхности образца получаются равномерные по толщине медные покрытия. При увеличении времени электролиза существенно изменяется пластичность меди. Так, из свежеприготовленного электролита получаются пластичные покрытия, даже без проведения стадии низкого отжига выдерживающие термоудар в расплавленном припое. В отверстиях всех диаметров образца №1 отсутствуют заметные дефекты, отслоения трещины, разрывы. Практически не изменяется при пластической деформации в результате термоудара средний размер зерна ~1 мкм, определенный методом секущих в соответствии с ГОСТ 21073.3-75 по микрофотографиям медных

покрытий после химического травления поперечных шлифов. Учитывая существенное увеличение шероховатости покрытия для образца № 5 по сравнению с образцом № 1, вероятно, связанное с расходом блескообразующего компонента добавки, перед операцией термоудара провели отжиг для снижения внутренних напряжений при 120 °С в течение 2 ч. После термоудара в некоторых отверстиях обнаружены микротрещины, развивающиеся со внешней стороны покрытия и заполненные припоем (рис. 3), приводящие к локальному уменьшению толщины покрытия менее допустимого значения 20 мкм, рекомендуемого в [1]. Выявленные дефекты могут в дальнейшем снижать срок службы межслоевых контактов, поскольку существует опасность усталостного разрушения медных покрытий при перепайке контактов и перепадах температур в процессе эксплуатации электронных устройств.

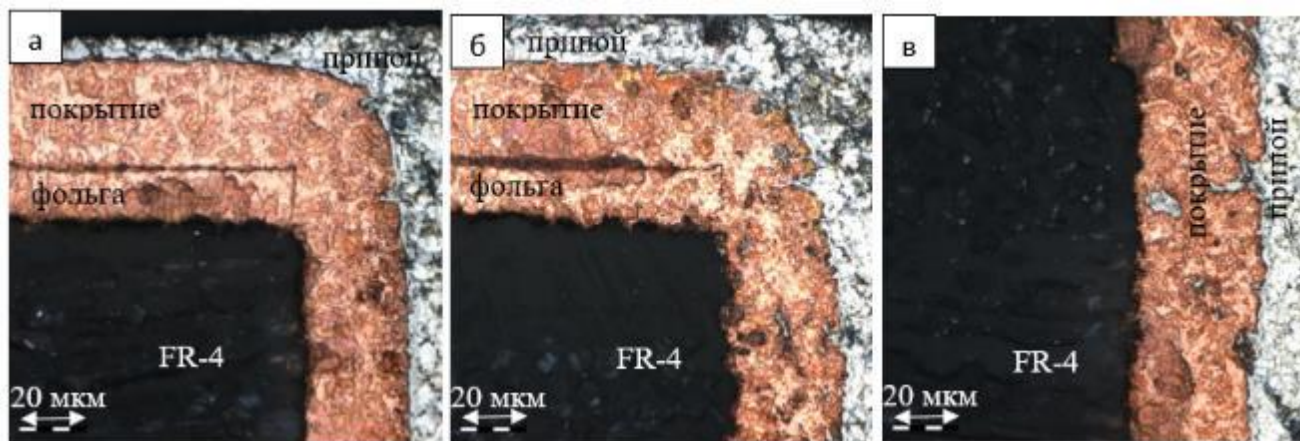


Рис.3. Микрофотографии поперечного шлифа с медным покрытием в сквозных отверстиях после термоудара в расплавленном припое ПОС-61 при температуре 270 °С. Диаметр отверстий:

а – 0,4 мм, б – 0,8 мм, в – 1 мм.

Заключение

Установлено, что по мере увеличения продолжительности реверсного электролиза при эксплуатации сернокислого электролита меднения с комплексной добавкой возрастает шероховатость поверхности медных покрытий. Увеличение шероховатости может быть связано с расходом блескообразующего компонента добавки, что подтверждается активизацией роста кристаллов в кристаллографическом направлении [111]. По мере выработки электролита по блескообразующему компоненту снижается пластичность меди, в результате появляются дефекты после термоудара. При дальнейшей эксплуатации таких покрытий в качестве межслоевых контактов возможно усталостное разрушение при перепадах температур, и это в перспективе может ухудшать надёжность работы электронных устройств.

Список литературы

1. Медведев, А.М. Исследование термостойкости соединений металл-композит в многослойных

печатных платах // Конструкции из композиционных материалов. 2013. № 4, p. 45-48.

2. Rudajevová, A.; Dušek, K. Influence of manufacturing mechanical and thermal histories on dimensional stabilities of FR4 laminate and FR4/Cu-plated holes // Materials. 2018. №11, p. 1-12.

3. Кругликов, С.С.; Коварский, Н.Я. Выравнивание микронеровностей при электроосаждении металлов, сер.: Итоги науки и техники. Электрохимия. Москва. ВИНТИ. 1975. 10, с. 106-189.

4. Chandrasekar, M.S.; Pushpavanam, M. Pulse and pulse reverse plating – Conceptual, advantages and applications // Electrochimica Acta. 2008. 53. №8, p. 3313-3322.

5. Kosarev, A.A.; Kalinkina, A.A., S.S. Kruglikov, T.A. Vagramyan, V.E. Kasatkin, Effect of macro- and microthrowing power of the electrolyte on the uniformity of distribution of electroplated copper in through-holes for PCB, Journal of Solid State Electrochemistry, 2021, 25, № 5, 1491-1501.

УДК 66.081.32

Лавкова А.В., Гайдукова А.М.

Электрохимическая обработка углеродного сорбента для повышения эффективности водоочистки от органических примесей

Лавкова Ангелина Валерьевна – магистр 1-го года обучения кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов; lina.lavkova@mail.ru.

Гайдукова Анастасия Михайловна – кандидат технических наук, доцент кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В работе приведены исследования по изучению воздействия электрохимической обработки углеродного сорбента «MeKC» на его способность эффективно извлекать органические компоненты из модельных растворов сточных вод, подобраны параметры обработки (продолжительность процесса, плотность тока, дополнительное воздействие). Эксперимент проводился в растворе NaCl при различных значениях плотности тока, времени обработки, а также с применением ультразвука.

Ключевые слова: электрохимическая обработка, анодная поляризация, активированный уголь, сорбционная очистка, извлечение органических веществ

Electrochemical treatment of carbon sorbent to improve the efficiency of water purification from organic compounds

Lavkova A.V.¹, Gaidukova A.M.¹

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation.

This work presents studies on the effects of electrochemical treatment of carbon sorbent "MEX" on its ability to effectively extract organic components from model wastewater solutions, selected processing parameters (duration of the process, current density, additional influence). The experiment was carried out in NaCl solution at various values of current density, processing time, as well as using ultrasound.

Keywords: electrochemical treatment, anodic polarization, activated carbon, sorption purification, extraction of organic substances

Введение

Очистка сточных вод производств – важная задача для современных предприятий, которые стремятся минимизировать негативное воздействие на окружающую среду. Состав сточных вод варьируется в зависимости от технологических процессов, проводимых на производстве, и нередко может включать в себя органические загрязнители, опасные как для человека, так и для окружающей среды [1].

На сегодняшний день существует большое разнообразие методов очистки сточных вод от органических загрязнителей [2]. Одним из самых эффективных выступает метод сорбционной очистки с помощью угольных сорбентов. Среди его преимуществ можно выделить простоту применения, высокую степень очистки, экономичность и наименьший сопутствующий вред для окружающей среды в силу отсутствия необходимости использования дополнительных реагентов [3, 4].

Угольные сорбенты используются в очистке промышленных стоков благодаря широкому диапазону размеров пор и наличию поверхностных функциональных групп, что делает метод универсальным в применении к извлечению различных загрязнителей [5]. Механизмы адсорбции молекул органических веществ отличаются сложностью и зачастую совмещают как адсорбцию в микропорах, так и специфическую адсорбцию на активных центрах [6]. В зависимости от типа молекулы органического вещества на эффективность

его извлечения может влиять преимущественное наличие кислотных либо основных функциональных центров. Увеличение количества необходимых функциональных групп может повысить сорбционную способность используемого угля. Для этого применяются различные методы обработки угольных сорбентов: химические, термические, физико-химические [7]. В частности, одним из наиболее безопасных и эффективных методов считается электрохимическая обработка угольных сорбентов [8, 9]. Метод не требует поддержания высоких температур и давлений, а также использования концентрированных высокотоксичных реагентов.

В данной работе исследовано воздействие электрохимической обработки в различных условиях на угольный сорбент марки «MeKC» и его способность эффективно извлекать из сточных вод органические компоненты, на примере препарата ОС-20, который используется не только в лакокрасочной и текстильной промышленности, но и применяется как добавка в электролиты для улучшения внешнего вида гальванических покрытий.

Экспериментальная часть

Для проведения исследования был выбран угольный сорбент «MeKC», изготовленный на основе косточкового сырья, модифицированного полимеризующими добавками. Суммарный объем пор необработанного сорбента составляет 0,87 см³/г, объем микропор – 0,62 см³/г. Электрохимическую

обработку сорбента проводили в 5% растворе NaCl. Для обработки угольную суспензию помещали в ячейку с разделенным катодным и анодным пространством в католит либо анолит, в соответствии с накладываемой поляризацией. Материал электродов – графитовая пластина. Модификацию проводили при постоянном токе плотностью 0,5 – 1,5 А/г в течение 10 – 20 минут. После обработки уголь тщательно промывали дистиллированной водой до достижения нейтрального pH и направляли на сорбцию. Препарат ОС-20 представляет собой смесь полиоксиэтиленгликолевых эфиров первичных высших жирных спиртов фракции C16 – C18.

Сорбция проводилась в статическом режиме при соотношении Т:Ж = 1:200 в модельном растворе, содержащем 200 мг/л ОС-20. Концентрацию ОС-20 определяли методом химического потребления кислорода согласно ГОСТ 31859-2012 [10].

Степень извлечения ОС-20 из модельного раствора определяли по формуле (1):

$$\alpha = \frac{C_0 - C_{\text{кон}}}{C_0} \cdot 100\% \quad (1)$$

где C_0 – исходная концентрация вещества в растворе, мг/л; $C_{\text{кон}}$ – остаточная концентрация, мг/л.

Таблица 1. Влияние параметров электрохимической анодной обработки сорбента «МеКС» на эффективность сорбционного извлечения ОС-20 из модельного раствора

№ опыта	Продолжительность обработки τ , мин	Плотность тока i , А/г	Степень извлечения α , %
Немодифицированный сорбент «МеКС»			7,2
1	15	0,5	10,5
2	15	1,0	20,4
3	20	1,0	21,4
4	10	1,0	22,8
5	15	1,5	39,9

Условия эксперимента: $\tau_{\text{сорбции}} = 5$ мин, C_0 (ОС-20) = 200 мг/л

Из полученных данных видно, что при увеличении плотности тока до 1,5 А/г степень извлечения ОС-20 из модельного раствора после 5 минут сорбции возрастает примерно в 5,5 раз. При этом, изменение продолжительности обработки не влияет на эффективность сорбции.

В качестве дополнительного исследования был проведен эксперимент на влияние воздействия ультразвука на степень обработки сорбента и, как следствие, на эффективность очистки модельного раствора. Электрохимическая обработка проводилась при плотности тока 1,0 А/г в течение 15 мин.

Из полученных данных видно (рис. 1), что сочетание электрохимической и ультразвуковой обработки позволяет существенно повысить эффективность последующей сорбционной очистки. Значение степени извлечения ОС-20 в процессе сорбции возрастает после наложения катодной поляризации с ультразвуком с 1,3% до 10,8%, а для анодной – с 20,4% до 43%. Из литературных данных известно, что ультразвуковая активация позволяет изменять структуру пор, размеры и форму частиц

В ходе проведения эксперимента были получены данные, указывающие, что наилучшее влияние на повышение сорбционной способности угля «МеКС» оказывает анодная обработка при плотности тока 1,0 А/г в течение 15 мин. В течение первых 5 минут сорбции необработанный сорбент способен извлечь из модельного раствора 7,2% ОС-20, в то время как после катодной обработки значение степени извлечения снижается практически до нуля, а после анодной – увеличивается до 20,4%. Увеличение сорбционной емкости аноднополяризованных углей может быть связано с наработкой при анодной поляризации групп кислотного характера, образующих с органическим веществом прочные соединения.

Дальнейшие исследования проводили, исходя из явных преимуществ анодной обработки. Поскольку оптимальные условия электрохимической обработки были получены ранее для угольного сорбента другой марки [11], для сорбента «МеКС» были проведены аналогичные испытания для подбора наиболее подходящих параметров (Таблица 1) исходя из его сорбционной способности.

сорбента, а также влияет на сорбционную активность угля.

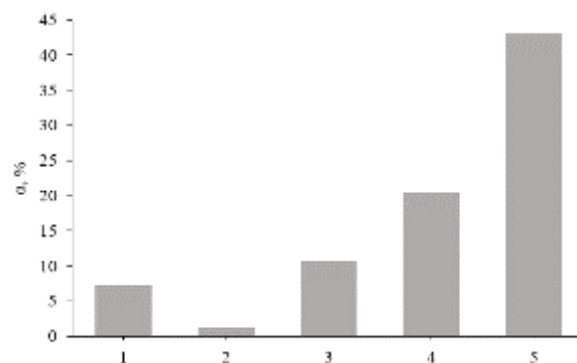


Рис. 1. Сравнение эффективности извлечения ОС-20 на не модифицированном сорбенте (1), после катодной обработки (2), после катодной обработки с ультразвуком (3), после анодной обработки (4), после анодной обработки с ультразвуком (5)

Можно предположить, что обработка угля ультразвуком способствует дополнительному обогащению его структуры и поверхности

различными кислородсодержащими функциональными группами, что повышает эффективность сорбции исследуемого органического вещества. Смесь эфиров первичных высших жирных спиртов, входящих в состав извлекаемого вещества, придает ОС-20 неионогенные свойства. Кроме того, строение молекул подразумевает большое количество атомов кислорода с неподеленными электронными парами, что может объяснять повышение сорбционной способности сорбента «МеКС» именно после анодной обработки.

Заключение

В ходе проведенных исследований было установлено, что сорбционная способность гранулированного углеродного сорбента марки «МеКС» по отношению к поверхностно-активному веществу ОС-20 существенно повышается после проведения электрохимической обработки, в частности, под действием наложения анодной поляризации. Росту степени извлечения органического вещества также способствуют увеличение плотности тока электрохимической обработки до 1,5 А/г и сочетание ультразвукового воздействия, при этом степень сорбционной очистки возрастает с 7 % (исходный уголь) до 43 % (аноднополяризуемый уголь при воздействии ультразвука).

Увеличение сорбционной емкости обработанных углей может быть связано с наработкой кислотных функциональных групп, количество которых растет с применением ультразвуковой обработки, и которые образуют с органическим веществом прочные соединения, дополнительно реализуя механизм специфической адсорбции.

Список литературы

1. Karri, R.R., Ravindran, G., Dehghani, M.H. Wastewater—Sources, Toxicity, and Their Consequences to Human Health. *Soft Computing Techniques in Solid Waste and Wastewater Management*. – 2021. – P. 3-33.
2. Стоянова А.Д. Физико-химические основы технологии обезвреживания жидких техногенных отходов: учеб. пособие / А. Д. Стоянова, Т. В. Конькова. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2022. – 296 с.
3. Výtisk, J., Čespiva, J., Jadlovec, M. et al. Life cycle assessment applied on alternative production of carbon-

based sorbents – A comparative study. *Sustainable Materials and Technologies*. – 2023. – V. 35.

4. Kumar, N., Pandey, A., Sharma, Y.C. et al. A review on sustainable mesoporous activated carbon as adsorbent for efficient removal of hazardous dyes from industrial wastewater. *Journal of Water Process Engineering*. – 2023. – V. 54.

5. Ajiboye, T.O., Oyewo, O.A., Onwudiwe, D.C. Simultaneous removal of organics and heavy metals from industrial wastewater: A review. *Chemosphere*. – 2021. – V. 262.

6. Wasilewska M, Derylo-Marczewska A, Marczewski A.W. Comprehensive Studies of Adsorption Equilibrium and Kinetics for Selected Aromatic Organic Compounds on Activated Carbon. *Molecules*. – 2024. – V. 29. – № 9.

7. Дворянkin Д.Ю. Влияние методов модификации на состав функциональных групп углеродных сорбентов. // «Эффективный ответ на современные вызовы с учетом взаимодействия человека и природы...»: материалы XIV Международной научно-технической конференции / Д.Ю. Дворянkin, М.С. Сафонова., И.Г. Первова, И.А. Клепалова. – Екатеринбург, 2023. – С. 475–481.

8. Гольдин, М.М. Электрохимическое модифицирование промышленного активированного угля АГ-3 для получения гемосорбента и разработка методов оценки его эффективности : дис. ... канд. хим. наук : 05.17.03 / Гольдин Михаил Маркович ; науч. рук. В. А. Колесников ; РХТУ им. Д. И. Менделеева. – Москва, 2011. – 154 с.

9. Berenguer, R., Marco-Lozar, J. P., Quijada, C., et al. Effect of electrochemical treatments on the surface chemistry of activated carbon. *Carbon*. – 2009. – V. 47. – № 4. – P. 1018-1027.

10. ГОСТ 31859 – 2012. Вода. Метод определения химического потребления кислорода : межгосударственный стандарт : дата введения 2014-01-01 / Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации (МГС). – Изд. официальное. – Москва : Стандартинформ, 2018. 8 с.

11. Похвалитова А.А., Гайдукова А.М., Стоянова А.Д. Электрохимическая обработка сорбента для повышения эффективности сорбционной очистки сточных вод. *Успехи в химии и химической технологии*. – 2022. – Т.36. - №4. – С. 100 - 112

УДК

Римский К.В., Исаев М.К., Колесников А.В.

Влияние заморозки на ёмкость литий-ионного аккумулятора NMC-типаРимский Климентий Витальевич - магистр; KlimentiyRim@yandex.ru;

Исаев Максим Константинович - заведующий лабораторией ТНВ и ЭП;

Колесников Артём Владимирович - к.т.н., и.о. зав.каф. ТНВ и ЭП;

ФГБОУ ВО "Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева", Россия Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Область применения литий-ионных аккумуляторов сильно ограничена низкотемпературными условиями. При этом работы по испытанию высоковольтных аккумуляторов NMC-типа при низких температурах редко встречаются в литературе. В связи с этим представляет интерес изучение влияния низких температур на характеристики NMC-аккумуляторов. В статье рассматривается изменение ёмкости литий-ионного аккумулятора с NMC-катодом в зависимости от числа циклов заморозки. В работе продемонстрировано, что NMC-катод сохраняет свою структуру после пяти циклов заморозки и может использоваться для изготовления низкотемпературных аккумуляторов в паре с морозоустойчивым анодом.

Ключевые слова: электрохимия, литий-ионные аккумуляторы, низкотемпературные литий-ионные аккумуляторы

The effect of freezing on the capacity of an NMC-type lithium-ion batteryRimskiy K.V.¹, Isaev M.K.¹, Kolesnikov A.V.¹¹D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The scope of application of lithium-ion batteries is severely limited by low-temperature conditions. At the same time, work on testing high-voltage NMC-type batteries at low temperatures is rarely found in the literature. In this regard, it is of interest to study the effect of low temperatures on the characteristics of NIMH batteries. The article discusses the change in the capacity of a lithium-ion battery with an NMC cathode depending on the number of freezing cycles. The work demonstrates that the NMC cathode retains its structure after five freezing cycles and can be used to manufacture low-temperature batteries paired with a frost-resistant anode.

Keywords: electrochemistry, lithium-ion batteries, low-temperature lithium-ion batteries

Введение

Литий-ионные аккумуляторы имеют широкую область применения. Они повсеместно используются в портативной электронике, автомобилестроении и космической технике. В последние годы область применения расширилась до электромобилей, хранения данных и запасаения солнечной энергии [1]. Однако в настоящее время область применения сильно ограничена низкотемпературными условиями. У современных коммерческих аккумуляторов наблюдается заметное снижение ёмкости при температуре ниже 0°C, и они редко рекомендуются для использования при температуре ниже -20°C [2]. Необходимое использование систем терморегулирования и обогрева аккумулятора усложняет технологическую схему и повышает стоимость [3]. При этом работы по испытанию высоковольтных аккумуляторов NMC-типа при низких температурах редко встречаются в литературе. В связи с этим представляет интерес изучение влияния низких температур на характеристики NMC-аккумуляторов. Целью данной работы является изучение влияния заморозки на ёмкость аккумулятора NMC-типа.

Экспериментальная часть

В данной работе исследовался литий-ионный аккумулятор Гр-NMC-2537 с высоковольтным катодом NMC-811 и графитовым анодом. Данный

аккумулятор был подвергнут пяти циклам заморозки до -50°C. Такая температура заморозки была выбрана для имитации арктических условий. Для определения ёмкости аккумулятора Гр-NMC-2537 использовался метод циклической вольтамперометрии (ЦВА). Измерения были проведены на приборе компании "ElectroChemical Instruments" одноканальный потенциостат-гальваностат Р-20Х. ЦВА проводили при скоростях сканирования 5, 20, 50, 100 и 1000 мВ/с. В результате 5 последовательных циклов заморозки не происходило резкого изменения профиля циклических вольтамперограмм. Форма кривой изменялась незначительно после каждого цикла заморозки-разморозки. Совпадающих кривых не наблюдалось, полного наложения диаграмм не было. С каждым циклом заморозки наблюдалось сужение фигуры, которую описывает циклическая кривая (Рис. 1). При скорости сканирования 5 мВ/с наблюдалось затухание псевдоёмкостных процессов на катоде, так как выпуклость участков в катодной области была меньше. Ёмкость аккумулятора рассчитывали после каждого цикла заморозки. Ёмкость ячейки линейно убывает с увеличением числа циклов заморозки. Подобные результаты были описаны для аккумулятора Panasonic 18650 [4]. Линейная зависимость наблюдается при низких скоростях сканирования 5, 20 и 50 мВ/с (Рис. 2)

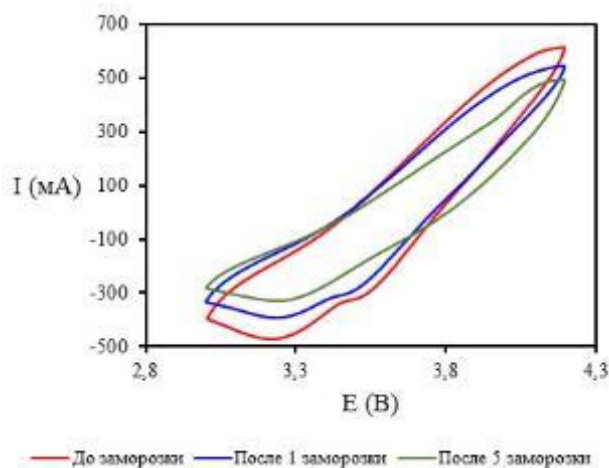


Рис. 1 Сравнение ЦВА эталона до заморозки с ЦВА после 1 и 5 циклов заморозки при скорости сканирования 5 мВ/с

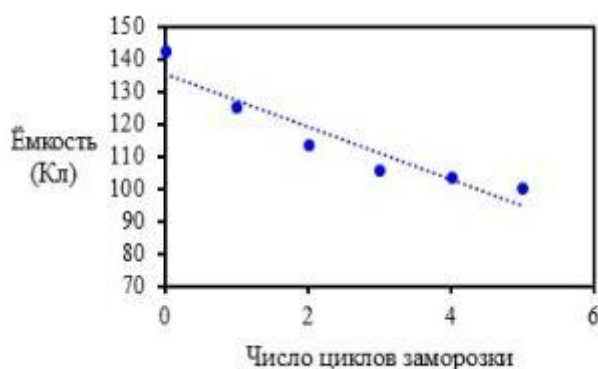


Рис. 2 Изменение ёмкости аккумулятора Гр-NMC-2537 в зависимости от числа циклов заморозки при скорости сканирования 5 мВ/с

Потеря ёмкости после 1 цикла заморозки при 5 мВ/с составила 12,1%, что значительно больше в сравнении с ячейками Panasonic 18650 и Dow Kokam, для которых потери составили 1 и 2% соответственно [5]. С увеличением скорости сканирования увеличивалась необратимая потеря ёмкости и при 100 мВ/с потери составили примерно треть от эталонного образца. После пятого цикла заморозки потеря ёмкости составила 29,5% при скоростях сканирования 5 и 20 мВ/с (Таблица 1). Таким образом, можно сделать вывод о том, что после пяти циклов заморозки ёмкость NMC-аккумулятора снижается на треть, что делает его малоприспособным для использования при температурах около -50°C .

Таблица 1. Необратимая потеря ёмкости аккумулятора после 1 и 5 циклов заморозки

Скорость сканирования, мВ/с	Потеря ёмкости после 1 цикла заморозки, %	Потеря ёмкости после 5 цикла заморозки, %
1000	5,9	5,5
100	31,2	24,9
50	23,5	27,1
20	12,2	29,5
5	12,1	29,5

Для исследования аккумулятора Гр-NMC-2537 после пяти циклов заморозки был выбран метод сканирующей электронной микроскопии. Ячейка была разобрана, токосъёмники с электродными материалами изъятые. При первичном осмотре было замечено, что анодный материал значительно отслоился от токосъёмника и рассыпался. Катодный материал и алюминиевый токосъёмник наоборот находились в плотном контакте и какие-либо внешние изменения без специальных приборов не наблюдались. Таким образом, многократная заморозка аккумулятора до -50°C приводит к расслоению графитового анода и медного токосъёмника. Расслоение способствует увеличению внутреннего сопротивления и падению ёмкости. Катод NMC-811 имеет прочную адгезию с алюминиевым токосъёмником и не подвергается значительному повреждению после пяти циклов заморозки.

Выводы и результаты

1. Ёмкость литий-ионного аккумулятора NMC-типа снижается после каждого цикла заморозки при низких скоростях сканирования. При высоких скоростях сканирования ёмкость изменяется незначительно.
2. Характер снижения ёмкости близок к линейному при сканировании со скоростью 5, 20 и 50 мВ/с.
3. После первого цикла заморозки ёмкость NMC-аккумулятора снижается на 12% и на 30% после пяти циклов.
4. Причиной снижения ёмкости является отслоение анодного материала от токосъёмников.
5. Вклад псевдоёмкости в общую ёмкость NMC-аккумулятора значительно снижается после пяти циклов заморозки при скорости сканирования 5 мВ/с.
6. NMC-катод сохраняет свою структуру после пяти циклов заморозки и может использоваться для изготовления низкотемпературных аккумуляторов в паре с морозоустойчивым анодом.

Список литературы

- [1] Gupta A., Manthiram A. Designing advanced lithium-based batteries for low-temperature conditions //Advanced energy materials. – 2020. – Т. 10. – №. 38. – С. 2001972.
- [2] Zhu G. et al. Materials insights into low-temperature performances of lithium-ion batteries //Journal of Power Sources. – 2015. – Т. 300. – С. 29-40.
- [3] Wu W. et al. A critical review of battery thermal performance and liquid based battery thermal management //Energy conversion and management. – 2019. – Т. 182. – С. 262-281.
- [4] Grandjean T. R. B. et al. Experimental evaluation of lithium-ion batteries at different cryogenic freezing rates //2020 Fifteenth International Conference on Ecological Vehicles and Renewable Energies (EVER). – IEEE, 2020. – С. 1-5.
- [5] Grandjean T. R. B., Groenewald J., Marco J. The experimental evaluation of lithium ion batteries after flash cryogenic freezing //Journal of Energy Storage. – 2019. – Т. 21. – С. 202-215.

УДК 658.567.1, 621.357.12

Рубин Е.М., Колесников А.В.

Изучение процесса электрохимического получения пероксодисерной кислоты в электролизере фильтр пресного типа

Рубин Егор Максимович – аспирант; egor.rubin@list.ru.

Колесников Артем Владимирович – к.т.н., и. о. зав. кафедры ТНВиЭП.

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В статье рассмотрен процесс электрохимического получения пероксодисерной кислоты, которая является перспективным сырьем в областях водоочистки, а также промежуточным сырьем в технологии получения пероксида водорода. Пероксид же, в свою очередь, находит широчайшее применения в промышленности в качестве: реагента травления, реагента для водоочистки, компонента для ракетного топлива. Таким образом изучение ключевых параметров этапов технологии представляется крайне перспективным.

Ключевые слова: пероксодисерная кислота, электрохимические методы, утилизация высокоминерализованных отходов.

Study of the process of electrochemical production of peroxodisulfuric acid in an electrolyzer with a filter typeRubin E.M.¹, Kolesnikov A.V.¹¹ D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The article discusses the process of electrochemical production of peroxodisulfuric acid, which is a promising raw material in the fields of water treatment, as well as an intermediate raw material in the technology for producing hydrogen peroxide. Peroxide, in turn, finds wide application in industry as: an etching reagent, a reagent for water purification, and a component for rocket fuel. Thus, the study of key parameters of technology stages seems extremely promising.

Key words: peroxodisulfuric acid, electrochemical methods, recycling of highly mineralized waste.

Введение

Современные мировые тенденции наряду с растущими темпами промышленного производства требуют все более современных и эффективных подходов в вопросах охраны окружающей среды. Сложности в вопросах приобретения и поддержания работоспособности зарубежных промышленных аппаратов водоочистки подталкивают коммерческие компании обратиться к отечественным производителям.

Одной из множества групп опасных техногенных веществ являются жидкие высокоминерализованные отходы. К данной группе можно отнести множество стоков различной матрицы. Вот лишь некоторые из них: концентраты обратного осмоса, отработанные электролиты с линий нанесения гальванических покрытий, отработанные кислые отходы (электролиты свинцовых аккумуляторов), отходы хвостохранилищ горнодобывающих предприятий и пр. Такого рода отхода представляют особый интерес с точки зрения получения вторичных материальных ресурсов. Это объясняется их высокой минерализацией и, как

следствие, высоким содержанием полезных компонентов.

Широкое применение, для утилизации вышеописанных отходов, нашли технологии, принцип действия которых, основан на мембранной или электрохимической обработке [1-3]. Данные методы позволяют с высокой эффективностью разделять или концентрировать целевые компоненты отходов, а итоговые продукты зачастую не требуют существенной дополнительной обработки и могут быть использованы на месте. Типичным примером может служить флотоконцентрат, образующийся в ходе процесса электрофлотации.

В данной работе будет рассмотрен процесс получения пероксодисерной кислоты из серной методом электролиза. Перспективность данного направления объясняется развитой сырьевой базой. Сернокислые высокоминерализованные отходы широко распространены в нашей стране ввиду развитой химической промышленности. Некоторые из них представлены в таблице 1.

Таблица 1. Примеры высокоминерализованных сернокислых отходов [4]

№№ п/п	Код отхода по ФККО	Наименование отхода по ФККО	Агрегатное состояние	Состав отхода, %	Примечание (производство, процесс)
1	3 12 151 42 10 2	серная кислота, отработанная при осушке хлора в производстве хлора методом мембранного электролиза	Жидкое	Влага - 18,91 Серная кислота -77,59 Механические примеси (кремний диоксид) - 3,50	Производство хлора методом мембранного электролиза. Осушка хлора в производстве хлора методом мембранного электролиза

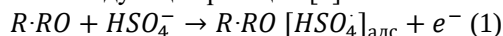
2	3 12 152 21 10 2	кислота серная, отработанная при осушке хлора в производстве хлора	Жидкое	Влага - 18,91 Серная кислота - 77,59 Механические примеси (кремний диоксид) - 3,50	Производство хлора. Осушка хлора в производстве хлора
3	3 12 152 85 33 2	отходы зачистки емкостей хранения кислоты серной, отработанной при осушке хлора	Твердое в жидком (паста)	Влага - 15,00 Железо хлорид - 0,73 Кремний диоксид - 26,23 Алюминий оксид - 5,97 Серная кислота - 52,07	Производство хлора. Зачистка емкостей хранения кислоты, отработанной при осушке хлора.
4	3 12 229 11 10 2	жидкие отходы зачистки резервуаров хранения серной кислоты	Жидкое	Вода – 61,85 Серная кислота – 37,0 Железа оксид– 1,15	Производство серной кислоты. Зачистка резервуаров хранения серной кислоты.
5	3 55 341 61 10 2	раствор серной кислоты, отработанный при промывке обжигового газа в производстве цинка	Жидкое	Вода 89,99 Серная кислота 10,00	Производство цинка. Промывка обжигового газа.
6	3 63 322 21 39 2	отходы ванн пассивации металлических поверхностей, содержащие смесь неорганических кислот	Прочие дисперсные системы	Вода - 47,00 Механические примеси - 16,00 Серная кислота - 15,00 Соляная кислота - 12,00 Азотная кислота - 10,00	Химическая обработка металлических поверхностей. Зачистка ванн пассивации.
7	3 63 331 41 10 2	растворы травления титана на основе серной кислоты отработанные	Жидкое	Титан сульфат - 16,2869 Кремний диоксид - 3,4073 Влажность - 28,00 Серная кислота - 52,3058	Химическая обработка металлических поверхностей. Травление титана.
8	9 13 311 11 39 2	отходы зачистки емкостей хранения серной кислоты	Прочие дисперсные системы	Вода 7,99 Серная кислота 92,00	Обслуживание и ремонт оборудования, предназначенного для хранения агрессивных веществ.

Пероксодисерная кислота, несмотря на свою слабую устойчивость (устойчива только при температурах близких к 0 °С), в настоящее время вызывает существенный интерес в качестве реагента для водоочистки. Все дело в ее специфических свойствах. Пероксодисерная кислота является сильным окислителем. Кроме того, разложение пероксодисерной кислоты с образованием пероксида водорода позволяет использовать ее в фентонподобных процессах, замыкая цикл образования активных радикалов за счет восстановления исходных веществ продуктами реакции [5,6]. Кроме того, из пероксодисерной кислоты можно получить саму перекись водорода в одну стадию. Причем, зачастую, исходная чистота пероксодисерной кислоты несущественно влияет на чистоту получаемой перекиси водорода. Чистота лишь влияет на итоговую концентрацию перекиси, ввиду наличия или отсутствия каталитического разложения перекиси под действием примесей металлов. Таким образом пероксодисерная представляет интерес главным образом как реагент, который можно использовать на месте, ввиду высокой эффективности

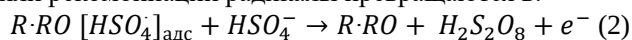
и неустойчивости. При этом при необходимости его также можно преобразовать в пероксид водорода, в одну стадию, без существенных материальных затрат.

Экспериментальная часть

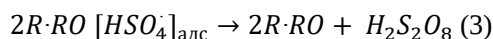
В данной работе был изучен электрохимический процесс получения пероксодисерной кислоты из серной. Работы проводились на лабораторном электролизере фильтр-прессного типа, схема электролизера изображена на рисунке 1. Установка представляет собой два замкнутых контура: реакционный и охлаждающий. Охлаждение необходимо для предотвращения разложения образовавшейся пероксодисерной кислоты. В ходе процесса на поверхности анода протекают следующие реакции [7]:



далее по механизму электрохимической десорбции или рекомбинации радикалы превращаются в:



или



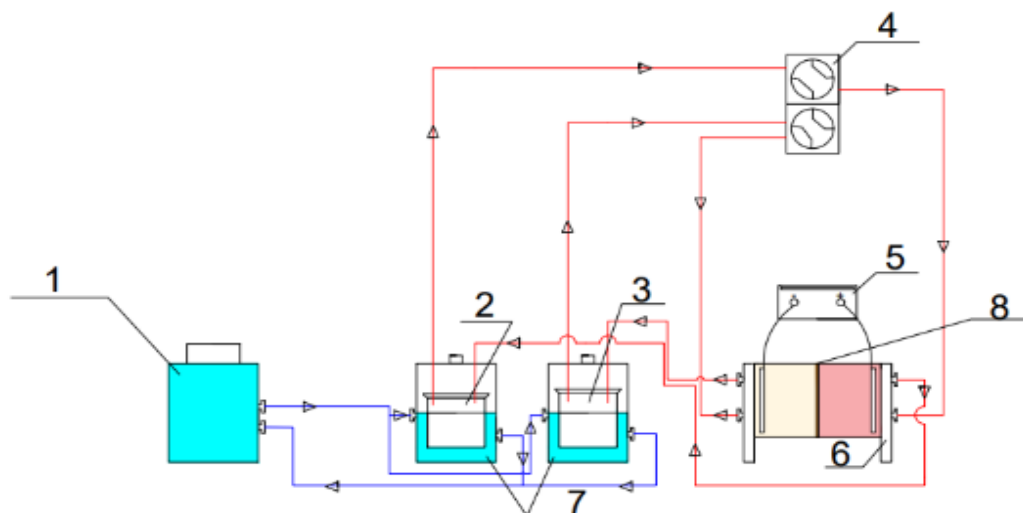
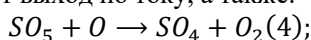
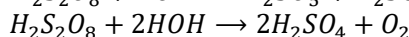
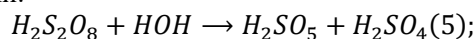


Рис. 1 Схема лабораторной экспериментальной установки по получению пероксодисерной кислоты 1 – чиллер, 2 – емкость для анолита, 3 – емкость для католита, 4 – перистальтические насосы, 5 – выпрямитель тока, 6 – ячейка электролизера, 7 – термостаты, 8 – анионообменная мембрана.

Описанный процесс образования пероксодисерной кислоты отягощается главным образом побочными реакциями электрохимической и химической природы. К электрохимическим можно отнести реакции выделения кислорода или озона, за счет этого часть электроэнергии расходуется на нецелевые процессы, что уменьшает выход по току, а также:



Химические процессы характеризуются распадом пероксодисерной кислоты вследствие следующих реакций:



↑ (6) очень медленно;

Из уравнений следует, что основные потери пероксодисерной кислоты вызываются разложением моноадсерной кислоты, которая в свою очередь образуется вследствие гидролиза. Отсюда следует, что необходимо насколько возможно замедлить реакции гидролиза и электрохимического разложения, наряду с реакциями выделения кислорода и озона. Это также обусловлено крайней неустойчивостью моноадсерной кислоты, поэтому ее образование в особенности нежелательно. Присутствие данной кислоты в системе существенно снижает выход по току, добавление 1% от объема моноадсерной кислоты снижает выход по току на 15–20%.

С целью предотвращения вышеописанных негативных факторов используют специальные добавки, которые главным образом направлены на повышение анодного потенциала. Существуют добавки, которые, помимо повышения анодного потенциала имеют и чисто химическое действие, приводящее к уменьшению концентрации в системе моноадсерной кислоты, к такой исключительной добавке относится соляная кислота. На практике применяют различные добавки, среди которых: цианистые соединения, соли роданистой кислоты, плавиковая и соляная кислоты. Имеет место быть и комбинированные добавки соляной кислоты и соли.

В эксперименте в качестве добавки изначально был выбран роданид аммоний из-за соображений безопасности. Таким образом для определения оптимальных параметров проведения процесса необходимо определить оптимальную концентрацию серной кислоты в электролите, а также величину добавки. Критерием оптимальности в данном случае является величина выхода по току. Для определения эффективных концентраций добавки роданида аммония и серной кислоты H_2SO_4 исследовали следующие концентрации:

- Серная кислота: 500, 550 и 600 г/л;
- Роданид аммония: 0, 1, 2 и 3 г/л•ч.

Зависимости ВТ от концентрации электролита и величины добавки представлены на рисунках 2–4.

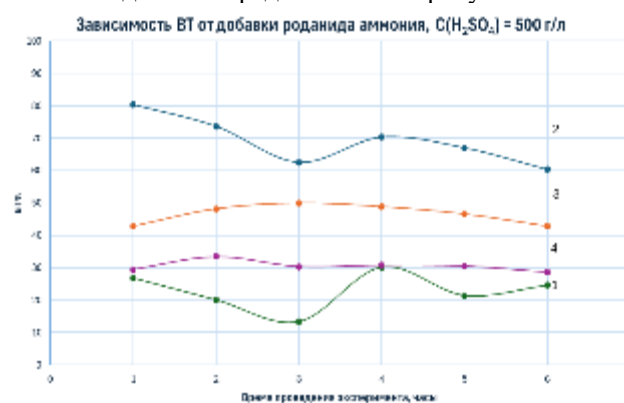


Рис. 2 Зависимости выхода по току пероксодисерной кислоты (%) от добавки роданида аммония (г/л•ч). $C(H_2SO_4) = 500$ г/л. 1 – 0 г/л•ч NH_4SCN , 2 – 1 г/л•ч NH_4SCN , 3 – 2 г/л•ч NH_4SCN , 4 – 3 г/л•ч NH_4SCN .

Как видно из представленных данных оптимальной концентрацией кислоты в электролите является 600 г/л, а оптимальной добавкой роданида аммония является 1 г/л•ч. Дальнейшее увеличение концентрации электролита и добавки роданида аммония приводит к уменьшению значений выхода по току.

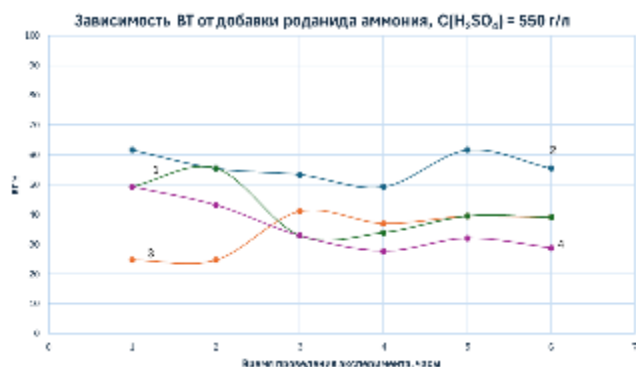


Рис. 3 Зависимости выхода по току пероксодисерной кислоты (%) от добавки роданида аммония (г/л•ч). $C(H_2SO_4) = 550$ г/л. 1 – 0 г/л•ч NH_4SCN , 2 – 1 г/л•ч NH_4SCN , 3 – 2 г/л•ч NH_4SCN , 4 – 3 г/л•ч NH_4SCN .

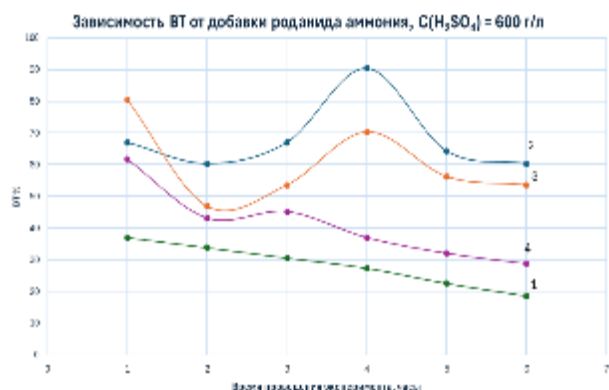


Рис. 4 Зависимости выхода по току пероксодисерной кислоты (%) от добавки роданида аммония (г/л•ч). $C(H_2SO_4) = 600$ г/л. 1 – 0 г/л•ч NH_4SCN , 2 – 1 г/л•ч NH_4SCN , 3 – 2 г/л•ч NH_4SCN , 4 – 3 г/л•ч NH_4SCN .

Данный факт по всей видимости связан с подходом и отводом серной кислоты от поверхности электродов, а также с законом действующих масс. При больших концентрациях добавки, по всей видимости, возникает мешающее влияние, препятствующее подходу кислоты к активным центрам электрода. Данные результаты, однако, по всей видимости, актуальны лишь для фиксированной объемной скорости протока электролита, которая в случае эксперимента составляет 16 л/час. Увеличение скорости, теоретически, способно, до какой-то степени, увеличить возможную максимальную концентрацию серной кислоты в электролите с попутным увеличением значения ВТ.

Получаемые растворы пероксодисерной кислоты имеют концентрацию 130–150 г/л и пригодны для дальнейшего использования. Получение перекиси из пероксодисерной кислоты возможно с использованием ротационного, вакуумного испарителя, общая схема изображена на рисунке 5. Максимально возможная концентрация перекиси водорода, которую можно получить, согласно стехиометрии реакции гидролиза составляет порядка 24 г/л. В настоящее время удастся получать растворы с концентрацией пероксида 12 г/л, что соответствует выходу гидролиза в 50%. В дальнейшем полученный раствор можно сконцентрировать на том же ротационном испарителе.

В кубовом остатке останется перекись, в дистиллят отгоняется вода.

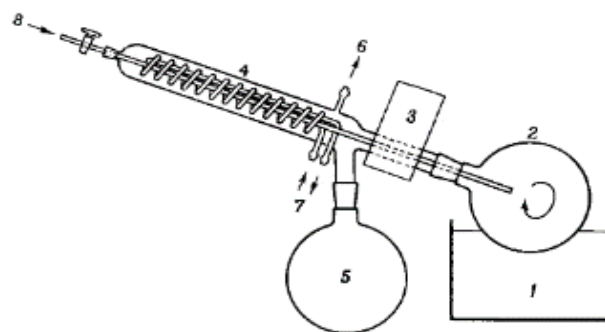


Рис. 5 Принципиальная схема ротационного испарителя.

1 – Водяная баня; 2 – вращающаяся колба для упаривания; 3 – мотор и уплотнение; 4 – холодильник с водяным охлаждением; 5 – приемник дистиллята; 6 – выход к вакуумному насосу; 7 – вход и выход для хладагента; 8 – клапан стравливания давления.

Заключение

Проведенный эксперимент позволяет сделать выводы о возможности утилизации сернокислых отходов с использованием технологии электрохимического получения пероксодисерной кислоты. Полученный продукт может быть использован на месте в процессе водоочистки или сразу преобразован в пероксид водорода. Оставшаяся серная кислота может быть возвращена в технологический процесс. Установлены оптимальные параметры проведения технологического процесса. Максимальный выход по току составляет 90%, оптимальное время проведения процесса 4 часа.

Список литературы

- Десятов, А. В. Обратноосмотическая очистка высокоминерализованных сточных вод с внутрицикловым выделением кристаллических солей / А. В. Десятов, Т. А. Павлицева, А. В. Колесников // Теоретическая и прикладная экология. – 2022. – № 4. – С. 124-130. – DOI 10.25750/1995-4301-2022-4-124-130.
- Мешалкин В. П. и др. Флотационные технологии очистки фильтрационных вод полигонов твёрдых бытовых отходов // Теоретическая и прикладная экология. – 2021. – № 4. – С. 20-27.
- Технологические решения и опыт промышленной переработки жидких кислотно-щелочных отходов / В. А. Бродский, А. В. Колесников, Ю. О. Малькова [и др.] // Теоретическая и прикладная экология. – 2021. – № 4. – С. 34-42. – DOI 10.25750/1995-4301-2021-4-034-042. – EDN PQUZFM.
- Федеральный классификационный каталог отходов // РОСПРИРОДНАДЗОР URL: <https://rpn.gov.ru/fkko/> (дата обращения: 12.06.2024).
- Мухортова Л. И., Ефимов Ю. Т. Химия и технология пероксида водорода: учебное пособие.
- Emzhina V. et al. Photodegradation of tetracycline in presence of H_2O_2 and metal oxide based catalysts // Journal of Water Process Engineering. – 2021. – Т. 39. – С. 101696.
- Позин М. Е. Перекись водорода и перекисные соединения. – 1951.

УДК 544.6.018.4

Холодкова А.Г., Абрашов А.А., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А.

Щелочной электролит меднения на основе оксиэтилендифосфоновой кислоты

Холодкова Анна Григорьевна, аспирант кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии;
Абрашов Алексей Александрович, кандидат технических наук, доцент кафедры Инновационных материалов и защиты от коррозии;

Григорян Неля Сетраковна, кандидат химических наук, доцент кафедры Инновационных материалов и защиты от коррозии;

Ваграмян Тигран Ашотович, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой инновационных материалов и защиты от коррозии;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,
Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В данной работе исследован альтернативный щелочной электролит меднения на основе оксиэтилендифосфоновой кислоты. Электролит обеспечивает получение медных покрытий с высоким качеством и прочностью сцепления с поверхностью стали. Результаты показывают, что предложенный электролит является безопасной и эффективной заменой токсичных цианидных растворов в процессах электроосаждения меди.

Ключевые слова: щелочные электролиты меднения, оксиэтилендифосфоновая кислота, ОЭДФ, щелочной электролит, бесцианидный электролит

ALKALINE COPPER ELECTROLYTE BASED ON OXETHYLENE DIPHOSPHONIC ACID

Kholodkova A.G., Abrashov A.A., Grigoryan N.S., Vagramyan T.A.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

In this study, an alternative alkaline copper electroplating electrolyte based on oxyethylene diphosphonic acid was investigated. The electrolyte enables the production of copper coatings with high quality and strong adhesion to the steel surface. The results suggest that the proposed electrolyte can serve as a safe and efficient substitute for toxic cyanide solutions in copper electrodeposition processes.

Key words: alkaline copper deposition electrolytes, hydroxyethylidene diphosphonic acid, HEDP, alkaline electrolyte, cyanide-free electrolyte

Введение

Для электрохимического осаждения меди используются простые и комплексные электролиты. Кислые электролиты, относящиеся к простым, обладают рядом преимуществ, но они непригодны для непосредственного электроосаждения медного покрытия на стальную основу. Наиболее широко применяемыми электролитами меднения стали в промышленности являются цианидные. Ионы меди в этих электролитах образуют прочные комплексы, предотвращающие контактное выделение меди, что обеспечивает хорошую адгезию покрытия. Однако использование цианидных электролитов нежелательно вследствие высокой токсичности [1].

Ранее предлагались альтернативные электролиты с менее токсичными комплексообразователями, но они не получили широкого распространения. Наиболее перспективный пирофосфатный электролит не обеспечивает прочного сцепления меди со сталью, этилендиаминовые электролиты токсичны, а многие другие предложенные электролиты не обладают необходимыми технологическими свойствами.

В связи с этим остается актуальной необходимость в разработке малотоксичных электролитов, позволяющих получать медные покрытия на стали с хорошей адгезией.

Из литературы известно о возможности применения для электроосаждения меди комплексных щелочных электролитов на базе

фосфорорганических лигандов с различным числом функциональных групп [2, 3]. (статья латунь). В частности, оксиэтилендифосфоновая кислота (ОЭДФ) образует с ионами меди прочные комплексы. Также было обнаружено, что при использовании в составе раствора фосфорорганических лигандов в определенных условиях на поверхности стали может образовываться адсорбционная пленка, что, вероятно, препятствует контактному выделению меди на стали.

В связи с чем в данной работе исследовался процесс электроосаждения меди из электролита с ОЭДФ в качестве комплексообразователя.

Экспериментальная часть

В нашей работе был установлен состав и технологические параметры электролита, позволяющие осаждать качественные медные покрытия на стали с хорошей адгезией (1 балл при тесте адгезии) в широком диапазоне катодных плотностей тока $0.1 \div 2.5$ А/дм². Состав и условия осаждения рассматриваемого электролита меднения следующие: 0.1 М Cu^{2+} в пересчете на металл, 0.7 М ОЭДФ, рабочий диапазон pH от 8.5 до 10.0, $T = 45$ °С, перемешивание.

В исследуемом электролите были проведены поляризационные измерения. Из представленных на рис. 1 данных видно, что потенциал медного катода существенно смещается в отрицательную сторону

при низких плотностях тока. В рабочем диапазоне плотностей тока поляризация составляет от 350 до 1050 мВ. Предположительно, высокая поляризация обусловлена не только образованием прочных комплексов в растворе, но и образованием на поверхности стали адсорбционной пленки, препятствующей контактному выделению меди. Существование пленки подтверждено эллипсометрическими измерениями, толщина пленки составляет 20-30 нм. По мере увеличения катодной плотности тока от 0,5 до 2,5 А/дм² катодный выход по току уменьшается, как показано на рисунке 2а. Эта зависимость типична для комплексных растворов. Однако при повышении температуры от 40 до 70 °С выход по току несколько возрастает (рисунок 2б). Это может быть вызвано уменьшением толщины или десорбцией катодной пленки.

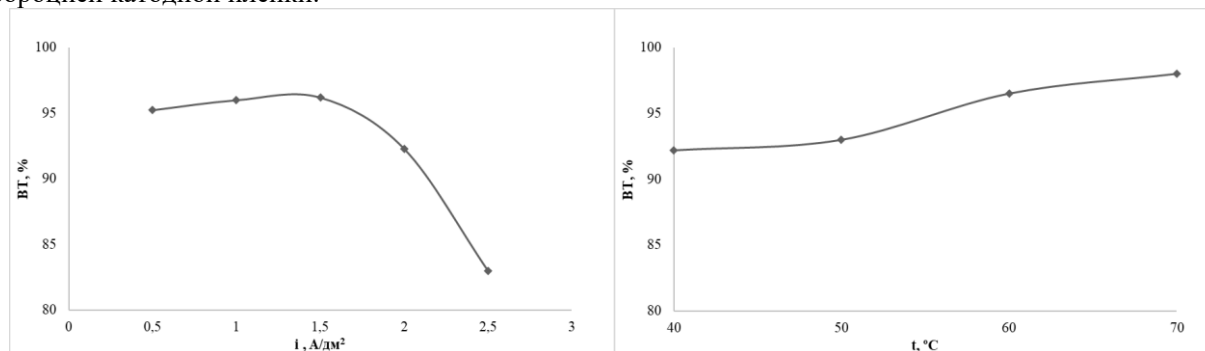


Рис. 2. Зависимость катодного выхода по току от плотности тока (а) и температуры (б)

В ходе дальнейших исследований установлено, что увеличение плотности тока оказывает влияние на свойства покрытий, в частности приводит к снижению блеска покрытия, а при повышении температуры процесса электроосаждения влияние плотности тока на блеск становится менее выраженным (рис. 3). На рис. 4 представлены изображения поверхности покрытий толщиной 10 мкм, полученных из исследуемого электролита при плотностях тока 0,5 и 1,0 А/дм² с помощью с помощью металлографического микроскопа МЕТАМ РВ-21. Покрытия отличаются отсутствием трещин, что указывает на низкие внутренние напряжения. Было обнаружено, что покрытия соответствуют профилю поверхности подложки.

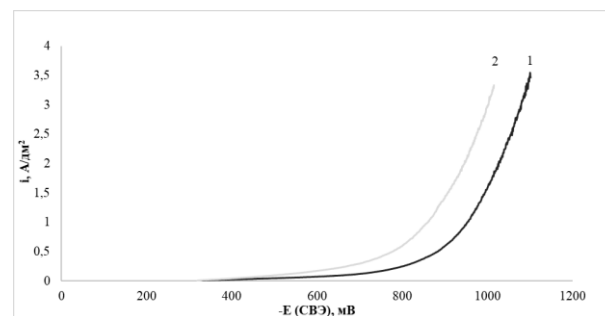


Рис. 1. Катодные поляризационные кривые осаждения меди
0.1 М Cu²⁺; 0.7 М ОЭДФ; рН 9.5, перемешивание; 1 – T=20 °C; 2 – T=45 °C

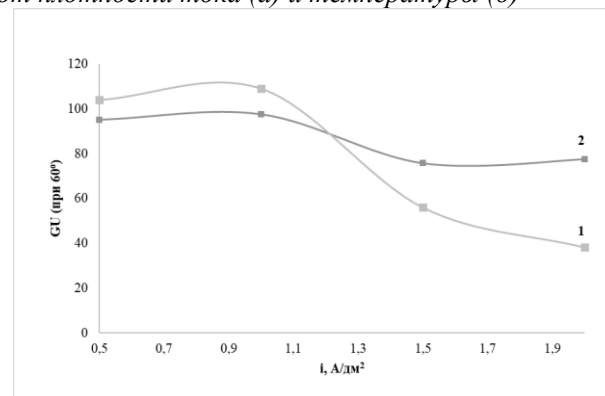


Рис. 3. Зависимость блеска покрытия от плотности тока
0.1 М Cu²⁺; 0.7 М ОЭДФ; рН 9.5, перемешивание; 1 – T=20 °C; 2 – T=45 °C

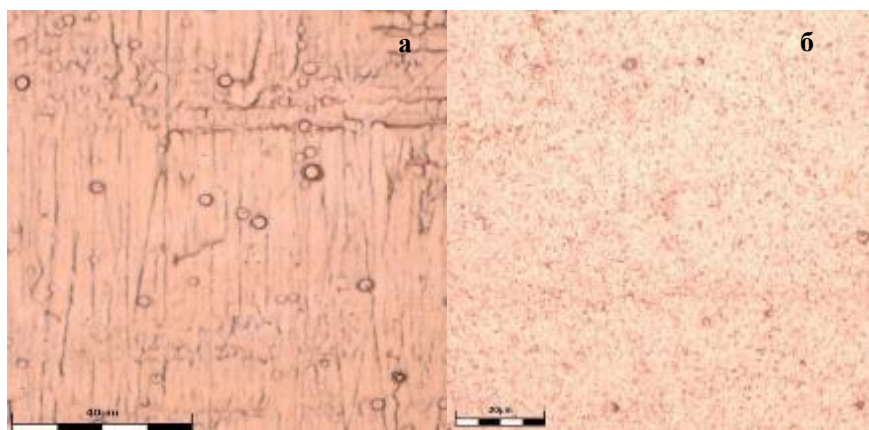


Рис. 4. Морфология поверхности покрытия при увеличении 129х129 мкм в зависимости от плотности тока; δ=10 мкм

При анализе данных, представленных на рисунках 5 и 6, было обнаружено, что увеличение толщины покрытия коррелирует с ростом шероховатости. Влияние температуры на шероховатость оказалось более выраженным, в то время как изменения плотности тока не оказали существенного влияния на шероховатость.

Заключение

Показана возможность получения компактных и хорошо сцепленных со стальной основой медных покрытий с использованием комплексообразователя ОЭДФ при значениях pH от 8.5 до 10.0 и плотностях тока от 0.1 до 2.5 А/дм².

Список литературы

1. Агладзе Р. И., Ваграмян Т. А., Гофман Н. Т., Кудрявцев Н.Т. Прикладная электрохимия. – 3-е. изд./М.: Химия, 1984.
2. Li M. G., Wei G. Y., Li M., Wang J. F., Chen L. and Zhao X. X., Effect of HEDP on copper electroplating from non-cyanide alkaline baths // Surface Engineering, 2014, vol. 30, no. 10.
3. Patent RU 2652328 C1. Electrolyte for electrolytic deposition of copper. Pisarev A.S., Serov A.N., Zheludkova E.A., Abrashov A.A., Grigoryan N.S., Kalinkina A.A., Arkhipov E.A., Vagramyan T.A., 2018.

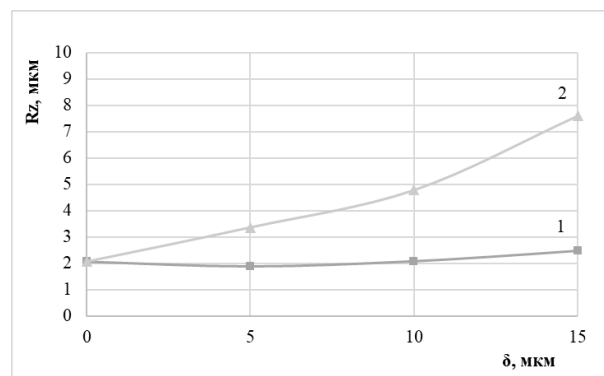


Рис. 5. Зависимость шероховатости (R_z) от толщины, нанесенного покрытия 0.1 M Cu^{2+} ; 0.7 M ОЭДФ ; $\text{pH } 9.5$, перемешивание; $i=1.0 \text{ A/dm}^2$; 1 – $T=20^\circ\text{C}$; 2 – $T=45^\circ\text{C}$

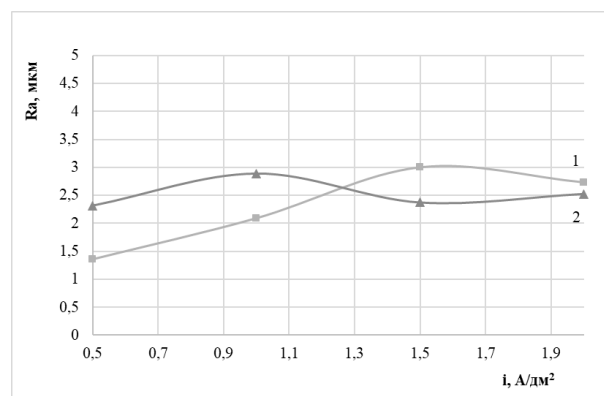


Рис. 6. Зависимость шероховатости (R_z) от плотности тока 0.1 M Cu^{2+} ; 0.7 M ОЭДФ ; $\text{pH } 9.5$, перемешивание; 1 – $T=20^\circ\text{C}$; 2 – $T=45^\circ\text{C}$

УДК 66.087.2

Шишкина Е.В., Гайдукова А.М., Конькова А.М.

Электрохимический окислительно-восстановительный процесс в растворах вскрытия железосодержащих отходовШишкина Елена Валерьевна – студент; elena.shishkina.2001@mail.ruГайдукова Анастасия Михайловна – к.т.н., доцент кафедры; gaidukova.a.m@muctr.ruКонькова Татьяна Владимировна – д.х.н., профессор кафедры; kontat@list.ruФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева»,
Россия, Москва 125047, Миусская площадь, дом 9.

В статье рассмотрен электрохимический окислительно-восстановительный процесс в растворе вскрытия железосодержащей ультрадисперсной пыли, который является предварительным этапом перед электрохимическим способом получения металлических порошков - рафинированием. Установлено, что процесс восстановления железа (III) необходимо проводить при плотности тока до 2,5 А/дм², при этом для полного перевода трехвалентного железа в двухвалентное состояние достаточно пропустить 8 А·ч на литр обрабатываемого раствора. Был определен качественный и количественный состав отхода, а также подобрано соотношение навески отхода к объему кислоты для вскрытия (Т:Ж), при котором можно получить максимальный выход железа в раствор, при этом остаточное содержание соляной кислоты не превысит 1 моль/л, а серной кислоты – 0,3 моль/л.

Ключевые слова: техногенные отходы; дисперсная пыль; гидрометаллургический метод; электрохимическое восстановление.

Electrochemical redox processes in solutions for the treatment of iron-containing waste.Shishkina E.V.¹, Gaidukova A.M.¹, Konkova T.V.¹¹ D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The article considers the electrochemical redox process in solution after processing of iron-containing ultrafine dust, which is a preliminary stage before the electrochemical method of obtaining metal powders - refining. It has been established that the iron (III) reduction process must be carried out at a current density of up to 2.5 A/dm², while for the complete transformation of trivalent iron into a divalent state, it is sufficient to pass 8 A·h per liter of the treated solution. The qualitative and quantitative composition of the waste was determined, and the ratio of waste mass to the volume of acid to be opened (S:L), at which it is possible to obtain the maximum output of iron into the solution, while the residual content of hydrochloric acid does not exceed 1 mol/l, and sulfuric acid – 0.3 mol/l.

Key words: industrial waste; particulate dust; iron, zink leaching; hydrometallurgical processes; electrochemical reduction.

Введение

На сегодняшний день перед металлургическими предприятиями Российской Федерации стоит проблема образования пыли и шлама, которые в настоящее время практически полностью идут в отвалы и шламонакопители [1]. Железосодержащие дисперсные и ультрадисперсные техногенные отходы условно можно разбить на две категории. К первой относятся дисперсные металлические отходы (ДМО): чугунная и стальная стружка, мелкий скрап, отходы экструзии, отсеvy дробы, металлическая пыль, проволока, высека и др. Ко второй категории относятся дисперсные и ультрадисперсные окисные многокомпонентные отходы (ОММ), менее ценные материалы с точки зрения использования в качестве шихтовых: окалина, аспирационная пыль, шламы и т. п. До настоящего времени пыли практически оставались вне поля зрения исследователей, хотя содержание железа в них находится на уровне богатых железных руд. Кроме того, отвалы таких отходов, измеряемые миллионами тонн, создают серьезные экологические проблемы [2]. В то же время переработка пылевидные отходы от плавильных печей требует сложных технологий и дорогостоящего оборудования. Проблема переработки заключается в

сложном элементном составе данных отходов: помимо оксида железа и неметаллических компонентов (SiO₂, Al₂O₃) в них присутствуют оксиды цинка, которые попадают в пыль в процессе плавки цинк содержащего лома.

Одним из наиболее распространенных методов переработки является гидрометаллургический способ вскрытия отхода с последующим выделением компонентов реагентами-осадителями или электролизом получением чистых металлических порошков в процессе рафинирования. К методам гидрометаллургической переработки железосодержащих шламов и пылей относятся кислотные и щелочные методы вскрытия. Наиболее распространен кислотный метод переработки техногенных шламов и пылей, где в качестве основных растворителей используют серную и соляную кислоты, которые обеспечивают наибольшую степень извлечения железа в раствор [3-5]. Основная часть применяемых в промышленности электролитов разработана на основе железа (II) [6]. Восстановление ионов железа (III) до металла возможно при использовании электролиза, однако процесс идет стадийно: на первой стадии восстановление железа (III) до железа (II), на второй –

получение металлического железа на катоде. Электродные процессы при осаждении железных покрытий исследованы достаточно подробно. Однако представляет интерес процесс восстановления ионов Fe (III) до Fe(II) в железосодержащих растворах с целью разработки эффективных электрохимических методов их переработки.

Цель работы – изучить предварительный электрохимический окислительно-восстановительный процесс в растворах вскрытия ультрадисперсной железосодержащей пыли с нерастворимым анодом.

Методическая часть

Объектом исследования являлась ультрадисперсная железосодержащая пыль, состав которой был проанализирован методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой с микроволновой пробоподготовкой в системе «Multiwave Go Plus» на оборудовании ЦКП им. Д.И. Менделеева (Таблица 1).

Таблица 1. Элементный состав ультрадисперсной пыли

Элемент	Содержание, г/кг
Fe	291
Zn	114
Ca	65
Mn	31
Si	25
Na	15
K	14
Pb	11
Mg	9
Al	6
Остальные элементы	5

Кислотное вскрытие железосодержащего отхода проводилось с использованием серной и соляной

кислот в концентрациях 100 г/л, 150 г/л и 300 г/л при температуре 45 – 50 °С.

Электролиз проводили в ячейке с разделенным анионообменной мембраной МА-40 анодным пространством при нагревании 35 – 40 °С в растворе вскрытия отхода соляной кислотой. Для сравнения и анализа полученных данных также использовали модельный раствор состава: 90 г/л Fe³⁺, 15 г/л HCl. В качестве катода была использована сталь, анод – оксидный рутениево-титановый анод (ОРТА). Анионообменная мембрана необходима для предотвращения обратного процесса – окисления Fe²⁺, полученного на катоде.

Электролиз в модельном растворе вели при плотности тока 17 – 2,5 А/дм² в течение 12 часов, электролиз в растворе вскрытия – при плотности тока 2,5 – 0,83 А/дм² в течение 8 часов.

Определение содержания ионов железа (II) выполнены с использованием метода перманганатометрии, а ионов железа (III) – комплексонометрического титрования с сульфосалициловой кислотой. Концентрацию кислоты в растворе определяли методом потенциометрического титрования.

Экспериментальная часть

На основе литературных данных в качестве растворов вскрытия были выбраны серная и соляная кислоты. Эксперимент по подбору условий (концентрация и природа кислоты, продолжительность процесса и температура) показал, что наиболее полный выход железа в раствор наблюдается при нагревании раствора до 45 – 50 °С в течение 2 часов. После вскрытия отхода был определен состав раствора не только на содержание ионов железа, но и на остаточное содержание кислоты (таблица 2).

Таблица 2. Результаты вскрытия отхода при соотношении T : Ж = 1 : 10

Кислота	Концентрация кислоты, г/л		с (Fe ³⁺), г/л
	Начальная	После вскрытия	
HCl	100	33,7	24,6
	150	107,1	28,0
	300	99,5	26,9
H ₂ SO ₄	100	14,4	13,4
	150	96,5	21,3
	300	86,3	22,4

Из полученных данных видно, что в растворе соляной кислоты концентрация железа (III) выше. В тоже время отмечено, что остаточное содержание кислоты позволяет внести в раствор дополнительное количество отхода. Экспериментальные данные по вскрытию отхода при соотношении T : Ж = 1,3 : 10 приведены в таблице 3. Установлено, что для кислот с концентрацией 100 г/л достаточное соотношение твердого отхода к объему раствора 1 : 10, для более концентрированных кислот масса отхода может быть увеличена до 1,3, а по теоретическим расчетам - до 1,5 г к 10 мл раствора кислоты.

Таблица 3. Результаты вскрытия отхода при соотношении T : Ж = 1,3 : 10

Кислота	Концентрация после вскрытия, г/л	
	Железо (III)	Кислота
300 г/л HCl	36,7	50
300 г/л H ₂ SO ₄	30,4	69

Для исследований был выбран раствор после вскрытия отхода соляной кислотой. Перед проведением дальнейшей электрохимической обработки раствора с целью получения

металлического порошка, необходимо ионы трехвалентного железа восстановить до Fe^{2+} , что также осуществимо в процессе электролиза. Таким образом, дальнейшие исследования были направлены на подбор параметров электрохимического окислительно-восстановительного процесса (плотность тока, продолжительность обработки).

На рис. 1 приведены зависимости концентраций ионов железа (II) и (III) в модельном растворе и в растворе вскрытия отхода от количества пропущенного электричества (Q) на литр обрабатываемого раствора.

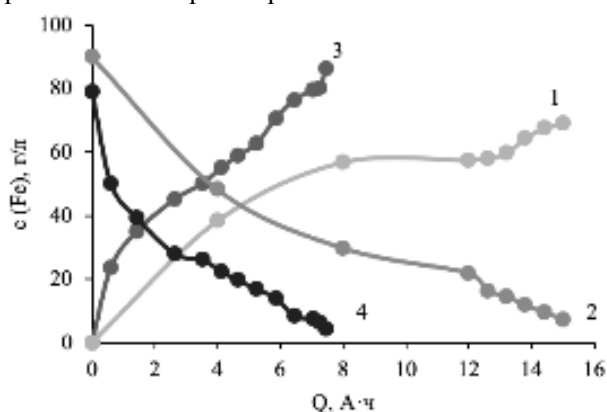


Рис. 1. График зависимости концентрации ионов железа в модельном растворе (1 - $c(\text{Fe}^{2+})$; 2 - $c(\text{Fe}^{3+})$) и в растворе вскрытия отхода (3 - $c(\text{Fe}^{2+})$; 4 - $c(\text{Fe}^{3+})$) от количества пропущенного электричества на литр обрабатываемого раствора

Электролиз в модельном электролите проводили при повышенной плотности тока на основе литературных данных проработки электролита железнением. Однако видно, что скорость восстановления железа (III) в таком электролите ниже, и в растворе после пропускания 15 А·ч электричества остаточное содержание Fe^{3+} составляет 7,3 г/л. Можно предположить, что при повышенной плотности тока доля тока, затраченная на основную реакцию, меньше, чем на протекание побочной реакции выделения водорода.

Электролиз раствора вскрытия отхода вели при значительно меньшей плотности тока с визуальным контролем катодного процесса, т.е. при наблюдении интенсивно выделяющегося газа, силу тока снижали.

Таким образом установлено, что при плотности тока 2,5 – 0,83 А/дм² достаточно 7 А·ч электричества для наиболее полного протекания реакции восстановления железа (III), при этом остаточная концентрация Fe^{3+} составила 4,2 г/л.

Заключение

На основании проведенных исследований установлено, что оптимальным соотношением массы отхода к объему раствора менее концентрированной кислоты (100 г/л) составляет Т : Ж = 1 : 10, а в более концентрированных растворах (до 300 г/л) – Т : Ж = 1,5 : 10. Электрохимическое восстановление железа (III) до железа (II) необходимо вести при плотности тока до 2,5 А/дм², при этом для полного перевода трехвалентного железа в двухвалентное состояние достаточно пропустить 8 А·ч на литр обрабатываемого раствора.

Список литературы

1. Летимин В.Н., Насыров Т.М., Макарова И.В. Оценка пирометаллургических способов обесцинкования пыли и шламов сталеплавильных цехов // Теория и технология металлургического производства. – 2013. – № 1 (13). – С. 67–70.
2. Ровин С.Л., Ровин Л.Е. Классификация и свойства дисперсных металлоотходов // Литье и металлургия. – 2015. – № 2 (79). – С. 5–13
3. Патрушов А.Е., Немчинова Н.В., Черных В.Е., Тютрин А.А. Современные методы переработки техногенного сырья электросталеплавильного производства // iPolytech Journal. – 2018. – Т. 22. – № 4 (135). – С. 183–190.
4. Саидахмедов А.А., Хамидов С.Б., Мажидова И.И. Исследование сернокислотного выщелачивания тонкой пыли медеплавильного производства // Academy. – 2020. – № 1 (52). – С. 10–13.
5. Ольшанская Л.Н., Лазарева Е.Н., Егоров В.В., Яковлев А.В. Переработка железо-и цинксодержащих шламов гальванических производств // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Прикладная экология. Урбанистика. – 2016. – № 1. – С. 40–49.
6. Ермоленко И. Ю. Исследование особенностей катодного восстановления железа из электролитов на основе Fe (III) // Технологический аудит и резервы производства. – 2014. – Т. 4. – № 1 (18). – С. 44–48.

УДК: 543.552

Спешилов И.О., Рыбакова А.Л., Пичугов Р.Д., Антипов А.Е.

Ex-situ метод оценки состояния водородного катализатора с помощью ЦВА для химических источников тока

Спешилов Иван Олегович – к.т.н., научный сотрудник НОЛ ЭМХИТ; vanya-speshilov@ya.ru

Рыбакова Александра Львовна – магистрант 2-го года обучения кафедры ИМиЗК, инженер-исследователь НОЛ ЭМХИТ

Пичугов Роман Дмитриевич – к.ф.-м.н., доцент ПИШ ХИМ, ведущий научный сотрудник НОЛ ЭМХИТ

Антипов Анатолий Евгеньевич – д.х.н., профессор НОЛ ЭМХИТ

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Работа посвящена разработке методики исследования каталитической активности платинового катализатора. Проведен анализ образцов ГДЭ с различной загрузкой активного материала.

Ключевые слова: топливный элемент, ex-situ измерения, газодиффузионный электрод, циклическая вольтамперометрия.

Ex-situ method for assessing the state of a hydrogen catalyst using CV for chemical power sources

Speshilov I.O., Rybakova A.L., Pichugov R.D., Antipov A.E.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The work is devoted to the development of a methodology for studying the catalytic activity of a platinum catalyst. An analysis of GDE samples with different loadings of active material was carried out.

Key words: fuel cell, ex situ measurements, gas diffusion electrode, cyclic voltammetry.

Введение

Топливные элементы с протоннообменной мембраной (ПОМТЭ) являются одним из наиболее распространённых низкоуглеродных источников тока. Обеспечивая высокую мощность при низких массогабаритных параметрах, они находят всё больше применений в транспортных приложениях. Для функционирования ПОМТЭ необходимы катализаторы из дефицитных и дорогих металлов платиновой группы (МПГ), наносимых тонким слоем на каждый из электродов мембранно-электродного блока (МЭБ). Загрузка катализаторов и их каталитическая активность определяют ключевые характеристики, а деградация каталитического слоя определяет срок службы ПОМТЭ. Основным методом оценки каталитической активности является циклическая вольтамперометрия на вращающемся дисковом электроде (ВДЭ). В данном методе измерения проводятся на идеализированных электродах, поэтому оценка каталитической активности Pt/C различается с результатами испытаний в ячейке ПОМТЭ на порядок [1] и не даёт достоверной оценки скорости деградации, соответственно.

В данной работе предлагается конструкция ячейки и методика ex-situ измерений ЦВА для оценки каталитической активности платинового катализатора, сочетающая в себе соответствие условий испытаний (электрод, среда, температура и тд.) реальным режимам работы МЭБ и простоту, не требуя длительных и дорогостоящих испытаний в МЭБ.

Экспериментальная часть

В данной работе использовали газодиффузионные электроды (ГДЭ), приготовленные путем нанесения

каталитических чернил Pt/C PM-40 (ООО «Прометей РД», Россия) с суспензией иономера Nafion (Chemours, США) на углеродную бумагу Freudenberg H24C3 (Freudenberg Group, Германия). В процессе разработки метода для ex-situ содержания платины использовали ГДЭ с загрузкой платины: ~ 0.2 , ~ 0.4 , ~ 0.9 мг см⁻².

Суть метода заключается в следующем. Содержание электроактивной платины на ГДЭ после испытания в ПОМТЭ предполагается исследовать путем анализа циклических вольтамперограмм (ЦВА) электрода в полу-ячейке оригинальной конструкции и сопоставлении полученных данных с эталонной зависимостью оцененной площади платины от массового содержания катализатора на поверхности электрода.

Тестирование образцов ГДЭ проводили в полуячейке (см. рисунок 1), изготовленной по аналогии с представленными ранее устройствами [2-4]. Используемая полуячейка состояла из следующих частей (рисунок 1): основной корпус с якорем магнитной мешалки и крышкой с отверстиями для противозэлектрода, хлорид-серебряного электрода (ХСЭ) с гибким солевым мостиком, тефлоновая прокладка со вклеенным образцом ГДЭ, графитовая токосъемная пластина с каналами для подачи газового реагента, металлический токосъемник, уплотнительная прокладка, металлическая концевая пластина с компрессионными фитингами, набор втулок, шайб и болтов.

Перед каждым измерением образец ГДЭ вклеивали в тефлоновую прокладку, после чего полуячейку собирали и промывали дистиллированной водой. Для измерений использовали трехэлектродную схему подключения с ГДЭ (рабочий электрод), противозэлектродом (ГДЭ

10-кратно превышающий размер исследуемого образца) и двухкамерный ХСЭ (KCl нас.) со вторым солевым мостиком, заполненным фоновым электролитом.

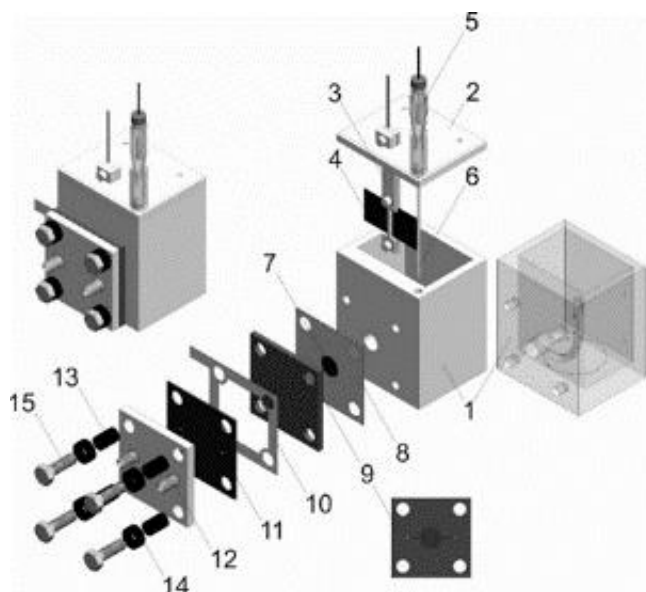


Рисунок 1. Схема полуячейки для исследования ГДЭ: 1 – основной корпус, 2 – крышка с отверстиями для электродов, 3 – держатель противоиэлектрода, 4 – противоэлектрод, 5 – ХСЭ, 6 – солевой мостик ХСЭ, 7 – образец ГДЭ, 8 – электродная прокладка ГДЭ, 9 – токосъемная пластина, 10 – токосъемник, 11 – уплотнительная прокладка, 12 – концевая пластина, 13, 14 и 15 – втулки, шайбы и болты.

После сборки полу-ячейку заполняли раствором 1 М H_2SO_4 и насыщали электролит аргоном при непрерывной подаче аргона на макропористый слой ГДЭ. Затем перекрывали подачу аргона на ГДЭ, после чего во время всего эксперимента поддерживали инертную атмосферу в ячейке. Регистрировали годограф импеданса ячейки при 0 В относительно потенциала разомкнутой цепи с амплитудой 10 мВ в диапазоне частот от 100 КГц до 0.1 Гц, по которому определяли омическое сопротивление ячейки. Затем проводили регистрацию серии ЦВА электрода в диапазоне потенциала от -0.225 до 1.2 В, а затем от -0.225 до 0.6 В отн. ХСЭ (с активной IR-компенсацией потенциала) при скорости развертки потенциала 100, 50 и 25 мВ с^{-1} . Описанные испытания проводили для двух образцов ГДЭ данного типа, чтобы оценить диапазон точности измерения. В качестве примера на рисунке 2 приведены ЦВА ГДЭ с различным содержанием катализатора, полученные при скорости развертки потенциала 100 мВ с^{-1} в диапазоне потенциала от -0.225 до 0.6 В отн. ХСЭ.

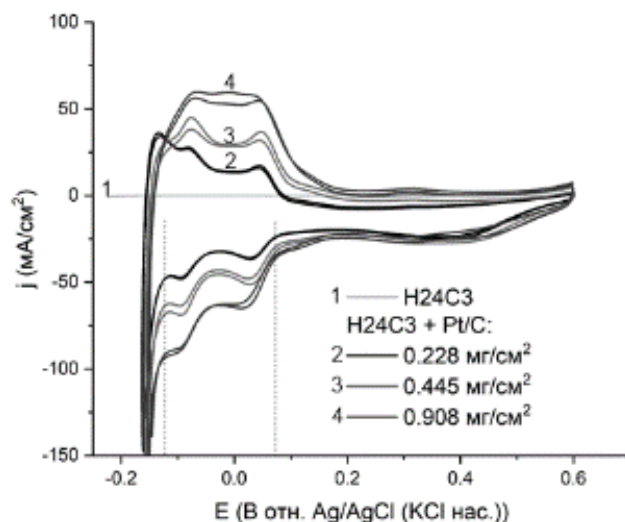


Рисунок 2. ЦВА образцов ГДЭ с каталитическим слоем Pt/C с различным содержанием платины, полученные при скорости развертки 100 мВ с^{-1} в области потенциала от -0.225 до 0.6 В отн. ХСЭ; на рисунке также приведена ЦВА ГДЭ без каталитического слоя; пунктирными линиями обозначена область ЦВА, использованная для оценки площади поверхности платины.

Анализ полученных данных проводили согласно общеизвестному подходу [5, 6] по оценке площади электроактивной поверхности платины в составе Pt/C каталитического слоя по интегралу области ЦВА, отвечающей за адсорбцию водорода на платине (область, выделенная вертикальными пунктирными линиями, на рисунке 2). Для получения искомой площади поверхности платины делят интеграл указанной области на скорость развертки, площадь образца электрода и на величину плотности заряда поликристаллической платины (210 мкКл см^{-2}) [5]. Анализируя ЦВА электродов с различным содержанием платины были получены зависимости площади поверхности платины и электрохимически активной площади поверхности платины (ЭХАП, в $\text{м}^2(\text{Pt})/\text{г}(\text{Pt})$) от ее массового содержания в составе каталитического слоя (рисунок 3). Видно, что ЭХАП платины в составе каталитического слоя используемых ГДЭ оказывается несколько ниже таковой величины, заявленной производителем каталитических чернил, что можно объяснить как погрешностью проведенного анализа, так и особенностями приготовления и нанесения каталитических чернил на углеродную бумагу с микропористым слоем. Также видна тенденция уменьшения ЭХАП платины при повышении загрузки Pt/C катализатора, что можно описать снижением площади трехфазной границы электрод-электролит-газ при увеличении толщины каталитического слоя.

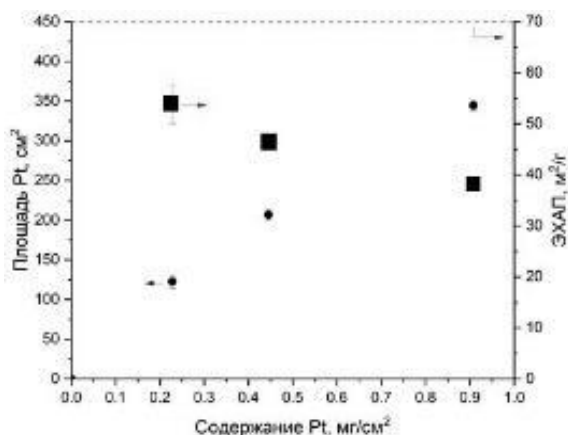


Рисунок 3. Зависимости оцененной площади поверхности платины и электрохимически активной площади поверхности от весового содержания платины в составе каталитического слоя Pt/C; пунктирной горизонтальной линией на графике обозначена величина ЭХАП, приведенная в спецификации Pt/C катализатора ($70 \text{ м}^2(\text{Pt})/\text{г}(\text{Pt})$).

Заключение

Предложенный ex-situ метод анализа ГДЭ позволяет оценить массовое содержание платины в Pt/C каталитическом слое путем анализа циклических вольтамперограмм электрода в полу-ячейке оригинальной конструкции и интегрировании области адсорбции водорода на платине. С использованием эталонной зависимости рассчитывается массовое содержание платины в составе каталитического слоя и степень деградации катализатора при проведении ресурсных испытаний.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта РФФИ № 21-73-30029

(Ссылка на информацию о проекте: <https://rscf.ru/en/project/21-73-30029/>)

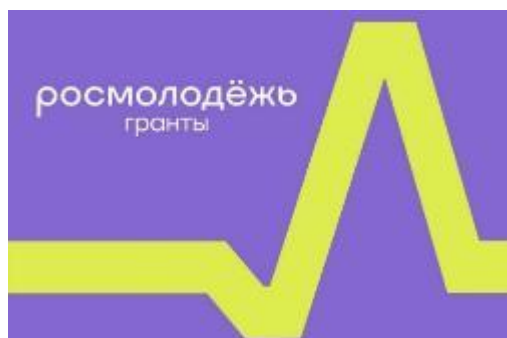
Список литературы

1. H.A. Gasteiger, S.S. Kocha, B. Sompalli, F.T. Wagner. Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs. *Applied Catalysis B: Environmental*. – V. 56 (1–2). – 2005. – p. 9–35.
2. K. Ehelebe, D. Seeberger, M.T.Y. Paul, S. Thiele, K.J.J. Mayrhofer, S. Cherevko. Evaluating electrocatalysts at relevant currents in a half-cell: the impact of Pt loading on oxygen reduction reaction // *J. Electrochem. Soc.* – V. 166. – 2019. – p. F1259–F1268.
3. K. Ehelebe, T. Ashraf, S. Hager, D. Seeberger, S. Thiele, S. Cherevko. Fuel cell catalyst layer evaluation using a gas diffusion electrode half-cell: Oxygen reduction reaction on Fe-N-C in alkaline media // *Electrochem. Commun.* – V. 116. – 2020.
4. K. Ehelebe, N. Schmitt, G. Sievers, A.W. Jensen, A. Hrnjić, P. Collantes Jiménez, P. Kaiser, M. Geuß, Y.P. Ku, P. Jovanović, K.J.J. Mayrhofer, B. Etzold, N. Hodnik, M. Escudero-Escribano, M. Arenz, S. Cherevko. Benchmarking fuel cell electrocatalysts using gas diffusion electrodes: inter-lab comparison and best practices // *ACS Energy Lett.* – V. 7. – 2022. – p. 816–826.
5. K.J.J. Mayrhofer, D. Strmcnik, B.B. Blizanac, V. Stamenkovic, M. Arenz, N.M. Markovic. Measurement of oxygen reduction activities via the rotating disc electrode method: from Pt model surfaces to carbon-supported high surface area catalysts // *Electrochim. Acta*. – V. 53. – 2008. – p. 3181–3188.
6. T. Binninger, E. Fabbri, R. Kötz, T.J. Schmidt. Determination of the electrochemically active surface area of metal-oxide supported platinum catalyst // *J. Electrochem. Soc.* – V. 161. – 2014. – p. H121–H128.

**Российский химико-
технологический
университет
имени Д.И. Менделеева**



При поддержке



**Федерального агентства
по делам молодѣжи
(Росмолодѣжь)**

Научное издание

УСПЕХИ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Том XXXVIII

№ 5 (284)

Компьютерная верстка: Зверева О.В.
Текст репродуцирован с оригиналов авторов

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

Совет молодых ученых и специалистов (СМУС)

Адрес университета: 125047, г. Москва,

Миусская пл., д. 9