

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

*УСПЕХИ*  
*В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ*  
*ТЕХНОЛОГИИ*

**Том XXX**

**№ 3**

Москва  
2016

УДК 66.01-52  
ББК 24. 35  
У78

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

**Успехи в химии и химической технологии:** сб. науч. тр. Том XXX,  
У78 № 3 (172). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2016. – 152 с.

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

Материалы сборника были представлены для широкого обсуждения на XI Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии «УССТ-2016», XXIX Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2016», 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

ISSN 1506-2017

© Российский химико-технологический  
университет им. Д. И. Менделеева, 2016

# Содержание

## *Химическая технология неорганических веществ и электрохимических процессов*

А. И. Шапиро, А. К. Евсеев, В. А. Колесников, Т. Г. Царькова <b>ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ ЭРИТРОЦИТОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ОПТИЧЕСКИ ПРОЗРАЧНОГО ИТО ЭЛЕКТРОДА</b>	9
И.В. Горончаровская, М.А. Капелькина, К.В. Иванова, Т.Г. Царькова <b>ОЦЕНКА КАЧЕСТВА СВЕЖЕЗАМОРОЖЕННОЙ ПЛАЗМЫ С ПОМОЩЬЮ ИЗМЕРЕНИЯ РЕДОКС ПОТЕНЦИАЛА</b>	11
Д.Ю. Тураев <b>МНОГОЛЕТНИЙ ОПЫТ ЭКСПЛУАТАЦИИ НЕРАСТВОРИМОГО АНОДА ИЗ ДИОКСИДА СВИНЦА НА ТИТАНОВОЙ ОСНОВЕ ПРИ ОБЕЗВРЕЖИВАНИИ ПРОМЫШЛЕННОЙ ВАННЫ УЛАВЛИВАНИЯ ДЛЯ ВАННЫ ЦИАНИСТОГО ЦИНКОВАНИЯ</b>	13
А. Ю. Крюков, А. В. Десятов, В. А. Колесников, А. Д. Милютина <b>ИСПЫТАНИЯ НАКОПИТЕЛЕЙ ЭНЕРГИИ НА ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ</b>	16
А. Д. Милютина, В. А. Колесников <b>МЕЖФАЗНЫЕ ЯВЛЕНИЯ НА УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛАХ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ В ПРИСУТСТВИИ ПАВ</b>	19
А. Д. Милютина, В. А. Колесников, А. В. Колесников <b>ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ В ПРИСУТСТВИИ ПАВ И КОАГУЛЯНТОВ</b>	22
Е.Н. Гайдуков, А.В. Колесников <b>ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ГИДРОКСИДОВ И ОКСАЛАТОВ ЛАНТАНА</b>	24
В.Б. Трифонова, Е.С. Кондратьева, А.Ф. Губин, В.А. Колесников <b>ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ МЕДИ ИЗ СЕРНОКИСЛЫХ РЕАКСТРАГИРУЮЩИХ РАСТВОРОВ В ПРОЦЕССЕ ПРОИЗВОДСТВА ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ</b>	26
Манешина В.В., Вашина Е.А., Попов А. Н. <b>ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРИСУТСТВИЯ НИТЕВОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА В ЭЛЕКТРОЛИТЕ МЕДНЕНИЯ С БЛЕСКООБРАЗУЮЩЕЙ КОМПОЗИЦИЕЙ НА ОСНОВЕ ДОБАВКИ ЦКН НА СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОЛИТА И ПОЛУЧАЕМЫХ ИЗ НЕГО ПОКРЫТИЙ</b>	28

А. А. Бояринцева, О. Ю. Логинова, Т. Е. Цупак <b>ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ФОСФОРСОДЕРЖАЩЕГО КОМПОНЕНТА НА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СПЛАВА НИКЕЛЬ-ФОСФОР ИЗ СУЛЬФАТНО- ГЛИЦИНАТНО-ХЛОРИДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ</b>	31
Благова С.В., Вашина Е.А., Попов А.Н. <b>ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРИСУТСТВИЯ ПРЕДВАРИТЕЛЬНО ОТМЫТЫХ И СТАНДАРТНЫХ КАРТРИДЖЕЙ В ЭЛЕКТРОЛИТАХ МЕДНЕНИЯ И НИКЕЛИРОВАНИЯ НА СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОЛИТОВ И ПОЛУЧАЕМЫХ ИЗ НИХ ПОКРЫТИЙ</b>	34
Е.Е. Васильев, И.А. Липатова, Н.Н. Антонова, Е.С. Давыдова, В.Т. Новиков <b>РАЗРАБОТКА ГАЗОДИФФУЗИОННЫХ КАТОДОВ ДЛЯ АІ-ВОЗДУШНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ</b>	37
Е.М. Новаев, И.А. Липатова, Е.С. Давыдова, В.Т. Новиков <b>РАЗРАБОТКА ПОЛОЖИТЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРОДА АІ-ИОННОГО АККУМАЛЯТОРА</b>	40
Панченко Н.В., Трипачев О.В., Корчагин О.В., Новиков В.Т. <b>ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ В КИСЛОРОДНОЙ РЕАКЦИИ НАНОСИСТЕМ 20% М/С В РАСТВОРАХ ДМСО</b>	42
Н.И. Калля, А.М. Гайдукова, В.А. Колесников <b>ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ НИКЕЛЯ ИЗ ПРОМЫВНЫХ ВОД</b>	44
В.А. Бродский, П.Н. Кисиленко, В.А. Колесников, М.Г. Гордиенко <b>ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ СУСПЕНЗИЙ БЕЛКОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ</b>	46
О.В. Иванова, Б.А. Хоришко, Н.Ф. Кизим, В.А. Немов, Т.Б. Кабанова, К.А. Ерёмин <b>КАТОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ МАГНЕТИТА В КИСЛЫХ СРЕДАХ</b>	49
И.М. Коновалов, А.В. Волкович, В.И. Журавлёв <b>МОДЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА КОЭФФИЦИЕНТОВ ДИФФУЗИИ КАЛЬЦИЯ, СТРОНЦИЯ, БАРИЯ В ЛЕГКОПЛАВКИХ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛАХ</b>	53
К.Г. Мушкарин, В.И. Журавлев, А.В. Волкович <b>КОЭФФИЦИЕНТЫ ДИФФУЗИИ КАТИОНОВ КАЛЬЦИЯ, СТРОНЦИЯ, БАРИЯ В ЭКВИМОЛЯРНОМ РАСПЛАВЕ ХЛОРИДОВ НАТРИЯ И КАЛИЯ</b>	56
И.О. Спешилов, М.А. Вартамян, Т.А. Ваграмян <b>ХИМИЧЕСКОЕ СЕРЕБРЕНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ ДИЭЛЕКТРИКОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ</b>	59
Р.В. Якушин, В.А. Бродский, В.А. Колесников, А.В. Чистолинов <b>ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНОЕ ИНИЦИИРОВАНИЕ ВОССТАНОВЛЕНИЯ NI(III) ИЗ МЕТАГИДРОКСИДА НИКЕЛЯ</b>	62
Н.Н. Бурмистрова, Е.Н. Иванова, М.Б. Алехина, Т.В. Конькова <b>СТАБИЛЬНОСТЬ ИНТЕРКАЛИРОВАННЫХ МОНТМОРИЛЛОНИТОВЫХ ГЛИН</b>	64

С.А. Винникова, Е.Р. Говоруха, В.А. Дьяконов, В.А. Чашин, Н.В. Нефедова <b>ТЕРМОДЕСТРУКЦИЯ ОЗОНА НА СЕРЕБРЯНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ</b>	66
Е.Р. Говоруха, С.А. Винникова, А.Ю. Петров, Н.В. Нефедова <b>ФИНИШНАЯ НЕЙТРАЛИЗАЦИЯ ОЗОНА В СИСТЕМАХ ГАЗООЧИСТКИ</b>	69
Е.В. Карлова, Е.С. Подъельникова, В.П. Луничкина, Т.В. Конькова <b>ПОРИСТЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ <math>\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3</math> ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ОТ КРАСИТЕЛЕЙ</b>	72
Е.А. Конева, Е.Ю. Либерман, И.В. Загайнов <b>НАНОДИСПЕРСНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ <math>\text{M/Gd0.1Ti0.1Zr0.1Ce0.7O}_2</math>, где М - Pt, Pd, Pt-Pd ДЛЯ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ СО</b>	75
Луничкина В.П., Подъельникова Е.С., Карлова Е.В. Либерман Е.Ю., Белова И.А <b>КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНОЕ ПОКРЫТИЕ <math>\text{M-Ce-Pr-O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3</math>/ВПЯМ, ГДЕ М – Gd, Y, ДЛЯ ОКИСЛЕНИЯ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА</b>	77
Т.С. Малышева, Е.Ю. Либерман, Т.В. Конькова <b>СИНТЕЗ НАНОДИСПЕРСНОГО ТВЕРДОГО РАСТВОРА <math>\text{SnO}_2 - \text{CeO}_2</math></b>	80
Симакина Е.А., Либерман Е.Ю., Конькова Т.В. <b>НАНОРАЗМЕРНЫЕ <math>\text{Mn-Ce-O}</math> КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ДЕТОКСИКАЦИИ ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ ОТ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА (II)</b>	83
С.А. Медведева, Е.Ю. Либерман <b>СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ МЕТОДОВ СИНТЕЗА ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО ДИОКСИДА ЦЕРИЯ</b>	86
Е.М. Колобкова, И.В. Степанова, О.Б. Петрова <b>ВИСМУТГЕРМАНАТНЫЕ СТЕКЛА, ЛЕГИРОВАННЫЕ d- И f- ЭЛЕМЕНТАМИ</b>	89
А.В. Денисенко, Н.В. Пекарева, А.Н. Морозов, А.И. Михайличенко <b>ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ФТОРИД-ИОНОВ НА МОРФОЛОГИЮ ПЛЕНОК <math>\text{TiO}_2</math>, ПОЛУЧАЕМЫХ АНОДИРОВАНИЕМ ТИТАНА В ВОДНОЭТИЛЕНГЛИКОЛЕВЫХ РАСТВОРАХ</b>	92
П.А. Афонин, Н.Е. Пудова <b>ВЫБОР УСЛОВИЙ ОСАЖДЕНИЯ КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ ДЛЯ ОЦЕНКИ ЭФФЕКТИВНОСТИ АНТИСКАЛАНТОВ</b>	95
Е.А. Бывальцев, Н.Е. Пудова <b>ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЕ АНТИСКАЛАНТОВ НА ОСАЖДЕНИЕ СУЛЬФАТА БАРИЯ</b>	97
Кекин П.А., Горбачева Д.Н., Почиталкина И.А. <b>ОЦЕНКА РАЗМЕРА ЧАСТИЦ ОБРАЗУЮЩЕЙСЯ ФАЗЫ В ПРОЦЕССЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СОЛЕЙ КАЛЬЦИЯ</b>	100
И.А. Филенко, И.А. Почиталкина, И.А. Петропавловский <b>ПОЛУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ УДОБРЕНИЙ ИЗ БЕДНОГО ФОСФАТНОГО СЫРЬЯ</b>	102

М.О. Анурова, Е.В. Ермолаева, И.В. Тайдаков, А.В. Хомяков, О.Б. Петрова <b>АНАЛИЗ СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ ЕВРОПИЯ И ОКСИФТОРИДНОГО СТЕКЛА</b>	105
Е.В. Жукова, В.А. Сиротина, Т.С. Севастьянова, О.Б. Петрова <b>СВИНЦОВЫЕ ОКСИФТОРИДНЫЕ БОРОСИЛИКАТНЫЕ СТЕКЛА, АКТИВИРОВАННЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ</b>	108
Коваленко А.Э., Мاستрюков М.В., Горбачева Д.Н., Кекин П.А., Почиталкина И.А. <b>ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОРОГОВОГО ЭФФЕКТА АНТИСКАЛАНТОВ В ПРОЦЕССЕ СПОНТАННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СОЛЕЙ КАЛЬЦИЯ</b>	111
О.А. Абу Амриа, М.Ю. Молодцова, С.В. Добрыднєв <b>ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОСАЖДЕНИЯ ОСНОВНЫХ КАРБОНАТОВ НИКЕЛЯ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЕГО СОЛЕЙ</b>	113
Д. М. Семеняко, О. А. Абу Амриа, М. Ю. Молодцова, С. В. Добрыднєв <b>ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РЕАКЦИЙ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОКСИДОВ МЕТАЛЛА И СЕРОВОДОРОДА</b>	115
А.А. Аккузина, Н.Н. Козлова, А.А. Горнак, А.В. Хомяков, Е.Н. Можевитина, И.Х. Аветисов <b>СПЕКТРАЛЬНЫЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОЧИСТОГО КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО 8-ОКСИХИНОЛЯТА ЛИТИЯ</b>	118
А.А. Аккузина, Е.П. Долотова, А.В. Хомяков, А.В. Жуков, И.Х. Аветисов <b>СТРУКТУРНЫЕ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОЧИСТОГО КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ТРИ-(8-ОКСИХИНОЛЯТА) ГАЛЛИЯ</b>	121
Е.О. Горохова, А.В. Кулебякин, Е.Е. Ломоноva <b>СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ, ЛЕГИРОВАННЫХ ИОНАМИ Yb<sup>3+</sup></b>	123
Дубовенко Е.В., Ермоченков И.М., Садовский А.П., Корнилова А.С., Аветисов И. Х. <b>АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ РАСТВОРА ПРИ ВЫРАЩИВАНИИ КРИСТАЛЛОВ СУЛЬФАТА КОБАЛЬТА-ДИКАЛИЯ С АКТИВАЦИЕЙ ПРОЦЕССА АКСИАЛЬНЫМИ НИЗКОЧАСТОТНЫМИ ВИБРАЦИЯМИ</b>	126
Н.В. Сычева, Е.Н. Можевитина, А.В. Хомяков, И.Х. Аветисов <b>ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ В КАРБИДЕ КРЕМНИЯ МЕТОДОМ МАСС- СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ</b>	128
В.Ю. Кролевецкая, М.П. Зыкова, Е.Н. Можевитина, И.Х. Аветисов <b>РАСТВОРИМОСТЬ ЖЕЛЕЗА В КУБИЧЕСКОМ СЕЛЕНИДЕ ЦИНКА</b>	131
А.А. Ислам, Е.Н. Можевитина, А.В. Хомяков, Н.Ю. Садовская, И.Х. Аветисов <b>ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЫХОДА РАСПЫЛЕНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО CdTe ДЛЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА ПРИМЕСНОЙ ЧИСТОТЫ МЕТОДОМ ВИМС</b>	133
К.В. Казьмина, Э.А. Ахметшин <b>ВЛИЯНИЕ СОСТАВА СМАЗЫВАЮЩЕ-ОХЛАЖДАЮЩИХ ЖИДКОСТЕЙ НА ХАРАКТЕР ШЛИФОВАНИЯ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КВАРЦА</b>	136

Д.С. Кузьмина, Л.С. Сальникова, В.Е. Кочурихин <b>ФОРМИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ И ПОРИСТОСТИ ГИДРООКСИДА ЛАНТАНА ПРИ ОСАЖДЕНИИ</b>	139
Е.Н. Можевитина, А.Г. Чередниченко, И.Х. Аветисов <b>ПРИМЕНЕНИЕ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА ДЛЯ КОЛИЧЕСТВЕННОЙ ОЦЕНКИ СОСТАВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ В ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ МАТЕРИАЛАХ НА ОСНОВЕ ЕВРОПИЯ</b>	142
Н.А. Салаватов, В.В. Туманов, А.И. Михайличенко <b>ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ЭКСТРАКЦИИ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ ДИ-(2-ЭТИЛГЕКСИЛ)ФОСФОНОВОЙ КИСЛОТОЙ</b>	145
А.Г. Чередниченко, А.Ю. Медведева, Н.Н. Усов <b>СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА 2-ФЕНИЛ-9,10- ДИ-(2-НАФТИЛ)АНТРАЦЕНА</b>	147
Д.Н. Горбачева, П.А. Кекин, Л.П. Морошкина, Н.С. Власовских, Р.Х. Хамизов <b>ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОЛЬФРАМА СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ В ПРОЦЕССАХ КИСЛОТНОГО ВСКРЫТИЯ ШЕЕЛИТОВЫХ И ВОЛЬФРАМИТОВЫХ РУД</b>	149

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ  
И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ  
ПРОЦЕССОВ**

УДК 543.55+ 612.111

А. И. Шапиро<sup>1</sup>, А. К. Евсеев<sup>2,\*</sup>, В. А. Колесников<sup>1</sup>, Т. Г. Царькова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125047, Москва, Миусская площадь, дом 9

<sup>2</sup>Научно-исследовательский институт скорой помощи им. Н.В. Склифосовского, Москва, Россия

129010, Москва, Большая Сухаревская площадь, дом 3

\* e-mail: [anatolevseev@gmail.com](mailto:anatolevseev@gmail.com)

## ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ ЭРИТРОЦИТОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ОПТИЧЕСКИ ПРОЗРАЧНОГО ИТО ЭЛЕКТРОДА

Исследовано изменение морфологии эритроцитов при контакте с оптически прозрачным ИТО электродом в зависимости от величины потенциала. Обнаружены обратимые морфологические переходы дискоцитов в эхиноциты и дискоцитов в стоматоциты в катодной и анодной области потенциалов соответственно. Найдены области необратимого, вплоть до полного разрушения, изменения клеток. Предположено, что явления изменения морфологии являются следствием транспорта электронов в системе клетка/электрод.

**Ключевые слова:** оптически прозрачный электрод, ИТО, потенциал, морфология эритроцита.

В настоящее время одной из важных проблем является своевременная диагностика осложнений. Известно, что нормальные эритроциты (дискоциты) могут подвергаться трансформации в дегенеративные формы (например, эхиноциты или стоматоциты в случае эритроцитов) при изменении температуры, концентрации электролита, величины рН, добавлении амфифильных и других агентов [1]. С электрохимических позиций важным было обнаружение корреляции между изменением морфологии эритроцитов и изменением трансмембранного потенциала [2].

С другой стороны, морфологические изменения эритроцитов могут происходить при непосредственном контакте с заряженными твердыми поверхностями, например, со стенкой сосуда или чужеродными материалами (например, металлическими стентами). Впервые предположение о влиянии потенциала поверхности твердой фазы на поведение клеток крови были сделаны Sawyer при исследовании процесса тромбообразования [3].

Целью настоящей работы являлось исследование влияния потенциала оптически прозрачного ИТО электрода на морфологию эритроцитов в режиме реального времени.

В работе была использована трехэлектродная ячейка, на дне которой находился оптически прозрачный ИТО электрод (Sigma-Aldrich, США) площадью 28,3 мм<sup>2</sup>, вспомогательным электродом являлся сажевый электрод, электродом сравнения хлорсеребряный электрод. Поляризационные измерения проводили с помощью потенциостата ИРС Pro L (ЗАО «Кронас», Россия) в режиме циклической развертки потенциала со скоростью 10 мВ/с.

Суспензию эритроцитов, содержащую 8·10<sup>9</sup> клеток/л, готовили разбавлением эритроцитарной массы практически здоровых добровольцев

изотоническим физиологическим раствором (0,15 М NaCl).

Морфологию эритроцитов исследовали с помощью инвертированного светового микроскопа Eclipse TS100 (Nikon, Япония) в режиме реального времени в зависимости от потенциала электрода.

Было обнаружено, что морфологическое состояние эритроцитов изменялось при изменении потенциала ИТО электрода. Оказалось, что в зависимости от области потенциалов исходные нормальные эритроциты (дискоциты) трансформировались в различные дегенеративные формы (эхиноциты, сфероциты, стоматоциты) (рис. 1). Важно, что каждая из морфологических форм образуется и существует в определенных диапазонах потенциалов.

В катодной области при потенциалах около -250 мВ наблюдалась трансформация дискоцитов в эхиноциты, которые при смещении потенциала к более отрицательным величинам трансформируются в сфероциты.

В анодной области трансформации эритроцитов не выявлено до потенциалов около +600 мВ. Весьма важный эффект заключающийся в трансформации эхиноцитов в дискоциты был обнаружен в диапазоне потенциалов от +600 мВ до +1200 мВ. В области потенциалов положительнее +1200 мВ наблюдалась трансформация дискоцитов в стоматоциты.

Важно также, что трансформация дискоцитов в дегенеративные формы являлась, как правило, обратимой. Так, при смене направления сканирования потенциала, либо отключении тока наблюдался переход эритроцита в исходное состояние.

Наконец, было найдено, что области потенциалов отрицательнее -350 и положительнее +1300 мВ соответствуют разрушению клеток.

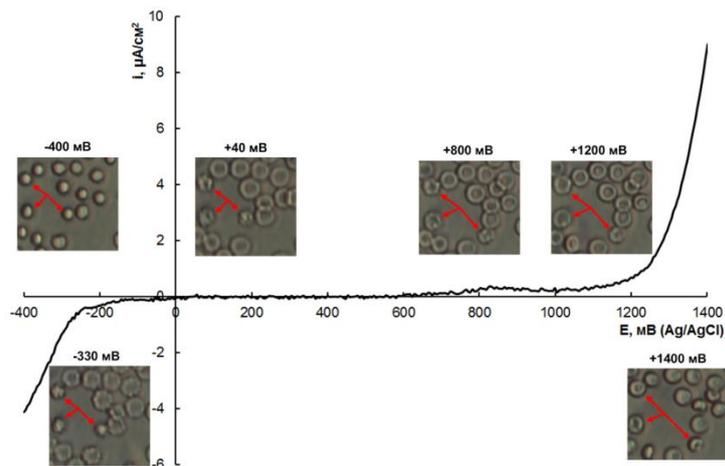


Рис. 1. Морфологические изменения дискоцитов на ИТО электроде. Стрелками выделены три исходных эхиноцита и изменения их морфологических форм, соответствующих различных потенциалам.

Наиболее вероятной причиной обнаруженных нами эффектов трансформации морфологических форм эритроцитов в системе клетка/электрод в зависимости от потенциала электрода является протекание процессов электровосстановления или электроокисления электроноакцепторных или электронодонорных функциональных групп, находящихся на поверхности мембран эритроцитов. Причиной разрушения клеток является, по нашему мнению, пробой мембраны при потенциалах отрицательнее -350 мВ и положительнее +1300 мВ.

Таким образом, обнаружены обратимые и необратимые изменения морфологических форм эритроцитов и разрушение клеток при различных величинах потенциала электрода. Обнаруженные эффекты могут быть использованы для разработки диагностических методов контроля состояния эритроцитов и, возможно, для улучшения их качества при длительном хранении.

«Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 14-29-00194)»; Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева.

*Анна Викторовна Шапиро студентка 4 курса факультета ТНВ и ВМ РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

*Евсеев Анатолий Константинович д.х.н., старший научный сотрудник лаборатории клеточных и физико-химических медицинских технологий НИИ СП им. Н.В. Склифосовского, Россия, Москва*

*Колесников Владимир Александрович д.т.н., профессор, заведующий кафедрой ТНВ и ЭП РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва*

*Царькова Татьяна Григорьевна к.х.н., профессор кафедры ТЭП РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва*

#### Литература

1. Tachev K.D., Danov K.D., Kralchevsky P.A. On the Mechanism of Stomatocyte-Echinocyte Transformations of Red Blood Cells: Experiment and Theoretical Model // Colloids Surf. B: Biointerfaces. – 2004. – Vol. 34. – P. 123-140.
2. Glaser R. Erythrocyte shape as a function of membrane electric field // Stud. Biophys. – 1978.-Vol. 74.-P. 57-58.
3. Sawyer P.N. Effect of various metal interfaces on blood and other living cells // Ann. NY Acad. Sci. – 1968. – Vol. 146. – P. 49-65.

*Shapiro Anna Igorevna<sup>1</sup>, Evseev Anatoly Konstantinovich<sup>\*2</sup>, Kolesnikov Vladimir Alexandrovich<sup>1</sup>, Tsarkova Tatiana Grigorievna<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

<sup>2</sup>N.V. Sklifosovsky Research Institute for Emergency Medicine, Moscow, Russia

\* e-mail: [anatolevseev@gmail.com](mailto:anatolevseev@gmail.com)

## ERYTHROCYTE MORPHOLOGY INVESTIGATION AT THE OPTICALLY TRANSPARENT ITO ELECTRODE SURFACE

### Abstract

Erythrocyte morphology change under contact with optically transparent ITO electrode depending on electrode potential was investigated. Detected reversible morphological transitions of discocytes to echinocytes and discocytes to stomatocytes in cathodic and anodic potential region, respectively. The area irreversible, until the complete destruction of cells changes, were found. It is expected that the phenomena of morphology changes deals with the electron transport in the cell / electrode system.

**Key words:** optically transparent electrode, ITO, potential, erythrocyte morphology.

УДК 543.554+612.1

И.В. Горончаровская\*, М.А. Капелькина, К.В. Иванова, Т.Г. Царькова  
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия  
125047, Москва, Миусская площадь, дом 9  
\* e-mail: goririna22@gmail.com

## ОЦЕНКА КАЧЕСТВА СВЕЖЕЗАМОРОЖЕННОЙ ПЛАЗМЫ С ПОМОЩЬЮ ИЗМЕРЕНИЯ РЕДОКС ПОТЕНЦИАЛА

Исследована возможность оценки качества свежемороженой плазмы при проведении процедуры карантинизации путем измерения потенциала при разомкнутой цепи (редокс-потенциала) платинового электрода в данной плазме. Было установлено, что при хранении донорской плазмы происходит смещение её редокс-потенциала в сторону положительных значений, что свидетельствует об её окислении. Предполагается, что наблюдаемое явление может быть связано с разрушением остаточных количеств форменных элементов. Сделан вывод о том, что данный метод исследования может быть использован для получения дополнительного критерия качества свежемороженой плазмы при ее анализе перед проведением процедуры трансфузии.

**Ключевые слова:** редокс-потенциал, свежемороженая плазма

В настоящее время в клинической практике широко используется трансфузия донорской плазмы крови с целью восполнения факторов коагуляции в хирургии (например, при массивной кровопотере). Свежемороженая плазма (СЗП) – это плазма, полученная от донора методом плазмафереза или из консервированной крови посредством ее центрифугирования, и замороженная при температуре  $-45^{\circ}\text{C}$ . Плазма содержит около 90% воды, 7-8% белка (альбумин,  $\alpha$ - $\beta$ - $\gamma$ -глобулины, фибриноген, а также глико- и липопротеиды), 1,1% жиров и углеводов и 0,9% неорганических веществ (электролиты и микроэлементы). Перед тем, как допустить донорскую плазму к трансфузии пациенту, она подвергается процедуре карантинизации, что подразумевает ее хранение в течение 6 месяцев при температуре ниже  $-30^{\circ}\text{C}$ . Предполагается, что такой режим хранения обеспечивает максимальную сохранность плазмы, жизнеспособность и функциональную активность всех ее компонентов [1]. Однако несмотря на то, что СЗП проходит сложный многоэтапный анализ до и после карантинизации, при ее трансфузии пациенту остается вероятность развития серьезных осложнений, таких как цитратная интоксикация, негемолитические реакции, сепсис, возможная трансмиссия вирусов (ВИЧ, гепатит и др.), острая посттрансфузионная легочная недостаточность и др. [1]. Причины таких осложнений, тем не менее, остаются не ясными. Таким образом, остается важным поиск дополнительных независимых методов анализа донорской плазмы, которые бы помогли получить новые критерии состояния плазмы перед ее трансфузией пациенту.

Одним из таких методов анализа биологических сред, может выступать метод измерения потенциала платинового электрода при разомкнутой цепи (редокс-потенциал), погруженного в исследуемую среду [2]. Измеренный подобным образом редокс-потенциал (РП) является интегральным показателем и отражает баланс окислителей и восстановителей в организме. Нарушение указанного баланса

вследствие развития различных патологических процессов отражается на смещении РП либо в сторону более положительных потенциалов (преобладание окислительных процессов), либо в сторону более отрицательных потенциалов (гипоксия). Ранее прямое измерение РП показало, что существует значительный разброс в его значениях в плазме здоровых доноров пациентов, однако причины данного явления также остаются не ясны [2].

Целью настоящей работы является исследование возможности применения метода мониторинга редокс-потенциала свежемороженой плазмы для оценки ее качества в процессе ее карантинизации.

Объектом исследования выступала плазма, полученная из цельной крови 20 практически здоровых доноров-добровольцев, путем процедуры плазмафереза. Полученная плазма была разделена на пробы и перенесена в криопробирки. Далее, плазма замораживалась и оставлялась на хранение в течение 6 месяцев при температуре  $-40^{\circ}\text{C}$  в низкотемпературной холодильной установке (при условиях, соответствующих процедуре карантинизации). Непосредственно перед исследованием плазма оттаивалась в водяной бане при температуре  $37^{\circ}\text{C}$ . Измерение РП образцов плазмы производилось в день плазмафереза до замораживания, на 1,3,7,14 сутки, через 1,2,3,4,5 и 6 месяцев хранения.

Измерение потенциалов платинового электрода в донорской плазме проводилось на платиновом электроде площадью  $3.3 \times 10^{-2} \text{ см}^2$ , согласно методике описанной в работе [2], в качестве электрода сравнения служил насыщенный хлоридсеребряный электрод. Для измерений величин потенциала и записи зависимостей указанного потенциала от времени использован потенциостат ИРС-compact (ООО НТФ «Вольта»). Объем образцов жидкостей для исследований составлял 2.0 мл.

Результаты мониторинга СЗП приведены на рис.1.

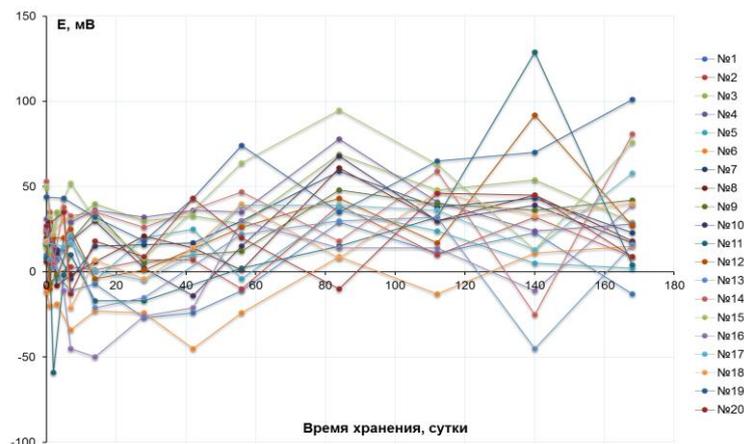


Рис.1. Зависимость редокс-потенциала свежемороженой плазмы от времени ее хранения

Как можно видеть из рисунка, в день забора плазмы РП варьировал в пределах от -12 мВ до +53 мВ, а к концу хранения от -13 мВ до +101 мВ. Так, величина РП СЗП 7 доноров к концу хранения изменилась в сторону отрицательных значений относительно исходной плазмы. При этом  $\Delta RP = (RP_{нач} - RP_{кон})$  составила от -3 мВ до -23 мВ, что говорит о смещении окислительно-восстановительного равновесия в плазме в сторону антиоксидантов. РП СЗП остальных доноров сместился в сторону положительных значений, при этом  $\Delta RP$  составила от 3 мВ до 57 мВ, что свидетельствует об окислении плазмы в процессе ее хранения, несмотря на низкотемпературный режим.

Таким образом, очевидно, что к концу срока хранения СЗП претерпевает значительные изменения в своем состоянии по сравнению с ее

состоянием до карантинизации. РП плазмы, готовой к трансфузии пациенту, имеет более положительные значения, что отвечает ее окисленному состоянию. Вероятно, это может быть связано с деградацией остаточных количеств форменных элементов крови в плазме. Можно предположить, что переливание плазмы со значительными положительными значениями РП может привести к развитию осложнений у пациента. Обнаруженный эффект может быть использован в качестве дополнительного критерия при анализе свежемороженой плазмы перед ее трансфузией.

«Исследование выполнено за счёт гранта Российского научного фонда (проект № 14-29-00194)»; Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева.

**Горнчаровская Ирина Викторовна**, аспирант кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

**Капелькина Марина Анатольевна**, студент кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва

**Иванова Кристина Валерьевна**, студент кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва

**Царькова Татьяна Григорьевна**, к.х.н., профессор кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва

### Литература

1. Рагимов А.А., Щербакова Г.Н. Инфузионно-трансфузионная терапия. – М.: ГЭОТАР-Медиа, 2014. -248 с.
2. Хубутия М.Ш., Евсеев А.К., Колесников В.А. Измерения потенциала платинового электрода в крови, плазме и сыворотке крови // Электрохимия. — 2010 — Т. 46, №. 5. — С. 569-573.

*Goroncharovskaya Irina Viktorovna\**, *Kapelkina Marina Anatolievna*, *Ivanova Kristina Valerievna*, *Tsarkova Tatiana Grigorievna*

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

\* e-mail: goririna22@gmail.com

## FRESH FROZEN PLASMA QUALITY ESTIMATION BY MEASURING REDOX POTENTIAL

### Abstract

The possibility of fresh frozen plasma (FFP) quality estimating during its quarantization process by measuring of the redox potential was investigated. It was found that during the storage there are positive shifts of redox potential of FFP. It was assumed that the shift of the redox potential might be attributed to decay of residual quantities of blood cells in plasma. So this method of investigation can be use to estimate the quality of fresh frozen plasma after quarantine prior to use it in transfusion procedure.

**Key words:** fresh frozen plasma; redox potential

УДК 541.135

Д.Ю. Тураев \*

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

\* e-mail: membr\_electr@mail.ru

## МНОГОЛЕТНИЙ ОПЫТ ЭКСПЛУАТАЦИИ НЕРАСТВОРИМОГО АНОДА ИЗ ДИОКСИДА СВИНЦА НА ТИТАНОВОЙ ОСНОВЕ ПРИ ОБЕЗВРЕЖИВАНИИ ПРОМЫШЛЕННОЙ ВАННЫ УЛАВЛИВАНИЯ ДЛЯ ВАННЫ ЦИАНИСТОГО ЦИНКОВАНИЯ

Приведены результаты многолетней эксплуатации нерастворимого анода на титановой основе с рабочим слоем из диоксида свинца в процессе электрохимической очистки ванны улавливания от цианид-ионов и соединений цинка. Электрохимический метод очистки позволяет обезвреживать как промывную воду, так и разбавленный промышленный электролит цианистого цинкования. В процессе очистки промывной воды в ванне улавливания концентрация ионов цинка и цианид-ионов было снижена до 0,15 и 0,46 г/л соответственно. Для окисления цианид-ионов необязательно присутствие хлорид-ионов или гидроксида натрия. Результаты промышленных испытаний показывают высокую электрохимическую и химическую стойкость нерастворимого анода, который выдержал трехлетний непрерывный контакт с промывной водой, в том числе, пропускание 130000Ач за 6000 ч. Отсутствие заметных повреждений, а также отклонений в режиме электролиза, указывают на электротехническую стабильность составных частей электрода (нерастворимого анода) и всей конструкции нерастворимого анода в целом.

**Ключевые слова:** цианид-ион, ион цинка, ванна улавливания, диоксид свинца на титане, электрохимическая стойкость, электрохимический метод обезвреживания, нерастворимый анод.

При использовании цианистых электролитов цинкования образуются особо токсичные жидкие отходы: промывная вода и отходы электролита, которые часто обезвреживаются реагентным методом с использованием хлорсодержащих окислителей. В этом случае обезвреженный раствор нельзя использовать повторно для промывки деталей. Электрохимический метод обработки заключается в окислении цианид-ионов на нерастворимом аноде и имеет возможность повторного использования промывной воды. Если в качестве нерастворимого анода используется графит, то продукты постепенного разрушения графита затрудняют повторное использование обезвреженной промывной воды. В качестве нерастворимого анода возможно использование и других материалов, однако, недостаточно сведений об их электрохимической и химической стойкости при длительной эксплуатации. В качестве нерастворимого анода в данной работе был выбран титан с активным слоем из армированного диоксида свинца, изготовленный согласно [1]. Титан известен своей химической и электрохимической стойкостью, а диоксид свинца обладает высоким перенапряжением выделения кислорода, как в кислой, так и в щелочной среде, что подразумевает второстепенность протекания реакции окисления молекул воды или гидроксид-ионов (в щелочной среде). Необходимо отметить, что окислительные свойства диоксида свинца резко уменьшаются с ростом рН раствора - в щелочной среде диоксид свинца обладает слабыми окислительными свойствами. Этот факт позволяет предположить затруднение разрушения рабочего слоя из диоксида

свинца за счет протекания реакции химического взаимодействия диоксида свинца с цианид-ионами. Из литературы известно, что электрическое сопротивление нерастворимого титанового анода с рабочим слоем из диоксида свинца будет постепенно возрастать и препятствовать протеканию электрического тока, если анодный выход по току кислорода будет больше нуля. Эта проблема, согласно литературным данным, была решена за счет создания электропроводного разделительного слоя из оксидов металлов или графита между титаном и диоксидом свинца. Однако, в этом случае, при электролизе, у титановой основы будет большее значение электродного потенциала по отношению к диоксиду свинца или к раствору, что сохраняет возможность разрушения основы из титана при определенных условиях, например, при высокой анодной плотности тока, высокой разности потенциалов в системе электрод-раствор, разрушение рабочего слоя, агрессивный состав раствора и т.д. Эти проблемы были решены при использовании специальной конструкции анода, изложенной в [1].

Используемый в данной работе нерастворимый анод из титана с рабочим слоем из диоксида свинца представляет собой сложную конструкцию, использующую армирование покрытия из диоксида свинца химически стойким материалом. Само же покрытие состоит из чистого диоксида свинца и не содержит заметного количества трещин или пор. Фотография поперечного среза покрытия, состояния поверхности покрытия и элементный состав покрытия приведены на рис. 1 и 2.

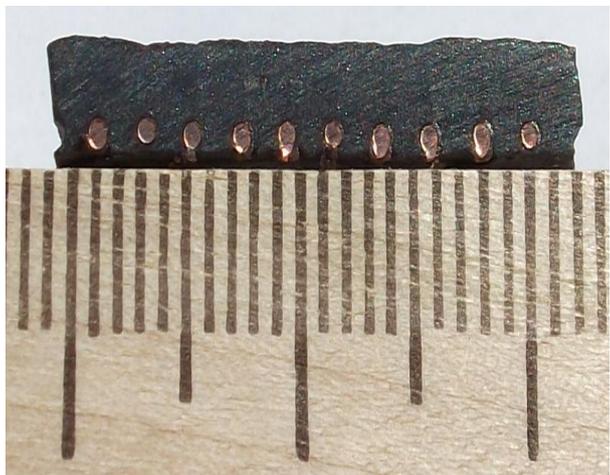


Рис. 1. Из нерастворимого анода PbO<sub>2</sub>-Ti, предназначенного для промышленных целей, был получен срез образца армированного покрытия из диоксида свинца размерами 23x5 мм, отделенного от титановой основы.

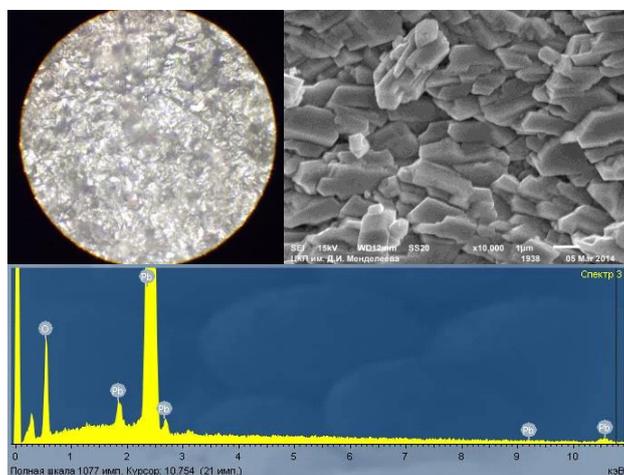


Рис. 2. Поверхность рабочего слоя из диоксида свинца под оптическим (x350) (фото слева) и электронным микроскопом (x10000) (фото справа) представляет собой плотно сцепленные кристаллы диоксида свинца. Фото внизу – спектральный анализ кристаллов диоксида свинца – видны четкие пики от свинца и кислорода, другие элементы не обнаружены

При промышленной эксплуатации нерастворимого анода из титана с рабочим слоем из диоксида свинца электрические режимы электролиза (сила тока и напряжение) в зависимости от времени не выходили за установленный диапазон значений, рис. 3, а зависимости количества электричества от времени имели линейный характер, рис. 4, что подтверждает электрическую стабильность как составных частей, так и всего нерастворимого анода в целом.

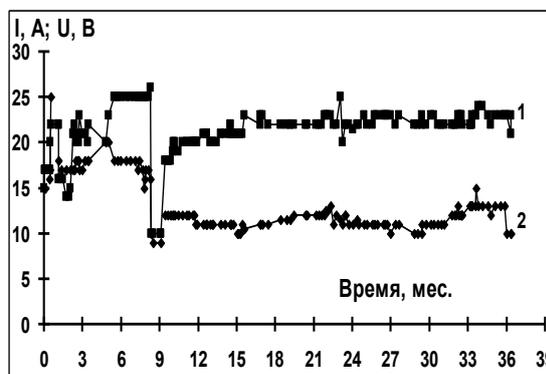


Рис. 3. Зависимость режима электролиза от времени: 1 – I, А, 2 – U, В.

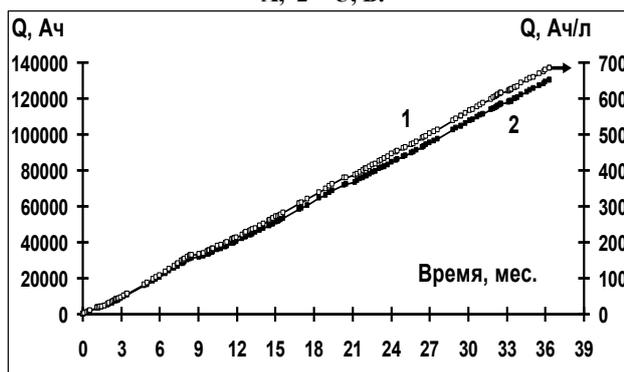
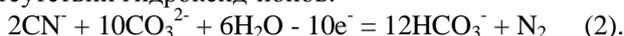


Рис. 4. Зависимость количества пропущенного электричества от времени: 1 - Q, Ач, 2 - Q, Ач/л.

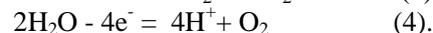
В процессе электролиза промывной воды в ванне улавливания концентрация цианид ионов уменьшается за счет их окисления на поверхности из диоксида свинца:



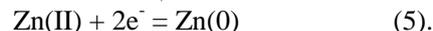
Реакция (1) сопровождается расходом гидроксид-ионов и накоплением карбонат-ионов. Процесс окисления цианид-ионов может идти и при отсутствии гидроксид-ионов:



Побочной анодной реакцией является окисление молекул воды и гидроксид-ионов с выделением кислорода:



Одновременно с анодными процессами, на катоде происходит восстановление соединений цинка (II) до металлического цинка:



Побочной катодной реакцией является восстановление молекул воды с выделением газообразного водорода:



Зависимости концентрации соединений цинка, цианида, гидроксида, карбоната и гидрокарбоната натрия от удельного количества пропущенного электричества приведены на рис. 5 и 6.

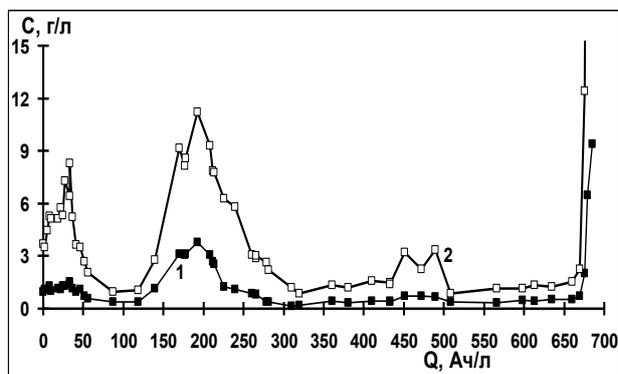


Рис. 5. Концентрация в ванне улавливания, г/л: 1 -  $Zn(II)$ , 2 -  $NaCN$  в зависимости от удельного количества пропущенного электричества,  $Q$ ,  $Aч/л$ , после пропускания 650  $Aч/л$  установка обезвреживает концентрированные отходы электролита цианистого цинкования.

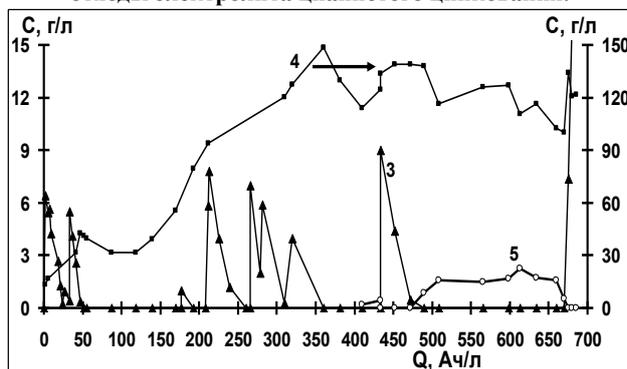


Рис. 6. Концентрация в ванне улавливания, г/л: 3 -  $NaOH$ , 4 -  $Na_2CO_3$ , 5 -  $NaHCO_3$  в зависимости от удельного количества пропущенного электричества,  $Q$ ,  $Aч/л$ , после пропускания 650  $Aч/л$  установка обезвреживает концентрированные отходы электролита цианистого цинкования.

Разработанная технология позволяет уменьшить в промывной воде ванны улавливания концентрацию цианид-ионов до 0,46 г/л, ионов цинка до 0,15 г/л, снизить вынос цианид-ионов в 30-100 раз, ионов цинка в 50-120 раз в промывные воды, поступающие в систему общецеховых стоков. Трехлетние производственные испытания показали высокую электрохимическую и химическую стойкость нерастворимого анода из титана с рабочим слоем из диоксида свинца при  $i_{ан.} = 20-25 A/дм^2$  в процессе обезвреживания цианид-анионов в ванне улавливания для ванны цианистого цинкования. Нерастворимый анод из титана с рабочим слоем из диоксида свинца выдержал трехлетний непрерывный контакт с промывной водой ванны улавливания, содержащей, г/л: цианид-ионов 0,46-5,94, ионов цинка 0,15-3,7 при пропускании количества электричества 130000  $Aч$  в течение 6000 рабочих часов без заметного изменения состояния рабочей поверхности нерастворимого анода и без ухудшения его электрических характеристик. За время работы установки было обезврежено 10,3 кг цианида натрия ( $ВТ_{ср. NaCN} = 8,7\%$ , для  $n=2e^-$ ) и извлечено 2,5 кг цинка ( $ВТ_{ср. Zn} = 1,5\%$ ). Нерастворимый анод из титана с рабочим слоем из диоксида свинца пригоден и для обезвреживания отходов разбавленного электролита цианистого цинкования, содержащего, г/л: 23,3 цианид-ионов, ионов цинка 6,45.

Тураев Дмитрий Юрьевич, н.с., к.т.н. докторант, кафедра ТЭП, РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва

#### Литература

1. Тураев Д.Ю. Способ изготовления электрода из диоксида свинца. Патент RU 2318080 С1 Россия. Заявлено 12.05.06. Опубликовано 27.02.08 Бюл. №6.

Turaev Dmitriy Yurevich\*

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

\* e-mail: membr\_electr@mail.ru

### LONG-TERM OPERATING EXPERIENCE OF THE INSOLUBLE ANODE FROM LEAD DIOXIDE ON THE TITANIUM BASIS AT NEUTRALIZATION OF THE INDUSTRIAL BATH OF CATCHING FOR THE BATH OF CYANIDE ZINC PLATING

#### Abstract

Results of long-term operation of the insoluble anode on a titanium basis with working bed from dioxide of lead in the course of electrochemical purification of a bath of catching from cyanides-ions and zinc connections are resulted. The electrochemical method of purification allows to neutralise both washing water, and the diluted with industrial electrolyte of cyanide zinc plating. In the course of washing water purification in a bath of catching ion density of zinc and cyanides-ions was it is reduced to 0,15 and 0,46 g/l accordingly. For oxidation of cyanides-ions unessentially presence of chlorides-ions or sodium oxyhydroxide. Results of industrial tests show high electrochemical and reagent resistance of the insoluble anode which has sustained three-year continuous contact to washing water, including, passing 130000  $Aч$  for 6000 h. Absence of appreciable damages, and also deviations in an electrolysis mode, specify in electrotechnical stability of components of an electrode (the insoluble anode) and all design of the insoluble anode as a whole.

**Keywords:** cyanide-ion, a zinc ion, a catching bath, lead dioxide on the titan, electrochemical firmness, an electrochemical method of neutralisation, the insoluble anode.

УДК 544.076.2

А. Ю. Крюков, А. В. Десятов, В. А. Колесников, А. Д. Милютин\*

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия  
125047, Москва, Миусская пл., д. 9.\* e-mail: [alenchik-1991@mail.ru](mailto:alenchik-1991@mail.ru)**ИСПЫТАНИЯ НАКОПИТЕЛЕЙ ЭНЕРГИИ НА ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ**

Проведены экспериментальные исследования по влиянию природы электролита и технологий обработки углеродного материала на электрохимические характеристики суперконденсатора. Получены экспериментальные зависимости удельной емкости суперконденсатора, а также динамика заряда и разряда во времени и изменение средней мощности суперконденсатора. Из полученных зависимостей рассчитаны величины таких характеристик как: удельная энергия, удельная мощность, удельная емкость, удельное сопротивление, а также КПД по энергии и КПД по емкости.

**Ключевые слова:** суперконденсатор, накопитель энергии, углеродные нанотрубки, электрохимические характеристики.

Суперконденсаторы – это электрохимические устройства, отдающие большое количество энергии за малый промежуток времени, и являются перспективной системой для создания промышленных накопителей энергии. Основными требованиями для выбора суперконденсатора становятся: высокий ресурс службы (более 500 тыс. циклов), срок работы 5-10 лет, низкая себестоимость производства, высокие значения мощности в расчете на 1 кг электродного материала, стабильность электролита и большой рабочий диапазон напряжений 0...4 В [1, 2].

В данной статье представлены результаты экспериментальных исследований по влиянию природы электролита, технологии обработки углеродного материала на электрохимические характеристики суперконденсатора, такие как: удельная энергия, удельная мощность, удельная

емкость, удельное сопротивление, а также КПД по энергии и КПД по емкости. В работе использованы классические электрохимические методы: метод циклической вольтамперометрии и хронопотенциометрический метод.

Объектами исследования являются электрохимические суперконденсаторные ячейки образец №1 и №2, разработанные в РХТУ им. Д.И. Менделеева, с характеристиками, приведенными в таблице 1.

В представленных объектах в качестве одного из компонентов электрода является углеродный наноматериал со следующими основными техническими характеристиками: - удельная поверхность: > 1800 м<sup>2</sup>/г; - удельное сопротивление: 0,04 – 0,06 Ом·см; - химический состав: С > 95%, О ≈ 1...5 %, Cl < 0.5 %; - зольность: менее 0,5%.

**Таблица 1. Основные характеристики электрохимической ячейки**

Модель ячейки Характеристика	Образец №1	Образец №2
Расшифровка электрода	Уголь марки УЕС–8В – 88%, сажа – 5%, связующее – 6%, УНЧ – 1%	Уголь марки УЕС–8В – 88%, сажа – 5%, связующее – 6%, УНЧ – 1%
Масса электрода, г	0,357	0,376
Электролит	1,4 М LiPF <sub>6</sub> +EC\DMC (1:1) + + 2 % VC.	EmimBF <sub>4</sub> + AN(40 %)
Масса электролита, г	0,966	0,94
Общая масса сборки, г	3,7423	3,655 грамм

С использованием комплекса электрохимических методов получены экспериментальные зависимости по удельной емкости суперконденсаторов, динамика заряда и разряда суперконденсаторов во времени, изменение средней мощности суперконденсатора. Характер зависимостей представлен в качестве примера на рисунках 1-3.

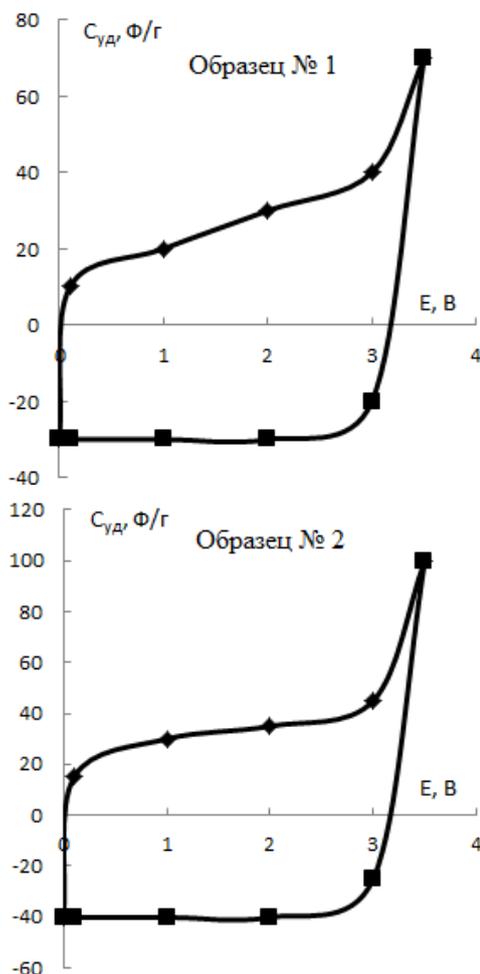


Рис. 1. Удельная емкость образцов суперконденсаторов. Условия: 3,8 В; 60°С.

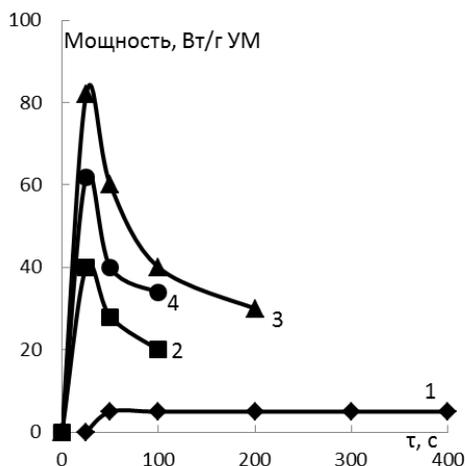


Рис. 2. Изменение средней мощности суперконденсаторов во времени.

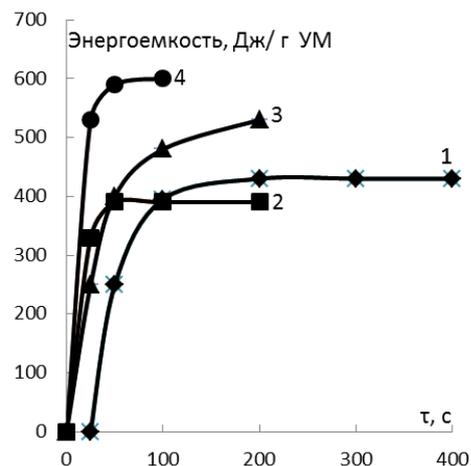


Рис. 3. Динамика заряда/разряда суперконденсаторов во времени.

Значения КПД по энергии и емкости определены из соотношений:

$$\eta_{эн} = \frac{E_{раз}}{E_{зар}}, \quad \eta_{ток} = \frac{C_{раз}}{C_{зар}}, \quad (1, 2)$$

где  $\eta$  – КПД;  $E_{раз}$  и  $E_{зар}$  – энергии разрядки и зарядки соответственно, Вт·ч/г.  $C_{раз}$  и  $C_{зар}$  – емкости разрядки и зарядки соответственно, Кл.

Исследовалось сравнение энергоемкостных характеристик суперконденсаторных ячеек с электролитами: EmimBF<sub>4</sub> + AN (Ацетонитрил) 40%; электролит на основе ДМС (диметилсульфоксид) и солей лития.

Параметры испытания:

- диапазон напряжений: 0–1800 мВ; скорость развертки: 10 мВ/с; количество циклов: 10;
- диапазон напряжений: 0–2400 мВ; скорость развертки: 10 мВ/с; количество циклов: 10;
- диапазон напряжений: 0–2600 мВ; скорость развертки: 10 мВ/с; количество циклов: 2.

Результаты исследования данных объектов приведены ниже в таблице 2.

Анализ показывает, что значения характеристик суперконденсатора №2 с электролитом EmimBF<sub>4</sub> + AN (Ацетонитрил) 40% значительно более высокие, чем с электролитом на основе ДМС (диметилсульфоксид) и солей лития. В частности мощность образца №2 при напряжении 2400 мВ – 1,03 Вт/г (образец №1 – 0,09 Вт/г), емкость 31,4 Ф/г (№2) и 13,5 Ф/г (№1), КПД по энергии 0,81 (№2) и 0,47 (№1). Указанные эффекты связаны с широким электрохимическим окном для ионной жидкости EmimBF<sub>4</sub> и отсутствием органических примесей, способных участвовать в электрохимических реакциях и снижать электрохимические характеристики системы.

Таблица 2. Энергетические характеристики ячеек

Образец	Напряжение, мВ	Энергия, Дж/г	Мощность, Вт/г	Емкость, Ф/г	Уд. сопротивление, Ом/г	КПД по энергии	КПД по емкости
№ 1	1800	15,60	0,17	30,09	0,10	0,78	1,00
	2400	23,63	1,03	31,39	0,27	0,81	0,99
№2	2400	8,76	0,09	13,05	0,95	0,47	0,98
	2600	12,21	0,11	12,42	1,23	0,47	0,60

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 14-29-00194) Российского химико-технологического университета им. Д. И. Менделеева.

**Крюков Александр Юрьевич**, к.х.н., доцент кафедры физической химии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

**Десятов Андрей Викторович**, д.т.н., профессор кафедры промышленной экологии РХТУ имени Д.И.Менделеева, Россия, Москва.

**Колесников Владимир Александрович**, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

**Милютина Алёна Дмитриевна**, аспирант кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

#### Литература

1. Lufrano F., Staiti P. Mesoporous carbon materials as electrodes for electrochemical supercapacitors // Int. J. Electrochem. Sci. – 2010. – V. 5. – P. 903-916.
2. Кузнецов В.П., Компан М.Е., Кравчик А.Е. Двойнослойные конденсаторы (ионисторы) на основе нанопористых углеродных материалов – перспективные накопители электроэнергии // АЭЭ. – 2007. - № 2(46). – С. 106-109.

*Krjukov Alexander Ur'evich, Desyatov Andrey Viktorovich, Kolesnikov Vladimir Alexandrovich, Miluytina Alyona Dmitrievna\**

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

\* e-mail: [alenchik-1991@mail.ru](mailto:alenchik-1991@mail.ru)

## TESTING OF ENERGY STORAGES ON THE INFLUENCE OF THE NATURE OF ELECTROLYTES

### Abstract

Experimental studies on the influence of the nature of the electrolyte and technologies for processing carbon material in the electrochemical characteristics of the supercapacitor is conducted. The experimental dependence of the specific capacitance of the supercapacitor was obtained, as well as the dynamics of the charge and discharge time and change of average power of the supercapacitor. Values is calculated from obtained dependences of such characteristics as specific energy, specific power, specific capacitance, specific resistance and energy efficiency and capacity efficiency.

**Key words:** supercapacitor, energy storage, carbon nanotubes, electrochemical characteristics.

УДК 546.26; 544.77.023.522

А. Д. Милютин\*, В. А. Колесников

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия  
125047, Москва, Миусская пл., д. 9.\* e-mail: [alenchik-1991@mail.ru](mailto:alenchik-1991@mail.ru)**МЕЖФАЗНЫЕ ЯВЛЕНИЯ НА УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛАХ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ В ПРИСУТСТВИИ ПАВ**

Приведены исследования таких важных характеристик межфазных явлений, как гидродинамический радиус, изоэлектрическая точка, электрокинетический потенциал и наличие функциональных групп поверхности. На основании проводимых исследований получены результаты, позволяющие расширить представления о межфазных явлениях на границе раздела УНМ – H<sub>2</sub>O – электролит – ПАВ, учитывать природу УНМ и разрабатывать технологические стадии для обработки поверхности и контроля целевых параметров образца. Изученные межфазные явления подтверждают сходство механизма заряжения поверхности углеродных наноматериалов с механизмом заряжения поверхности оксидов.

**Ключевые слова:** межфазные явления, углеродные наноматериалы, гидродинамический радиус, изоэлектрическая точка, электрокинетический потенциал, функциональные группы.

Углеродные наноматериалы обладают широким спектром свойств, которые позволяют использовать их в различных областях науки и техники для создания новых материалов [1,2].

В данной работе представлены результаты исследования 3 типов углеродных материалов, основные технические характеристики ниже.

*Углеродные нанотрубки (УНТ).* Удельная поверхность 552 м<sup>2</sup>/г; удельное сопротивление 0,04 – 0,06 Ом•см; насыпной вес 0,27 г/см<sup>3</sup>; химический состав: С > 90%, О 1-6%, Cl < 1%, Со < 5%, Мо < 1%; зольность < 0,5%.

*Углеродные наночешуйки (УНЧ).* Удельная поверхность 326 м<sup>2</sup>/г; удельное сопротивление 0,04 – 0,06 Ом•см; насыпной вес 0,07 г/см<sup>3</sup>; химический состав: С > 95%, О 1-5%, Cl < 0,5%; зольность < 0,5%.

*Углеродные нановолокна (УНВ).* Удельная поверхность 50-100 м<sup>2</sup>/г; удельное сопротивление 0,04 – 0,06 Ом•см; насыпной вес 0,2 г/см<sup>3</sup>; химический состав: С > 85%, О 1-6%, Cl < 1%, Fe < 10%; зольность < 5%.

Определение гидродинамического радиуса частиц дисперсной фазы и электрокинетического потенциала в водных растворах проводили методом динамического светорассеяния на установке PHOTOCOR Compact-Z.

Эксперименты по измерению точки нулевого заряда (pH<sub>0</sub>) и его сдвигов при различных концентрациях электролита проводилась с помощью методики отдельных навесок, в котором фиксируют изменение pH во времени в течении 10-15 минут в зависимости от исходных значений pH > pH<sub>0</sub> и pH < pH<sub>0</sub> при добавлении УНМ [3].

Одной из важных стадий в технологиях с применением углеродных наноматериалов является стадия получения устойчивого водного раствора в присутствии поверхностно-активного вещества, а также достижение стабильности в течение длительного времени.

В работе исследовались суспензии УНМ с ПАВ 3 типов: неионогенный ПАВ «Тритон X-100», катионный Септапав и Na-DDS, ПАВ анионной природы, в дистиллированной воде. В таблице 1 приведены результаты определения гидродинамического радиуса углеродного материала (УНЧ) в водном растворе электролита.

Анализ данных показывает, что величина pH раствора оказывает незначительное влияние на гидродинамический радиус частиц углеродных наночешуек. Максимальные значения для системы без ПАВ наблюдаются в нейтральной области pH 7,0 при различных значениях количества дисперсной фазы (0,1 мл ПАВ+УНЧ; 1,0 мл ПАВ+УНЧ). В присутствии неионогенного ПАВ максимум смещается к pH=8-9. Размер частиц уменьшается при снижении pH до 3,0 и увеличивается при pH 11,0. В системе КПАВ-УНМ наблюдается уменьшение гидродинамического радиуса на 10-15%. Влияние АПАВ на гидродинамический радиус не велико. Таким образом, в реальных системах используемых суспензий УНМ+ПАВ размер частиц составляет 800-1000 нм.

Методом титрования определено содержание функциональных групп, участвующих в кислотно-щелочном равновесии на границе раздела УНМ-водный раствор электролита.

Образец 1 (УНТ) содержит 0,054 ммоль/г фенольных (гидроксидных) групп, 0,2 ммоль/г карбонильных групп, а в образец 2 (УНЧ) – 0,29 ммоль/г фенольных и 0,67 ммоль/г карбонильных групп. Карбоксильные группы отсутствуют в обоих образцах. Указанные выше группы отвечают за кислотно-основные свойства углеродных наноматериалов.

Исследовано влияние состава раствора, ПАВ и величины pH на электрокинетический потенциал в системе УНЧ-H<sub>2</sub>O-ПАВ-NaNO<sub>3</sub>(10<sup>-3</sup> М). Экспериментальные данные представлены в таблице 2.

Таблица 1. Результаты определения гидродинамического радиуса частиц в системе УНЧ+ПАВ+10<sup>-3</sup> М NaNO<sub>3</sub>.

Концентрация	рН	Преобладающий гидродинамический радиус, нм			
		Неионогенный ПАВ	Катионный ПАВ	Анионный ПАВ	Без ПАВ
ПАВ – 20 мг/л УНМ – 20 мг/л	3	892	760	907	932
	5	951	822	965	935
	7	911	857	960	978
	9	962	863	983	974
	11	872	849	983	972

Таблица 2. Влияние рН раствора и ПАВ на электрокинетический потенциал в системах УНЧ+ПАВ+10<sup>-3</sup> М NaNO<sub>3</sub>.

рН	Электрокинетический потенциал, мВ			
	Неионогенный ПАВ	Катионный ПАВ	Анионный ПАВ	Без ПАВ
3	-10	+10	-14	-16
5	-11	+5	-15	-18
7	-12	+4	-16	-20
9	-23	+1	-15	-23
11	-24	-1	-27	-29

Анализ зависимостей  $\zeta = f(\text{pH})$  показывает, что величина рН оказывает влияние на изменение заряда поверхности и величину  $\zeta$ -потенциала. Наиболее сильное влияние происходит при увеличении рН от 7 до 11. Величина  $\zeta$ -потенциала достигает -25; -30 мВ.

Влияние анионного ПАВ практически отсутствует, что свидетельствует об отсутствии адсорбции анионных ПАВ на данных образцах. Катионный ПАВ адсорбируется на поверхности и приводит к существенному изменению заряда. Тот факт, что в диапазоне рН 3-7 в отсутствии ПАВ или присутствии неионогенного ПАВ не определена изоэлектрическая точка  $\zeta=0$ , свидетельствует о наличии хемосорбирующего кислорода, оставшегося на поверхности и после обработки в концентрированных растворах кислот.

Исследования, проведенные с углеродными нановолокнами показывают, что  $\zeta$ -потенциал зависит от рН раствора и состояния поверхности (окисленные или неокисленные материалы). Экспериментальные данные представлены в таблице 3.

Анализ показывает, что с ростом величины рН отрицательное значение  $\zeta$ -потенциала возрастает. В сильно кислых средах рН 0,6 на окисленных УНВ наблюдается смена знака заряда  $\zeta$ -потенциала. Тенденции  $\zeta = f(\text{pH})$  на углеродных нановолокнах и углеродных наночешуйках совпадают, также близки и абсолютные значения  $\zeta$ -потенциала.

Таблица 3. Влияние рН раствора на  $\zeta$ -потенциал углеродных нановолокон.

рН раствора	$\zeta$ -потенциал, мВ		
	УНВ	УНВ <sub>окисл.</sub>	УНЧ
0,6	-3	+2	-4
2,0	-9	-3	-10
3,0	-9	-10	-16
5,0	-10	-14	-18
6,0	-16	-14	-18
7,0	-17	-16	-20
9,0	-19	-19	-23

Обнаруженные выше закономерности очень схожи с поведением оксидов и гидроксидов металлов в водных растворах электролитов и механизмом заряжения поверхности, связанный с ионизацией поверхностных групп при изменении рН раствора. В результате ионизации поверхностных групп при некотором значении рН = рН<sub>0</sub> наблюдается точка нулевого заряда (ТНЗ). При рН > рН<sub>0</sub> поверхность заряжена отрицательно, при рН < рН<sub>0</sub> – положительно [12].

При контакте УНМ с раствором электролита наблюдались процессы, связанные с изменением кислотно-основных свойств раствора и дисперсной фазы. Анализ зависимости изменения рН раствора от времени показывает, что стационарные значения достигаются за 5-10 мин в зависимости от состава раствора и характеристик углеродного наноматериала.

Значение рН<sub>0</sub> для углеродных нанотрубок (образец 1) в растворах 10<sup>-3</sup> моль/л – 6,3±0,1, для

окисленных образцов  $pH_0 = 7,0 \pm 0,1$ , а для углеродных наночешуек  $pH_0 = 5,5 \pm 0,1$ .

Таким образом, на основании проводимых исследований получены результаты, позволяющие расширить представления о межфазных явлениях на границе раздела УНМ –  $H_2O$  – электролит – ПАВ, учитывать природу УНМ и разрабатывать

технологические стадии для обработки поверхности и контроля целевых параметров образца.

Изученные межфазные явления подтверждают сходство механизма заряжения поверхности углеродных наноматериалов с механизмом заряжения поверхности оксидов.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 14-29-00194) Российского химико-технологического университета им. Д. И. Менделеева.*

*Милютина Алёна Дмитриевна, аспирант кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва*

*Колесников Владимир Александрович, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва*

### Литература

1. Мищенко С.В., Ткачев А.Г. Углеродные наноматериалы. Производство, свойства, применение. - М.: Машиностроение. 2008. 315 с.
2. Загоровский Г.М., Сидоренко И.Г., Лобанов В.В. Электроды из углеродных нанотрубок в электрохимических сенсорах // Химия, физика и технология поверхности. - 2010. - Т. 1. №3. - С. 303–307.
3. Г.А. Кокарев, В.А. Колесников, Ю.И. Капустин. Межфазные явления на границе раздела оксид/раствор. - М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. – 2004. – С. 72.
4. Кузнецов В.П., Компан М.Е., Кравчик А.Е. Двойнослойные конденсаторы (ионисторы) на основе нанопористых углеродных материалов – перспективные накопители электроэнергии // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» АЭЭ. – 2007. - № 2(46). – С. 106-109.
5. Yu-Zhuan Su, Yong-Chun Fu, Yi-Min Wei, Jia-Wei Yan, and Bing-Wei Mao. The Electrode/Ionic Liquid Interface: Electric Double Layer and Metal Electrodeposition // A European Journal of Chemical Physics and Physical Chemistry. – 2010. – Vol. 11. – P. 2764 – 2778.

*Miluytina Alyona Dmitrievna\*, Kolesnikov Vladimir Alexandrovich*

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

\* e-mail: [alenchik-1991@mail.ru](mailto:alenchik-1991@mail.ru)

## INTERPHASE PHENOMENA ON CARBON NANOMATERIALS IN AQUEOUS SOLUTIONS IN THE PRESENCE OF SURFACTANTS

### Abstract

Information about such important characteristics of interphase phenomena as hydrodynamic radius, isoelectric point, Zeta potential and the presence of functional groups of the surface is given. The results allow to expand understanding of interfacial phenomena at the interface of CNM –  $H_2O$  – electrolyte – surfactant, to consider the nature of the CNM and to develop process steps for surface treatment and monitoring of target parameters of the sample. Studied interfacial phenomena confirm the similarity of the mechanism of charging the surface of carbon nanomaterials with the mechanism of charging of the surface oxides.

**Key words:** interphase phenomena, carbon nanomaterials, the hydrodynamic radius, isoelectric point, Zeta potential, functional group.

УДК 546.26; 544.6.018.42-14

А. Д. Милютин\*, В. А. Колесников, А. В. Колесников

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

\* e-mail: [alenchik-1991@mail.ru](mailto:alenchik-1991@mail.ru)

## ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ В ПРИСУТСТВИИ ПАВ И КОАГУЛЯНТОВ

Исследовано влияние поверхностно активных веществ (ПАВ) и коагулянтов на электрофлотационный процесс извлечения углеродных наноматериалов (УНМ). Найдены условия, позволяющие извлекать УНМ в присутствии 5 г/л ПАВ из водных растворов электролитов на 80-92%.

**Ключевые слова:** электрофлотация, углеродные наноматериалы, электролиты, ПАВ, коагулянты, степень извлечения.

Цель данной работы заключалась в исследовании влияния поверхностно активных веществ (ПАВ), коагулянтов и природы электролитов на извлечение углеродных наноматериалов (УНМ) в установке непроточного типа. В работе представлены результаты исследования 2 типов углеродных наноматериалов, основные технические характеристики представлены ниже.

*Углеродные нанотрубки (УНТ) – образец 1*

Удельная поверхность 552 м<sup>2</sup>/г; удельное сопротивление 0,04 – 0,06 Ом·см; насыпной вес 0,27 г/см<sup>3</sup>; химический состав: С > 90%, О 1-6%, Сl < 1%, Со < 5%, Мо < 1%; зольность < 0,5%.

*Углеродные наночешуйки (УНЧ) – образец 2*

Удельная поверхность 326 м<sup>2</sup>/г; удельное сопротивление 0,04 – 0,06 Ом·см; насыпной вес 0,07 г/см<sup>3</sup>; химический состав: С > 95%, О 1-5%, Сl < 0,5%; зольность < 0,5%.

Как видно из представленных данных, углеродные нанотрубки обладают меньшей удельной поверхностью, чем углеродные наночешуйки. Состав УНМ незначительно отличается: помимо углерода, кислорода и хлора, УНТ содержит такие элементы, как кобальт и молибден.

Лабораторные исследования эффективности процесса электрофлотационного извлечения углеродных наноматериалов проводили в непроточном электрофлотаторе с нерастворимым анодом. Электрофлотатор состоит из стеклянной колонны с вентилем и электродного блока, включающего в себя анод и катод, которые подключены к источнику постоянного тока.

По окончании процесса очистки, через вентиль осуществляется отбор проб с целью определения остаточной концентрации УНМ измеряемой спектрофотометром ПРОМЭКОЛАБ ПЭ-5300В по стандартной методике. При изучении кинетики процесса, отбор проб осуществляется через каждые 5 мин.

Электрофлотационную активность УНМ оценивали по степени извлечения  $\alpha$  (%), которую рассчитывали, как отношение разницы между исходным и конечным содержанием частиц в растворе к их исходному содержанию:  $\alpha = (\text{Сисх} - \text{Скон}) * 100\% / \text{Сисх}$ .

Рассмотрим данные по электрофлотации углеродных нанотрубок из водных растворов в присутствии ПАВ различной природы. Исследованы следующие системы:

- УНТ – «Тритон Х-100»(неион.ПАВ) – электролит
- УНТ – Септапав (катион.) - электролит
- УНТ – Na-DDS (анион.) – электролит

Анализ показывает, что вследствие малых размеров УНТ и высокой коллоидной устойчивости (концентрация ПАВ 5г/л), процесс флокуляции под действием пузырьков газа водорода и кислорода (электролиз воды) практически не наблюдается, размер частиц <1 мкм; степень извлечения не превышает 1-2%.

Введение в раствор УНМ-ПАВ электролита, содержащий ионы металла и формирующий новую дисперсную фазу (гидроксиды металлов), позволяет определить условия более эффективного протекания процесса. Некоторые экспериментальные данные представлены на рисунке.

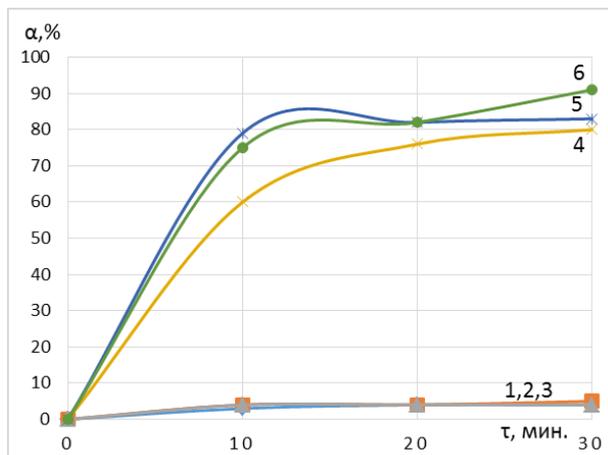


Рис. 1. Зависимость степени извлечения УНТ от времени электрофлотации из растворов, содержащих ПАВ 5 г/л: 1 – «Тритон X-100», 2 – Септапав, 3 – Na-DDS; 4 – «Тритон X-100» + реагент №1; 5 – Септапав + реагент №2; 6 – Na-DDS + реагент №3; С(УНТ) = 50 мг/л; С(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) = 1 г/л; J<sub>v</sub> = 0,2 А/л; pH = 7

Анализ показывает, что при добавлении определенных реагентов и композиций, включающие в себя ионы металлов, ПАВ, флокулянты, можно обеспечить эффективное протекание процесса. Указанный эффект связан с укрупнением наночастиц до размеров 10-50 мкм и образования флокул дисперсной фазы, эффективно извлекаемых в процессе.

В качестве реагентов № 1, № 2, № 3 использовали ионы Al<sup>+3</sup>, Fe<sup>+3</sup>, Co<sup>+3</sup> и ряд других металлов Cu<sup>+2</sup>, Zn<sup>+2</sup>, Fe<sup>+2</sup>, Ni<sup>+2</sup>.

Таким образом, в работе представлены новые данные о электрофлотационном извлечении углеродных нанотрубок из водных растворов в присутствии неионогенного, анионного и катионного ПАВ, а также результаты исследований таких характеристик, как гидродинамический радиус и электрокинетический потенциал.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 14-29-00194) Российского химико-технологического университета им. Д. И. Менделеева.

*Милутина Алёна Дмитриевна, аспирант кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва*

*Колесников Владимир Александрович, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва*

*Колесников Артём Владимирович к.х.н., с.н.с технопарка «Экохимбизнес» РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

### Литература

1. Alaa M. Younis, Artem V. Kolesnikov, Andrei V. Desyatov. Efficient removal of La(III) and Nd(III) from aqueous solutions using carbon nanoparticles // Am. J. of Analyt. Chem. – 2014. Vol. 5. № 17. – P. 1273-1284.
2. Бродский В.А., Колесников В.А., Ильин В.И. Влияние физико-химических характеристик дисперсной фазы малорастворимых соединений цветных металлов на эффективность их электрофлотационного извлечения из водных растворов // Теор. основы хим. технологий. – 2015. – Т.49. № 3. – С. 253.

*Miluytina Alyona Dmitrievna\*, Kolesnikov Vladimir Alexandrovich, Kolesnikov Artem Vladimirovich*

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

\* e-mail: [alenchik-1991@mail.ru](mailto:alenchik-1991@mail.ru)

## ELECTROFLotation EXTRACTION OF CARBON NANOMATERIALS IN SOLUTIONS OF ELECTROLYTES IN THE PRESENCE OF SURFACTANTS AND COAGULANTS

### Abstract

The article is devoted to the influence of surfactants and coagulants on electro-flotation process for recovering carbon nanomaterials (CNM). The conditions allowing to extract the carbon nanomaterial in the presence of 5 g/l of surfactants from aqueous solutions of electrolytes at 80-92% was found.

**Key words:** electroflotation, carbon nanomaterials, electrolytes, surfactants, coagulants, the degree of extraction.

УДК 544.6:546:654

Е.Н. Гайдуков\*, А.В. Колесников

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

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

\* e-mail: engaydukov@gmail.com

**ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ГИДРОКСИДОВ И ОКСАЛАТОВ ЛАНТАНА**

В работе были определены основные параметры электрофлотационного извлечения гидроксидов и оксалатов лантана из водных сред, соответствующих разбавленным растворам последних этапов выщелачивания редкоземельных руд. Установлены оптимальные условия проведения процесса и наиболее эффективные добавки для интенсификации и повышения эффективности электрофлотационного извлечения.

**Ключевые слова:** электрофлотация, лантан, оксалат, гидроксид, редкоземельные элементы, ПАВ, извлечение, труднорастворимые соединения.

В последнее время в ведущих индустриальных странах сохраняется устойчивый рост потребления и производства редкоземельных элементов (РЗЭ) (Россия, Китай, Казахстан и др.). РЗЭ используются в таких областях, как производство стекла, катализаторов для нефтехимии, присадок в дизельное топливо; в производстве мишметалла для перезаряжаемых аккумуляторных батарей и полировальных порошков; для производства каталитических фильтров, керамических конденсаторов и материалов специального назначения.

В технологических процессах получения редкоземельных элементов часто встречаются стадии выделения дисперсной фазы, содержащей РЗЭ (в виде гидроксидов, оксидов, карбонатов, оксалатов, фосфатов) из водных сред, а именно: осаждение, фильтрация, сепарация и флотация. В литературном источнике [1] подробно описаны эти стадии.

На кафедре ТНВиЭП РХТУ им. Д.И. Менделеева на протяжении долгого времени ведутся исследования по электрофлотационному извлечению таких металлов, как Cu, Zn, Ni, Cd, Al, Fe и др. В последние несколько лет получены положительные результаты по электрофлотационному извлечению некоторых редкоземельных элементов ( $Ce^{3+}$ ,  $Ce^{4+}$ ,  $Y^{3+}$ ,  $Sc^{3+}$  и др.) [2, 3].

Были исследованы основные зависимости электрофлотационного извлечения труднорастворимых соединений лантана (гидроксиды, оксиды, оксалаты) из водных сред, имитирующих растворы выщелачивания РЗЭ-содержащих руд. Исследования по извлечению проводили при комнатной температуре (20 °С) в непроточном электрофлотаторе объемом 500 мл с площадью поперечного сечения аппарата 10 см<sup>2</sup> с нерастворимыми электродами. Концентрацию лантана (3+) определяли на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой Thermo Scientific XSeriesII. Степень извлечения  $\alpha$  рассчитывали по формуле (1):

$$\alpha = \frac{c_{исх} - c_{ост}}{c_{исх}} \cdot 100\% \quad (1)$$

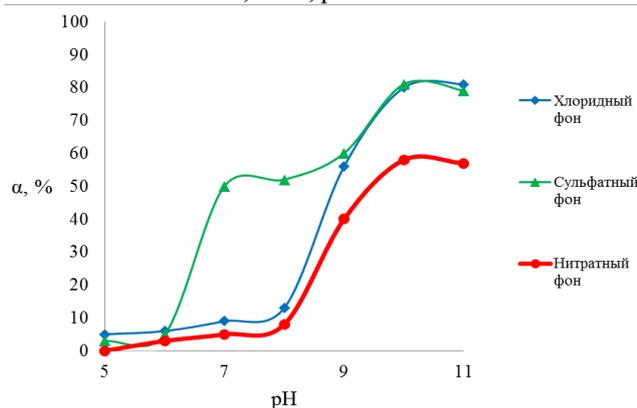
где  $c_{исх}$  и  $c_{ост}$  – содержание  $La^{3+}$  до и после обработки, мг/л.

В качестве интенсифицирующих и повышающих эффективность электрофлотационного извлечения агентов были исследованы ПАВ различной природы: анионный ПАВ – додецилсульфат натрия ( $NaDDS$ ); катионные ПАВ – дидецилдиметиламмоний хлорид

(Септапав) и алкилдиметил(2-гидроксиэтил)аммоний хлорид (Катинол), неионогенный ПАВ – полиэтиленоксид  $H[OCH_2CH_2]_nOH$  (ПЭО-1500).

Исследовались системы:  $La^{3+} + H_2O + \text{электролит} + \text{ПАВ}$ ; в качестве электролита использовали растворы  $NaCl$ ,  $NaNO_3$ ,  $Na_2SO_4$ ,  $Na_2C_2O_4$ ; pH раствора изучали в диапазоне 5-11 (для оксалатного фона – 4-10).

Данные о влиянии pH на степень электрофлотационного извлечения лантана в хлоридном, нитратном и сульфатном фоне представлены на рисунке 1. Условия проведения процесса: начальная концентрация  $C_0(La^{3+}) = 50$  мг/л,  $C$  (электролита) = 1 г/л,  $C$  (ПАВ) = 1 мг/л, объемная плотность тока  $J_v = 0,4$  А/л, pH = 5-11.



**Рис. 1. Влияние pH на степень электрофлотационного извлечения лантана в различных фонах**

Исходя из данных на рисунке 1, можно сделать вывод, что оптимальным значением pH для проведения электрофлотационного процесса в данных электролитах является 10. Дальнейшие эксперименты проводились именно при этом pH.

В таблице 1 представлены данные о влиянии различных видов ПАВ на интенсивность и эффективность электрофлотационного извлечения труднорастворимых соединений лантана из нитратного, сульфатного и хлоридного раствора; сами труднорастворимые соединения в данных случаях представлены гидроксидами и оксидами лантана. Установлено, что и природа фонового электролита, и добавление ПАВ оказывают влияние на интенсивность ( $\tau = 5$  мин.) и конечную ( $\tau = 20$  мин.) величину степени извлечения  $\alpha$ . В растворах  $Na_2SO_4$  неионогенный ПАВ подавляет процесс извлечения дисперсной фазы, во всех остальных случаях ПАВ повышают интенсивность и эффективность электрофлотационного извлечения лантана.

**Таблица 1. Влияние природы ПАВ на кинетику извлечения труднорастворимых соединений лантана в различных электролитах**

Вид добавки	NaNO <sub>3</sub>			Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			NaCl		
	τ, мин								
	5	10	20	5	10	20	5	10	20
без добавок	55	58	22	79	68	33	51	80	56
Септапав (к)	75	96	98	81	94	97	80	86	88
NaDDS (а)	75	93	96	77	96	97	80	99	98
ПЭО (н)	78	97	96	45	52	56	92	96	95

$C_0(\text{La}_{3+}) = 50 \text{ мг/л}$ ,  $C(\text{электролита}) = 1 \text{ г/л}$ ,  $C(\text{ПАВ}) = 1 \text{ мг/л}$ ,  $J_v = 0,4 \text{ А/л}$ ,  $\text{pH} = 10$

Отдельные эксперименты по электрофлотационному извлечению были проведены для растворов, содержащих оксалат-ионы  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ . Полученные данные представлены в таблицах 2-5. Условия проведения процесса:  $C_0(\text{La}^{3+}) = 50 \text{ мг/л}$ ,  $C(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = 1 \text{ г/л}$ ,  $C(\text{ПАВ}) = 1 \text{ мг/л}$ , объемная плотность тока  $J_v = 0,4 \text{ А/л}$ ,  $\text{pH} = 4-10$ .

**Таблица 2. Эффективность извлечения оксалатов лантана в зависимости от времени проведения процесса и pH среды**

α, %	τ, мин	pH		
		4	6	10
	5	17	41	9
	10	21	49	25
	20	38	48	26
	20+ фильтрация	94	97	96

Как видно из таблицы 2, наибольшая эффективность электрофлотационного извлечения достигается в нейтральной зоне pH, однако, все равно не превышает 49%; процесс затруднен. Тем не менее, последующая фильтрация раствора через обеззоленные фильтры (ТУ 2642-001-68085491-2011) позволяет достичь суммарной степени извлечения на уровне 97%, т.е. дисперсная фаза извлекается эффективно и электрофлотационный процесс можно интенсифицировать. Для этой цели были использованы ПАВ NaDDS, Катинол и ПЭО-1500.

*Гайдуков Евгений Николаевич, аспирант кафедры ТНВиЭП РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

*Колесников Артем Владимирович, к.т.н., старший научный сотрудник Технопарка «Экохимбизнес 2000+» РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва.*

#### Литература

1. Химия и технология редких и рассеянных элементов, ч. II. //Под ред. Большакова К.А. М.: Высш. Школа. – 1976.
2. Бродский В. А., Гайдукова А. М., Колесников В. А. Электрофлотационное извлечение ионов церия (III), (IV) из водных растворов // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2014. – Т. 22. – № 4. – С. 44-48.
3. Колесников А.В., Гайдуков Е.Н., Раков Д.Д. Особенности электрофлотационного извлечения скандия (III) из водных растворов электролитов // Успехи в химии и химической технологии. – Т. XXIX.-2015.-№ 3. – С. 11-13.

*Gaidukov Evgeny Nikolaevich\*, Kolesnikov Artem Vladimirovich*  
D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

\* e-mail: engaydukov@gmail.com

## ELECTROFLotation EXTRACTION OF LANTHANUM HYDROXIDES AND OXALATES

**Abstract.** In the paper were determined the main parameters of the electroflotation extraction of hydroxides and oxalates of lanthanum from aqueous media, which corresponding the dilute solutions of last stages in the leaching of rare earth ores. It were determined the optimal process conditions and the most effective additives for intensify and improve the efficiency of electroflotation extraction.

**Key words:** electroflotation, lanthanum, oxalate, hydroxide, rare earth elements, surfactants, recovery, sparingly soluble compounds.

**Таблица 3. Влияние анионного ПАВ NaDDS на извлечение оксалата лантана при разных pH**

α, %	τ, мин	pH			
		4	6	8	10
	5	66	56	78	64
	10	71	57	82	68
	20	72	59	85	79
	20+ фильтрация	94	93	92	97

**Таблица 4. Влияние катионного ПАВ Катинол на извлечение оксалата лантана при разных pH**

α, %	τ, мин	pH			
		4	6	8	10
	5	81	78	45	73
	10	83	89	49	66
	20	71	80	38	58
	20+ фильтрация	92	94	94	95

**Таблица 5. Влияние неионогенного ПАВ ПЭО-1500 на извлечение оксалата лантана при разных pH**

α, %	τ, мин	pH		
		6	8	10
	5	8	91	88
	10	21	92	87
	20	13	91	87
	20+ фильтрация	97	98	97

По данным, представленным в таблицах 3-5, видно, что все виды ПАВ в той или иной степени повышают эффективность извлечения оксалатов лантана. Добавление NaDDS позволяет извлечь до 85% дисперсной фазы при  $\text{pH}=8$ , в случае использования при  $\text{pH}=6$  Катинола  $\alpha=89\%$ , неионогенный ПАВ ПЭО-1500 повышает степень извлечения до 92%. Во всех случаях последующая фильтрация увеличивает степень извлечения (на 7-84%, в зависимости от pH и вида ПАВ).

*«Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 14-29 00194)»; Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева.*

УДК 541.135/135.5:546.56

В.Б. Трифонова, Е.С. Кондратьева\*, А.Ф. Губин, В.А. Колесников

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

125047, Россия, Москва, Миусская пл, д. 9

\* e-mail: kondratevaes@gmail.com

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ МЕДИ ИЗ СЕРНОКИСЛЫХ РЕЭКСТРАГИРУЮЩИХ РАСТВОРОВ В ПРОЦЕССЕ ПРОИЗВОДСТВА ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ

Исследован процесс электроосаждения меди из сернокислых реэкстрагирующих растворов в производстве печатных плат. Определены основные закономерности процесса: оптимальные концентрации серной кислоты и ионов меди, плотность тока. Проведена оценка влияния органических примесей на процесс электроосаждения.

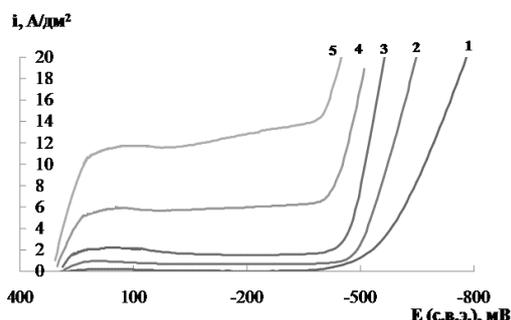
**Ключевые слова:** электроосаждение, медь, печатные платы, сернокислые растворы.

Изготовление печатных плат относится к наукоемким, высокотехнологичным производствам, где используются уникальные технологии и дорогостоящая техника. Необходимость получения сложных по конструкции плат с высоким качеством оправдывает использование даже тех технологий, которые связаны с образованием большого количества отходов, переработка которых затруднена. Часто такие отходы сбрасываются в окружающую среду без обработки и выделения из них ценных компонентов или складываются на производствах, что приводит к образованию техногенных накоплений.

В настоящее время в производстве печатных плат все большее распространение приобретают регенерационные схемы, использование которых продлевает срок эксплуатации растворов. Наиболее перспективной считается экстракционно-электрохимическая технология, в соответствии с которой медь стравливается с поверхности печатных плат медно-аммиачным раствором, в результате чего по мере травления в растворе накапливается большое количество ионов меди в прочном аммиачном комплексе. Полученный раствор подвергается регенерации по экстракционно-электрохимической технологии, в соответствии с которой медь жидкостной экстракцией извлекают из отработанного медно-аммиачного раствора с последующим ее электроосаждением из сернокислого реэкстрагирующего раствора. При этом обедненный по ионам меди аммиачный раствор может быть снова направлен на операцию травления, сернокислый раствор после электроосаждения меди направляется на реэкстракцию, а органическая фаза циркулирует между аппаратами, осуществляющими процессы экстракции и реэкстракции. Важной стадией процесса является процесс катодного электроосаждения меди из сернокислого реэкстрагирующего раствора, в частности необходимо обеспечить приемлемое качество получаемой катодной меди.

Проведены исследования электроосаждения металла из электролитов различного состава для определения условий получения катодной меди. Концентрации основных компонентов принимающего раствора - меди и серной кислоты, а также величина плотности тока электролиза варьировались в широких интервалах.

Получены поляризационные кривые электроосаждения меди из сернокислого раствора при постоянном значении  $pH=0,32$ .



**Рис.1.** Катодные поляризационные кривые электроосаждения меди из сернокислого раствора с различной концентрацией меди(II), моль/л: 1 – 0,5 моль/л  $H_2SO_4$ ; 2 – 0,08; 3 – 0,16; 4 – 0,48; 5 – 0,86

Обработка экспериментальных данных, представленных на рисунке 1 в координатах - плотность тока, концентрация ионов меди (II) при потенциале 220 мВ (с.в.э.) показала, что график зависимости имеет линейный характер и пересекает начало координат, что свидетельствует о диффузионном контроле процесса и об отсутствии химических реакций и сорбции на поверхности меди компонентов электролита. Поэтому процесс выделения меди из указанных электролитов целесообразно проводить при интенсивном перемешивании для снятия диффузионного контроля.

Экспериментально полученные значения выхода по току (ВТ) при различных концентрациях меди представлены на рисунке 2.

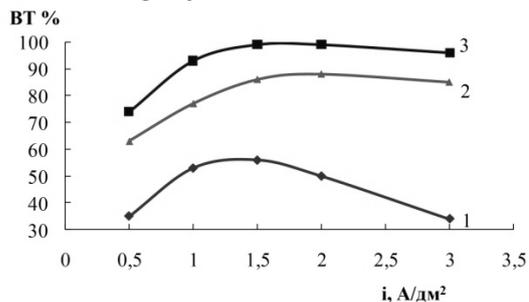


Рис. 2. Зависимость выхода по току меди от концентрации ионов меди в растворе, моль/л: 1- 0,08; 2- 0,39; 3-0,78.

Кроме того, были получены значения ВТ при электроосаждении катодной меди из сернокислых растворов при различной концентрации свободной серной кислоты в растворе в диапазоне от 0,5 до 3,0 моль/л. Отмечено, что с увеличением концентрации серной кислоты до 1 моль/л ВТ растет, а при дальнейшем повышении концентрации кислоты- несколько снижается.

При циклическом использовании сернокислого раствора в процессе реэкстракции и последующем выделении из него катодной меди, в принимающий сернокислый раствор с каждым циклом попадает незначительное количество органической фазы. В связи с этим были проведены экспериментальные исследования по изучению влияния микроэмульсий экстрагента ДХ-510А на электроосаждение меди. Отмечено, что попадание органической фазы в сернокислый электролит не влияет на величину выхода по току.

Таким образом для достижения оптимальных показателей ВТ (98 - 100%) электролиз необходимо вести при концентрациях меди 0,5-0,9 моль/л, серной кислоты 1 моль/л и плотности тока 1,5 - 2 А/дм<sup>2</sup> при постоянном перемешивании.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках Соглашения о предоставлении субсидии № 14.577.21.0174 от 27 октября 2015 г., уникальный идентификатор соглашения RFMEFI57715X0174.*

*Трифонова Валентина Борисовна, студентка 4 курса факультета Технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

*Кондратьева Екатерина Сергеевна, к.т.н., научный сотрудник технопарка "Экохимбизнес-2000+" РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

*Губин Александр Федорович, к.х.н., ведущий научный сотрудник технопарка "Экохимбизнес-2000+" РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

*Колесников Владимир Александрович, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой Технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

*Trifonova Valentina B., Kondratyeva Ekaterina S., Gubin Alexander F., Kolesnikov Vladimir A.\**

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

\* e-mail: kondratevaes@gmail.com

## DETERMINATION OF OPTIMAL CONDITIONS ELECTRODEPOSITED COPPER FROM STRIPPED SULFURIC ACID SOLUTION DURING PCB MANUFACTURE

### Abstract

The process of copper electrodeposition from sulfate strip solutions in production of printed circuit boards was investigated. The basic laws of process: the optimum concentration of sulfuric acid, the optimum concentration of copper ions and current density. The effect of organic impurities on the copper electrodeposition process.

**Key words:** electrodeposition, copper, printed circuit boards, sulfuric acid solutions.

УДК621.357

Манешина В.В., Вашина Е.А., Попов А. Н.

РХТУ им. Д. И. Менделеева, Москва, РФ., 125047 Москва, Миусская пл. д.9, кафедра ТНВ и ЭП:  
lera-maneshina@rambler.ru**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРИСУТСТВИЯ НИТЕВОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА В ЭЛЕКТРОЛИТЕ МЕДНЕНИЯ С БЛЕСКООБРАЗУЮЩЕЙ КОМПОЗИЦИЕЙ НА ОСНОВЕ ДОБАВКИ ЦКН НА СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОЛИТА И ПОЛУЧАЕМЫХ ИЗ НЕГО ПОКРЫТИЙ.**

В статье рассмотрено влияние контакта нитевого полипропилена, используемого в фильтровальных картриджах и анодных чехлах на свойства отечественных электролитов меднения с добавками ЦКН. Показано, что при контакте нитевого полипропилена с электролитом меднения возможно ухудшение качества покрытий, получаемых при стандартных условиях электролиза в случае, если масса нитевого полипропилена превышает 10 г/л электролита. В электролитах, где присутствует стандартное для промышленных ванн количество нитевого полипропилена в виде картриджа или анодных чехлов влияние нитевого полипропилена на качество покрытий и кинетику электроосаждения меди отсутствует.

**Ключевые слова:** поляризационные измерения; химическая устойчивость полимеров; гальванические растворы; электроосаждение.

Целью настоящей работы является выяснение влияния присутствия нитевого полипропилена, применяемого в фильтровальных картриджах и анодных чехлах, на свойства электролитов меднения, содержащих органические добавки, в том числе, блескообразующие. В работе использовалась ранее разработанная методика исследования химической устойчивости полимеров, приведенная в [1].

**Методика эксперимента.** В работе исследовано влияние нитевого полипропилена российского (ЗАО «Промтекстиль», г. Воронеж, РФ) и английского (SERFILCO International, Ltd., Великобритания) производства на процесс электроосаждения меди из электролита меднения с блескообразующей добавкой, используемого в российской промышленности. Состав исследованного электролита №1 с ПАОВ г/л: электролит меднения с блескообразующей композицией на основе ЦКН:  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  - 200,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  - 50, ЦКН-71 - 0,5, ЦКН-72 - 6, ЦКН-73 - 0,5. Состав исследованного электролита № 2 г/л:  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  - 200,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ (конц) - 50. В 250 мл электролита помещалось 0.0740 г. полипропиленовой нити (обычная масса картриджа 20 дюймов или чехлов на 1000 л электролита), 1.8500 г нитевого полипропилена на 250 мл раствора (обычная масса картриджа или чехлов на 10 л электролита – для пилотной лабораторной ванны) и 10.0000 г. нитевого полипропилена на 250 мл раствора (заведомо завышенное количество нитевого полипропилена (НПП) для изучения влияния растворимых компонентов в большом количестве).

Электролит выдерживали при комнатной температуре - 20° С, с помещенной в него навеской нити полипропилена. Отбирали пробы по (100 мл) электролита до выдержки нитевого ПП, затем после выдержки через 2 часа и через 7 суток. Из каждой пробы осаждали медные покрытия при комнатной температуре и плотности тока 2 А/дм<sup>2</sup>. Образцы покрытий получали на катодах из медной фольги с поверхностью 10см<sup>2</sup>. В электролите меднения использовали медные аноды. Поляризационные кривые были получены с помощью потенциостата ElinsP-8 (ООО «Элинс», РФ), который был присоединен к персональному компьютеру и модифицированной ячейке ЯЭС-2 объемом 100 мл. В качестве рабочего электрода при снятии катодных поляризационных кривых осаднения меди использовали медные пластины, предварительно покрытые медью, площадью 1 см<sup>2</sup>. Для определения потенциала рабочего электрода использовали капилляр Лугина и насыщенный хлорид серебряный электрод сравнения. Вспомогательным электродом служила медная пластина. Катодные поляризационные кривые снимали в потенциодинамическом режиме при скорости развертки 2 мВ/с.

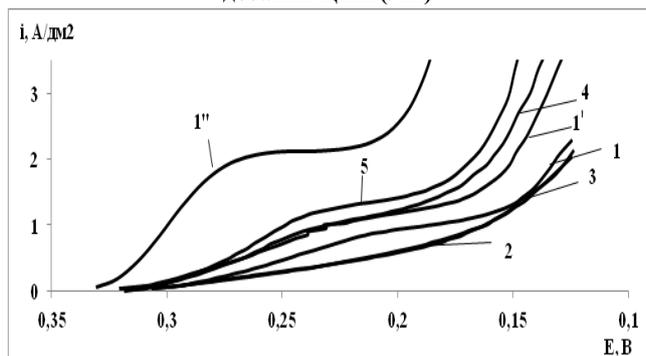
**Результаты экспериментов и их обсуждение**

На рисунке №1 представлена зависимость качества медных покрытий, полученных из сернокислого электролита меднения № 2 без ПАОВ, от времени выдержки в нем полипропиленового волокна. Медные покрытия (0,0375г НПП на 250 мл), полученные из исследуемого электролита, до и после выдержки с НПП, спустя 2 часа и 7 суток

(соответствует качественным светлым матовым покрытиям). Увеличение массы НПП в растворе меднения до 2 г. и более, приводит к появлению темных участков и полос[2]. Внешний вид образцов медных покрытий (0,0740 г НПП на 250 мл раствора), осажденных из электролита меднения с блескообразующей композицией на основе добавки ЦКН до и после выдержки с НПП спустя 2 часа и 7 суток (соответствует качественным, светлым, блестящим покрытиям). Увеличение массы НПП в растворе меднения до 10,0000 г, приводит к ухудшению качества покрытия (уменьшения блеска).

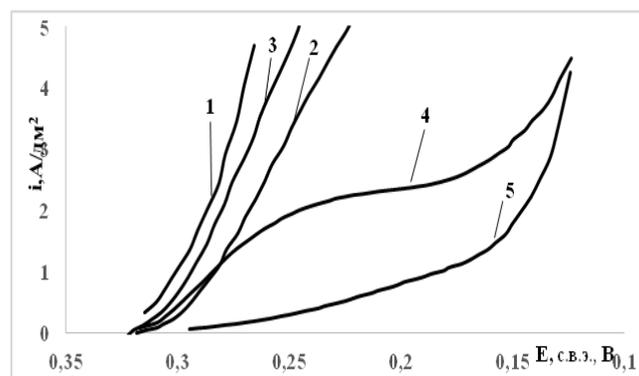


**Рис. 1.** Зависимость качества медных покрытий, полученных из исследуемых электролитов №1 и №2, от времени выдержки в нем полипропиленового волокна. Условия электролиза:  $t=22^{\circ}\text{C}$  и  $i=2\text{A}/\text{дм}^2$ . 1 - масса 0,0375г. НПП на 250 мл сернокислого электролита меднения без ПАОВ (№2); 2 - масса 10,0000г. НПП на 250 мл сернокислого электролита меднения без ПАОВ (№2); 3 - масса 0,0740г. НПП на 250 мл электролит меднения с блескообразующей композицией на основе добавки ЦКН (№1); 4 - масса 10,0000г. НПП на 250 мл электролит меднения с блескообразующей композицией на основе добавки ЦКН (№1)



**Рис. 2.** Поляризационные кривые осаждения меди из электролита меднения с блескообразующей добавкой ЦКН(№1) при  $t=20^{\circ}\text{C}$ . 1 – раствор без НПП; 1' - раствор без НПП через 2 часа; 1'' – раствор без НПП через 7 суток после; 2 – выдержка 2 часа, раствор с НПП в количестве 0,0740 г НПП на 250 мл электролита; 3 – выдержка 7 суток, раствора с НПП в количестве 0,0740 г НПП на 250 мл электролита; 4 – выдержка 2 часа, раствор с НПП в количестве 10,0000 г НПП на 250 мл электролита; 5 – выдержка 7 суток, раствор с НПП в количестве 10,000 г НПП на 250 мл электролита.

Проанализируем кривые, изображенные на рис. 2. Кривые №1, №1', №1'' получены в растворе без НПП сразу после приготовления, через 2 часа и через 7 суток; очевидно, через 7 суток поляризация меньше чем сразу после приготовления раствора. Поляризация при выдержке НПП в количестве 0,0740 г не меняется через неделю (кривые №2 и №3 совпадают), а поляризация при выдержке 10,000 г НПП незначительно, но уменьшается через семь суток, после выдержки, как и в случае с раствором без НПП.



**Рис. 3.** Поляризационные кривые осаждения меди из исследованного электролита без ПАОВ (№2) при  $20^{\circ}\text{C}$ . 1— раствор без контакта с НПП; 2 – выдержка 2 часа, раствор с НПП в количестве 0,0375 г НПП на 250 мл электролита[2]; 3 – выдержка 2 часа, раствор с НПП в количестве 10,0000г НПП на 250 мл электролита; 4– выдержка 7 суток, раствор с НПП в количестве 0,0375 г НПП на 250 мл электролита [2]; 5- выдержка 7 суток, раствор с НПП в количестве 10,0000г НПП на 250 мл электролита.

Как видно из кинетических кривых на рис. 3 (поляризационные кривые №2, №3 и №4, №5), при контакте с НПП (0,0375 г НПП на 250 мл электролита и 10,0000г НПП на 250 мл раствора, соответственно), поляризация при выдержке НПП в растворе в течение 2-х часов и 7 суток выше, чем поляризация, при осаждении меди из раствора, не контактировавшего с НПП [2]. Это свидетельствует о появлении в электролите посторонних ПАОВ, выходящих из НПП, влияющие не только на кинетику осаждения меди, но и на качество покрытия. Не рекомендуется использовать НПП свыше 4 г. на 250 мл. При сопоставлении электролита без ПАОВ [2] и электролита с композицией ПАОВ «ЦКН», видно, что электролит без ПАОВ более стабилен и кинетика восстановления ионов меди из него практически не меняется за 7 суток, в то время как электролит с ЦКН заметно меняет свои свойства.

**Выводы:** Присутствие блескообразующей композиции ПАОВ «ЦКН» в сернокислотном электролите меднения подавляет негативный эффект ПАОВ, выходящих из НПП при контакте его с электролитом, и, вероятно, электролиты меднения с ПАОВ могут быть использованы в контакте с НПП в ваннах любого размера – от 5 до 400 л и более без ущерба для свойств электролитов. Это можно объяснить вытеснением ПАОВ, выходящих в раствор из НПП, более сильно адсорбирующимися и ингибирующими ПАОВ, штатно находящимися в электролите.

*Манешина Валерия Валентиновна, студентка, кафедра Технологии неорганических веществ и электрохимических процессов, РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва*

*Елена Александровна Вашина, студентка, кафедра Технологии неорганических веществ и электрохимических процессов, РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва*

*Попов Андрей Николаевич, проф., д.х.н., кафедра Технология электрохимических производств, РХТУ им. Д. И. Менделеева*

### Литература

1. Попов А.Н., Асеева А.В. Новый метод исследования химической устойчивости конструкционных полимеров в гальванических растворах. Гальванотехника и обработка поверхности, Том XXI, №1, 2013, стр. 47-51
2. Вашина Е.А., Попов А.Н. Исследование влияния присутствия нитевого полипропилена в сернокислотном электролите меднения на свойства электролита и получаемых из него покрытий. Гальванотехника и обработка поверхности, Том XXIV, №1, 2016, стр. 26-30

*Maneshina Valeriya Valentinovna, Vashina Elena Alexandrovna, Popov Andrei Nikolayevich*

D.I.Mendeleyev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

E-Mail: lera-maneshina@rambler.ru

## STUDY OF THE INFLUENCE OF POLYPROPYLENE FIBERS, CONTACTED WITH COPPER SULFATE PLATING SOLUTION «ЦКН», ON THE PROPERTIES OF THE ELECTROLYTE AND COPPER COATINGS

### Abstract

The influence of the contact of polypropylene fibers on the properties of copper plating solution, as well as on quality of deposited coatings are considered. The authors show, that increasing of mass of polypropylene fiber from 10 g/l can lead to the formation of dark deposits of unacceptable quality.

**Key words:** polarization curvcs; chemical resistance of polymers; plating solutions; plating, brighteners.

УДК 621.357.7

А. А. Бояринцева, О. Ю. Логинова, Т. Е. Цупак

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия  
125047, Миусская пл., д. 9, Кафедра ТЭП  
e-mail: tsupak@mail.ru

## ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ФОСФОРСОДЕРЖАЩЕГО КОМПОНЕНТА НА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СПЛАВА НИКЕЛЬ-ФОСФОР ИЗ СУЛЬФАТНО-ГЛИЦИНАТНО-ХЛОРИДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

В данной статье рассмотрено влияние фосфоросодержащего компонента (фосфористой кислоты и гипофосфита натрия) на процесс электроосаждения сплава никель-фосфор: выход по току, катодный и анодный процессы. Изучены и сопоставлены физико-механические свойства полученных сплавов никель-фосфор.

**Ключевые слова:** электроосаждение, сплав никель-фосфор, состав сплава, выход по току, катодные и анодные поляризационные кривые

Металлические сплавы с некристаллической структурой привлекали внимание многих ученых из-за их особых свойств, таких как коррозионная стойкость и специфические механические и магнитные свойства. Одним из наиболее простых методов получения аморфных сплавов является электроосаждение. Примером таких перспективных сплавов является сплав никель-фосфор.

Сплавы Ni-P важные технические материалы во многих областях промышленности, таких как химическая, электронная, авиационно-космическая и оборонная промышленность из-за их уникальных свойств, таких как коррозионная стойкость, износостойкость, низкий коэффициент трения, магнитные характеристики, микротвёрдость и высокая электрокаталитическая активность.

В качестве донора фосфора при получении никель-фосфорных сплавов используются соединения фосфора (I) и (III), а именно фосфорноватистая и/или фосфористая кислоты, либо их растворимые соли (гипофосфиты, фосфиты) [1]. Во многих зарубежных работах для электроосаждения сплава никель-фосфор используются электролиты типа Бреннера [2-5] с фосфористой и ортофосфорной кислотами, следующего состава (рН 1,8-2,0, t 60-90<sup>0</sup>С): NiSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O – 150-240 г/л; NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O – 10-45 г/л; H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> – 30 г/л; H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub> – 0,5-200 г/л; H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> – 10-45 г/л.

В данной работе проведено сравнение влияния двух фосфоросодержащих компонентов в электролитах осаждения сплава никель-фосфор на катодные и анодные процессы и физико-механические свойства сплава Ni-P.

### Методика эксперимента

Электроосаждение сплава никель-фосфор производили из сульфатно-глицинатно-хлоридных электролитов с различными фосфоросодержащими компонентами, такими как NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (электролит №1) и H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub> (электролит №2). Концентрации сульфата никеля, глицина и соляной кислоты были постоянны: NiSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O – 0,5М; NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH – 0,2 М; HCl – 0,1 М. Также вводили

добавки лаурилсульфата натрия – 0,05 г/л и сахарина – 2 г/л. Значение рН электролитов варьировалось от 2,3 до 2,4. Корректировку рН проводили после каждого электролиза с использованием рН метра «рН-МЕТЕР-рН410». Температура (50<sup>0</sup>С) растворов поддерживалась с помощью термостата LOIP LT-208.

Катодный выход по току исследовали гравиметрически (электронные весы «HTR-80CE»). Сплав Ni-P осаждали на медную основу, толщина 10 мкм. Содержание фосфора в сплаве Ni-P определяли фотометрически на фотоколориметре «Экотест 2020».

Микротвёрдость по Виккерсу измеряли до и после термообработки на микротвердометре «HVS-1000» при нагрузке 100 г (основа: сталь 08 кп, толщина покрытия 24 мкм). Термообработку проводили в электропечи СНОЛ-3/11-И2 в воздушной среде при 400<sup>0</sup>С в течении 1ч.

Процесс электроосаждения сплава никель-фосфор изучали снятием катодных и анодных потенциодинамических кривых (скорость развертки потенциала 2 мВ/с, электрод сравнения хлорид серебряный) на потенциостате Р-30 марки Elins.

### Результаты исследования

С увеличением катодной плотности тока выход по току сплава во всех исследованных электролитах увеличивается в результате усиления подщелачивания прикатодного слоя (рис.1а). Выход по току сплава Ni-P, осажденного из электролита с гипофосфитом натрия значительно выше, чем в присутствии фосфористой кислоты, особенно при  $i_k$  2-5 А/дм<sup>2</sup>.

Важным фактором, во многом определяющим физико-химические свойства сплава Ni-P является содержание в нем неметалла. Результаты исследований приведены на рис.1б. Показано, что основные изменения содержания фосфора приходятся на плотности тока 2-5 А/дм<sup>2</sup>. При этом при замене гипофосфита натрия на фосфористую кислоту понижение содержания фосфора составляет примерно 2% для  $i_k$  2 А/дм<sup>2</sup> (рис.1б).

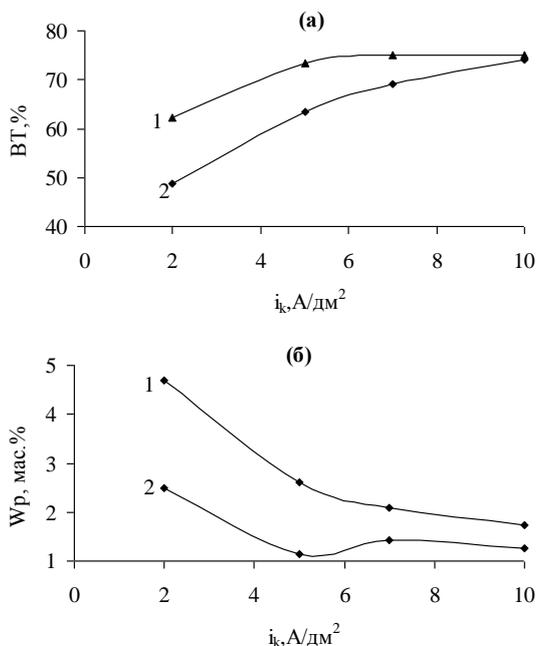


Рис.1. Зависимость выхода по току сплава никель-фосфор (а) и содержания фосфора в сплаве (б) от  $i_k$  А/дм<sup>2</sup> для электролитов: 1– с  $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ ; 2 – с  $H_3PO_3$

Катодные осадки, полученные из электролита в присутствии фосфористой кислоты обладают повышенной микротвердостью, особенно после термообработки, чем в присутствии гипофосфита натрия. С увеличением  $i_k$  от 2 до 7 А/дм<sup>2</sup> микротвердость сплава, полученного из электролита №2 уменьшается от 6,2 до 5,76 ГПа без термообработки и от 7,7 до 8,4 ГПа после термообработки. В присутствии гипофосфита натрия из-за высокого содержания фосфора при  $i_k$  2 А/дм<sup>2</sup> наблюдается низкая микротвердость, вследствие образования трещин на сплаве.

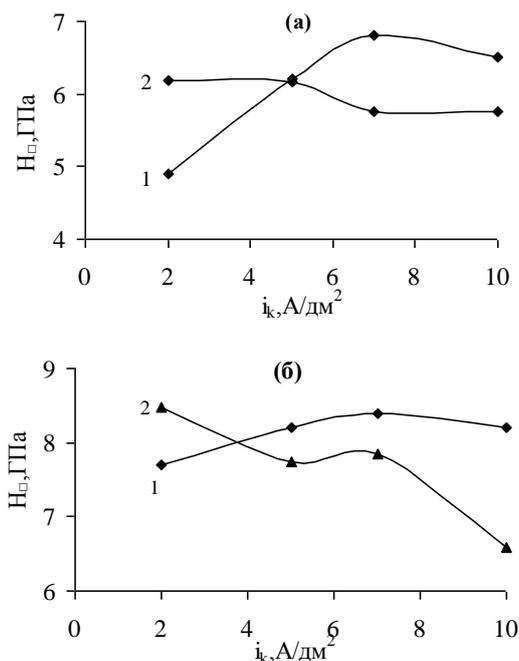


Рис.2. Зависимость микротвёрдости покрытий Ni-P от  $i_k$  до термообработки (а) и после термообработки (б): 1– с  $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ ; 2 – с  $H_3PO_3$

Различные фосфоросодержащие компоненты оказывают значительное влияние на катодный процесс (рис.3а). Введение в электролит никелирования гипофосфита натрия и фосфористой кислоты приводит к смещению суммарных катодных поляризационных кривых в область менее отрицательных значений потенциалов. Наблюдается деполяризация катодного процесса в ряду: электролит никелирования > электролит с  $H_3PO_3$  > электролит с  $NaH_2PO_2$ .

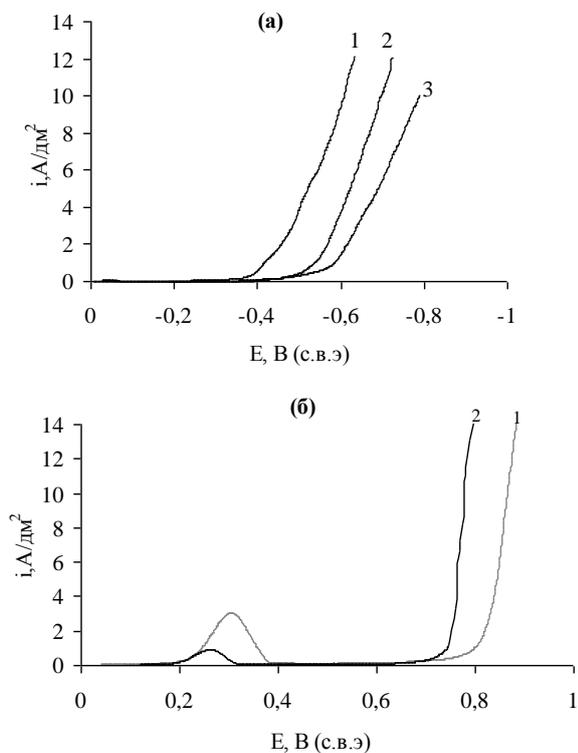


Рис.3. Суммарные катодные (а) и анодные (б) поляризационные кривые в электролитах с различными фосфоросодержащими компонентами, М: 0,05  $NaH_2PO_2$  (кр.1); 0,05  $H_3PO_3$  (кр. 2); без фосфоросодержащего компонента (кр.3). Концентрация  $HCl$  0,1 М

Деполяризация катодного процесса связана с эффектом сплавообразования, приводящим к снижению эффективной энергии активации по сравнению с электроосаждением «чистого» никеля.

Природа фосфоросодержащего компонента влияет на анодный процесс. Как видно из рис.3б. и табл.1 электролит, содержащий фосфористую кислоту, имеет очень низкие значения тока начала пассивации ( $i_{н.п.}$  0,907 А/дм<sup>2</sup>) и полной пассивации ( $i_{п.п.}$  0,091 А/дм<sup>2</sup>). Растворение Ni анода при  $i_a$  свыше 2 А/дм<sup>2</sup> проходит при потенциалах питтингообразования (рис.3б, кр.2).

Таблица 1. Характерные точки анодных поляризационных кривых растворения никеля в электролите осаждения сплава никель-фосфор с различными фосфорсодержащими компонентами

Компонент	Начало пассивации		Полная пассивация		Область потенциалов пассивного состояния $\Delta E_{\text{пас.сост.}}, \text{В}$
	$i_{\text{н.п.}}, \text{А/дм}^2$	$E_{\text{н.п.}}, \text{В (с.в.э.)}$	$i_{\text{п.п.}}, \text{А/дм}^2$	$E_{\text{п.п.}}, \text{В (с.в.э.)}$	
$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3,03	0,309	0,144	0,387	0,382
$\text{H}_3\text{PO}_3$	0,907	0,259	0,091	0,326	0,225

*Бояринцева Анастасия Александровна магистр кафедры Технологии Неорганических Веществ и Электрохимических Процессов, РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва*

*Логинова Ольга Юрьевна аспирант кафедры ТНВ и ЭП, РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва*

*Цупак Татьяна Евгеньевна д.т.н., профессор кафедры ТНВ и ЭП, РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва*

### Литература

1. B. P. Daly, F. J. Barry. Electrochemical nickel-phosphorus alloy formation// International Materials Reviews. Vol. 48. №5. 2003. P. 326-338.
2. Narayan, R., Mungole, M. N. Electrodeposition of Ni-P Alloy Coatings// Surface Technology, Vol. 24, No. 3. pp. 233-239.
3. Kurowski, A., Schultze, J.W. and Staikov, G. Initial Stages of Ni-P Electrodeposition// Growth Morphology and Composition of Deposits. Electrochemistry Communications. Vol. 4, No. 7, 2002. pp. 565-569
4. Xuetao Yuan, Dongbai Sun a,b, Hongying Yu a, Huimin Meng. Structure and mechanical properties of Ni-P electrodeposited coatings// Applied Surface Science. 255. 2009. pp. 3613-3617.
5. С. С. Перевозников, С. К. Позняк, Л. С. Цыбульская, В. А. Кукареко, А. Г. Кононов. Структура, механические свойства и электрохимическое поведение электроосажденных сплавов Ni-P// Свиридовские чтения: сб. ст. Вып. 8. Минск. 2012. С.123-130.

*Anastasiya Alexandrovna Boyarintseva, Olga Yur'evna Loginova, Tat'yana Evgen'evna Tsupak*

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

e-mail: tsupak@mail.ru

## INFLUENCE OF THE NATURE OF A PHOSPHORUS COMPONENT ON THE ELECTRODEPOSITION Ni-P ALLOY FROM SULFATE-GLYCINATE-CHLORIDE ELECTROLYTE

### Abstract

This article considers the influence of phosphorus component concentration on the electrodeposition Ni-P alloy from sulfate-glycinate-chloride electrolyte has been studied. Studied and compared physical-mechanical properties of the alloy Ni-P.

**Key words:** electrodeposition; nickel-phosphorus alloy; glycine: chemical alloy composition; current efficiency; phosphorus component; cathodic and anodic polarization curves.

УДК621.357

Благова С.В., Вашина Е.А., Попов А. Н.

РХТУ им. Д. И. Менделеева, Москва, РФ., 125047 Москва, Миусская пл. д.9, кафедра ТНВ и ЭП.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРИСУТСТВИЯ ПРЕДВАРИТЕЛЬНО ОТМЫТЫХ И СТАНДАРТНЫХ КАРТРИДЖЕЙ В ЭЛЕКТРОЛИТАХ МЕДНЕНИЯ И НИКЕЛИРОВАНИЯ НА СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОЛИТОВ И ПОЛУЧАЕМЫХ ИЗ НИХ ПОКРЫТИЙ

В статье рассмотрено влияние контакта нитевого полипропилена, используемого в фильтровальных отмытых картриджах на свойства отечественных сернокислых электролитов меднения и никелирования, не содержащих органических добавок.

**Ключевые слова:** поляризационные измерения; химическая устойчивость полимеров; гальванические растворы; электроосаждение.

**Введение.** Целью настоящей работы является выяснение влияния присутствия нитевого полипропилена, применяемого в предварительно отмытых фильтровальных картриджах и стандартных картриджах на свойства электролитов меднения и никелирования. В работе использовалась ранее разработанная методика исследования химической устойчивости полимеров, приведенная в [1].

### Методика эксперимента.

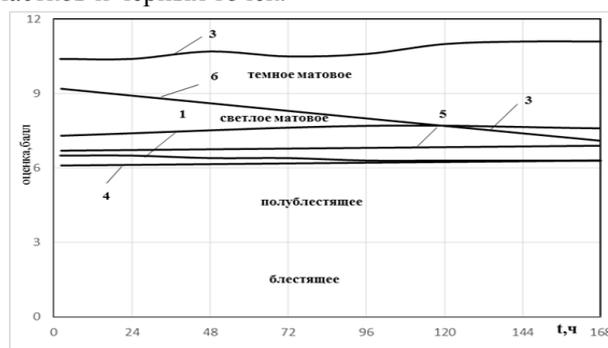
Состав исследованного электролита №1 г/л:  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  – 200,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ (конц) – 50. Состав исследованного электролита №2 г/л:  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  – 240,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  – 30,  $\text{NaCl}$  – 30. В 250 мл электролита помещалось 0.0740 г, 1.8500 г, 10.0000 г полипропиленовой нити.

Методика оценки химической устойчивости НПП в электролите №1 и №2 основана на вольтамперометрических измерениях [2].

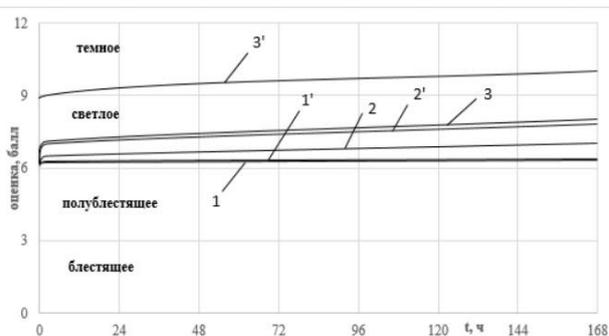
Поляризационные кривые были получены с помощью потенциостата Elins P-8 (ООО «Элинс», РФ). В качестве рабочего электрода при снятии катодных поляризационных кривых, при осаждении никеля, использовали никелевые пластины площадью 1 см<sup>2</sup>. Для определения потенциала рабочего электрода использовали капилляр Лугина и насыщенный хлорид-серебряный электрод сравнения, для поддержания температуры 60 °С использовали термостат, который был соединён с электрохимическими ячейками методом сообщающихся сосудов. Вспомогательным электродом служила никелевая пластина. Катодные поляризационные кривые снимались в потенциодинамическом режиме при скорости развертки 2 мВ/с.

**Результаты экспериментов и их обсуждение.** На рисунке №1 и №2 представлена зависимость качества покрытий, полученных из сернокислого электролита меднения и никелирования от времени

выдержки в нем полипропиленового волокна из предварительно отмытого картриджа и стандартного картриджа. Медные и никелевые покрытия (0.0740г, 1,8500г НПП на 250 мл), полученные из электролита №1 и №2 (соответственно) до и после выдержки с НПП предварительно отмытого картриджа спустя 2 часа и 7 суток соответствует качественным светлым матовым покрытиям. Медные и никелевые покрытия, полученные из электролитов №1 и №2 (соответственно) до и после выдержки с НПП стандартного картриджа спустя 2 часа соответствуют качественным матовым покрытиям. При увеличении массы НПП до 2 г. и более качество покрытий ухудшается, а через 7 суток они становятся темными, некачественными. Увеличение массы стандартного НПП в растворе никелирования до 2 г. и более, приводит к появлению темных участков и черных точек.

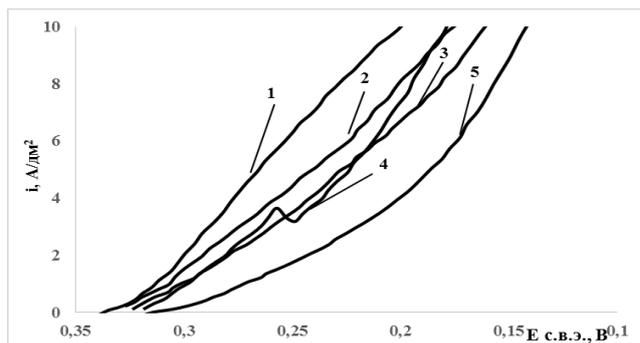


**Рис. 1.** Зависимость качества медных покрытий, полученных из электролита №1, от времени выдержки в них полипропиленового волокна стандартного картриджа и предварительно отмытого картриджа. Условия электролиза для электролита:  $t=20^{\circ}\text{C}$  и  $i=2\text{A}/\text{дм}^2$ . 1 – масса 0.0375 г стандартного НПП на 250 мл электролита[2]; 2 – масса 1.8500 г не отмытого НПП на 250 мл электролита[2]; 3 – масса 10.0000 г не отмытого НПП на 250 мл электролита[2]; 4 – масса 0.0740 г отмытого НПП на 250 мл электролита; 5 – масса 1.8500 г отмытого НПП на 250 мл электролита; 6 – масса 10.0000 отмытого НПП на 250 мл электролита.



**Рис. 2.** Зависимость качества никелевых покрытий, полученных из электролита №2, от времени выдержки в них полипропиленового волокна стандартного картриджа и предварительно отмытого картриджа. Условия электролиза для электролита:  $t=60^{\circ}\text{C}$  и  $i=1\text{A}/\text{дм}^2$ . 1 – масса 0.0740 г отмытого НПП на 250 мл электролита; 2 – масса 1.8500 г отмытого НПП на 250 мл электролита; 3 – масса 10.0000 г отмытого НПП на 250 мл электролита; 1' – масса 0.0740 г стандартного НПП на 250 мл электролита; 2' – масса 1.8500 г стандартного НПП на 250 мл электролита; 3' – масса 10.0000 г стандартного НПП на 250 мл электролита.

На рис.3 приведены поляризационные кривые, снятые при электроосаждении меди из электролита №1. Как видно из поляризационных кривых (кривые №2, №4 и №3, №5), поляризация выше в присутствии стандартного НПП, чем у предварительно отмытого НПП спустя 2 часа и 7 суток. Это говорит нам, что в присутствии предварительно отмытого НПП меньше ПАОВ, которые могут повлиять на качество покрытия и кинетику осаждения меди, выходит из полимера, чем в присутствии стандартного НПП.

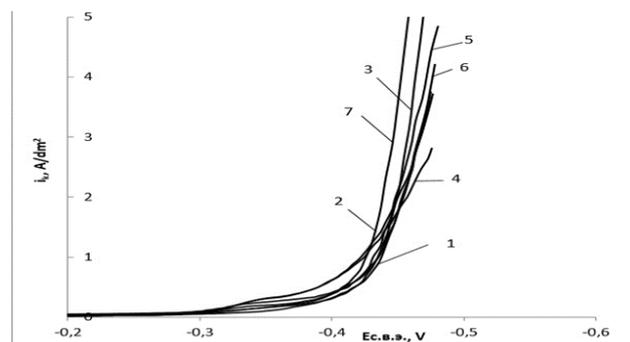


**Рис. 3.** Поляризационные кривые осаждения меди из сернокислого электролита меднения при  $20^{\circ}\text{C}$ ; 1 - раствор без контакта с НПП; 2 – раствор с предварительно отмытым НПП, в количестве 0, 0740г предварительно отмытого НПП на 250 мл электролита, выдержка 2 часа; 3 –раствор со стандартным НПП, в количестве 0, 0375г стандартного НПП на 250 мл электролита, выдержка 2 часа [2]; 4 – раствор с предварительно отмытым НПП в количестве 0, 0740г предварительно отмытого НПП на 250 мл электролита, выдержка 7 суток; 5 –раствор со стандартным НПП, в количестве 0, 0375г стандартного НПП на 250 мл электролита, выдержка 7 суток[2].

Как видно из кинетических кривых, представленных на рис.4, (кривые №3, №4, №6, №7) явного изменения поляризации в электролитах с различными видами НПП картриджей при электроосаждении никеля из исследованного электролита №2 не наблюдается.

Отсутствие влияния присутствия НПП на кинетику осаждения никеля можно объяснить незначительным ингибированием процесса осаждения никеля, выходящими из НПП ПАОВ, по сравнению с ингибированием естественной оксидной пленки, присутствующей на никеле.

**Выводы:** При введении в электролит нитового полипропилена, используемого в фильтровальных отмытых картриджах в количестве, соответствующем обычной массе полипропилена в 20 дюймовом картридже в ванне объемом  $1 \text{ м}^3$ , присутствие отмытого нитового полипропилена не влияет на качество покрытия, и незначительно влияет на кинетику осаждения меди. На основании приведенных результатов можно рекомендовать использование отмытых картриджей в электролитах меднения без ПАОВ.



**Рис.4.** Поляризационные кривые, полученные при электроосаждении никеля из электролита №2 в контакте с отмытым НПП при  $t=60^{\circ}\text{C}$ . 1 - раствор без контакта с НПП, 2 – выдержка 2 часа без контакта с НПП, 3 – выдержка 2 часа, раствор с предварительно отмытым НПП в количестве 0.0740, 4 - выдержка 2 часа, раствор со стандартным НПП в количестве 0.0740 г, 5 - выдержка 7 суток без контакта с НПП, 6 - выдержка 7 суток, раствор с предварительно отмытым НПП в количестве 0.0740 г, 7 - выдержка 7 суток, раствор со стандартным НПП в количестве 0.0740 г.

**Благова Светлана Васильевна**, студентка, кафедра Технологии неорганических веществ и электрохимических процессов, РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

**Елена Александровна Вашина**, студентка, кафедра Технологии неорганических веществ и электрохимических процессов, РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

**Попов Андрей Николаевич**, проф., д.х.н., кафедра Технология электрохимических производств, РХТУ им. Д. И. Менделеева,

#### Литература

1. Попов А.Н., Асеева А.В. Новый метод исследования химической устойчивости конструкционных полимеров в гальванических растворах. Гальванотехника и обработка поверхности, Том XXI, №1, 2013, стр. 47-51
2. Вашина Е.А., Попов А.Н. Исследование влияния присутствия нитевого полипропилена в сернокислом электролите меднения на свойства электролита и получаемых из него покрытий. Гальванотехника и обработка поверхности, Том XXIV, №1, 2016, стр. 26-30

*Blagova Svetlana Vasilyevna, Vashina Elena Alexandrovna, Popov Andrei Nikolayevich*

D.I.Mendeleyev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

E-Mail: blagova.s@list.ru

### **STUDY OF THE INFLUENCE OF POLYPROPYLENE FIBERS OF PRE-WASHED AND REGULAR FILTER CARTRIDGES, CONTACTED WITH COPPER AND NICKEL SULFATE PLATING SOLUTIONS, ON THE PROPERTIES OF THE ELECTROLYTES AND ON PROPERTIES OF COPPER AND NICKEL COATINGS.**

#### **Abstract**

The influence of the contact of polypropylene fibers of Pre-washed and regular Filter Cartridges on the properties of copper and Nickel plating solution, as well as on quality of deposited coatings are considered. The authors show, that presence of Pre-washed Polypropylene fibers do not effect properties of the electrolytes and coatings.

**Key words:** polarization curvcs; chemical resistance of polymers; plating solutions; plating, brighteners.

УДК 544.653.3

Е.Е. Васильев<sup>1\*</sup>, И.А. Липатова<sup>2</sup>, Н.Н. Антонова<sup>2</sup>, Е.С. Давыдова<sup>2</sup>, В.Т. Новиков<sup>1</sup><sup>1</sup> Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия  
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20<sup>2</sup> Объединенный институт высоких температур Российская академия наук, Москва, Россия  
125412, Москва, ул. Ижорская, д. 13, стр. 2

\* e-mail: ewyslv@gmail.com

**РАЗРАБОТКА ГАЗОДИФфуЗИОННЫХ КАТОДОВ ДЛЯ Al-ВОЗДУШНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ**

Синтезированы катализаторы восстановления кислорода на основе пиррополимеров полиакрилонитрила. Разработаны газодиффузионные катоды с использованием полученных катализаторов, обеспечивающие габаритные плотности тока на уровне  $0,4 \text{ A/cm}^2$  при поляризации катода не выше  $0,25 \text{ В}$ . Удельная мощность лабораторного макета щелочного Al-воздушного элемента превысила  $350 \text{ мВт/cm}^2$ .

**Ключевые слова:** катализатор восстановления  $\text{O}_2$ , полиакрилонитрил, газодиффузионный катод, щелочной Al-воздушный элемент.

Целью данной работы является создание и исследование газодиффузионных катодов для Al-воздушных батарей на основе N-допированных углеродных материалов. Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие задачи: 1) синтез катализаторов; 2) исследование каталитических свойств в реакции электровосстановления  $\text{O}_2$  методом вращающегося дискового электрода; 3) изучение пористой структуры катализаторов, активных слоев, газодиффузионных слоев; 4) испытание газодиффузионных катодов в полуэлементе и исследование различных факторов на характеристики катодов; 5) испытание Al-воздушных элементов.

Трехслойный газодиффузионный катод состоит из никелевой сетки, запорного слоя на основе сажи Vulcan XC72 и активного слоя на базе катализатора 15% ТМФПСо/Vulcan XC72. Катализатор синтезирован пиролизом ТМФПСо (тетра-(п-метоксифенил)-порфирин кобальта), адсорбированного на Vulcan XC72, при  $850^\circ \text{ C}$  в атмосфере аргона в течение 1 часа. Активный слой получен каландрированием смеси катализатор/фторопласт (9:1 по массе), прессованием с никелевой сеткой и запорным слоем, имеющим в своем составе 35% фторопласта.

Исследование активности катализаторов в реакции восстановления  $\text{O}_2$  проводили в трехэлектродной электрохимической ячейке методом вращающегося дискового электрода в  $1 \text{ M KOH}$  при  $60^\circ \text{ C}$ . Скорость развертки потенциала  $5 \text{ мВ/с}$ , скорость вращения электрода  $1580 \text{ об/мин}$ , количество катализатора на электроде  $200 \text{ мкг/cm}^2$ .

Испытание катода проводилось в трехэлектродной ячейке. В качестве электрода сравнения использовался ртутноокисный электрод ( $\text{Hg|HgO}$ ), а в качестве электролита  $8 \text{ M NaOH}$ . На катод подавался воздух, очищенный от  $\text{CO}_2$ . Поляризационные измерения проводили потенциодинамическим методом, скорость

развертки потенциала  $1 \text{ мВ/с}$ . Транзиент потенциала измеряли гальваностатическим методом при плотности тока  $200 \text{ mA/cm}^2$ . Значения потенциалов приведены в шкале нормального водородного электрода с учетом pH и температуры. Испытание лабораторного макета Al-воздушного элемента проводили в специальной ячейке. Материалом анода служил сплав Al-In (A99 + 0,45% In), более устойчивый в щелочном электролите по сравнению с Al. В состав  $8 \text{ M NaOH}$  вводили станнат натрия  $\text{Na}_2\text{SnO}_3$  ( $0,1 \text{ M}$ ) с целью снижения химической коррозии сплава. Подогретый до  $60^\circ \text{ C}$ , электролит непрерывно циркулировал через рабочее пространство ячейки, ширина которого составляла  $3 \text{ мм}$ . Геометрическая поверхность электродов составляла  $8 \text{ см}^2$ .

Эффективными в процессе восстановления  $\text{O}_2$  являются электрокатализаторы, активность которых наряду с высокими плотностями тока по методу вращающегося дискового электрода (рис. 1), селективность по методу вращающегося дискового электрода с кольцом и стабильность которых гарантируют требуемые габаритные токи (рис. 2, а) и время функционирования газодиффузионных катодов (рис. 2, б), а также обеспечивает требуемые токовые характеристики щелочных Al-воздушных элементов (рис. 3).

Показано (рис. 1), что разработанные нами неплатиновые катализаторы незначительно уступают коммерческому платиносодержащему катализатору по величине активности. Значения стационарных потенциалов для неплатиновых катализаторов составляют  $\sim 0,90\text{-}0,93 \text{ В}$  относительно о.в.э. против  $1,0 \text{ В}$  для 40% Pt/C, поляризационные кривые смещены в сторону отрицательных потенциалов не более чем на  $50 \text{ мВ}$  по сравнению с высокоактивной Pt.

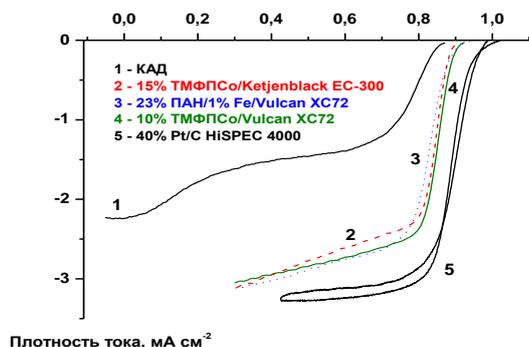


Рис. 1. Поляризационные кривые восстановления  $O_2$  на различных каталитических материалах:

1 – активированный уголь марки КАД, 2-4 – неплатиновые катализаторы на основе порфирина Со и композита с полиакрилонитрилом, 5 – коммерческий катализатор 40% Pt/C HiSPEC 4000

При использовании полученных катализаторов в составе газодиффузионных катодов (рис. 2а) даже при нагрузках  $\sim 5-8$  мг катализатора на  $1\text{ см}^2$  достигаются высокие габаритные токи:  $-0,4\text{ А/см}^2$  при поляризации катода не выше  $0,25\text{ В}$  и стационарном потенциале  $0,09-0,14\text{ В}$ , что сопоставимо с результатами, полученными для Pt-содержащих катодов либо катодов на основе сложных оксидов. Постепенное и ступенчатое снижение потенциала катода (рис. 2б) может быть связано со снижением активности электрода за счет гидрофобизации и постепенного затопливания активного слоя.

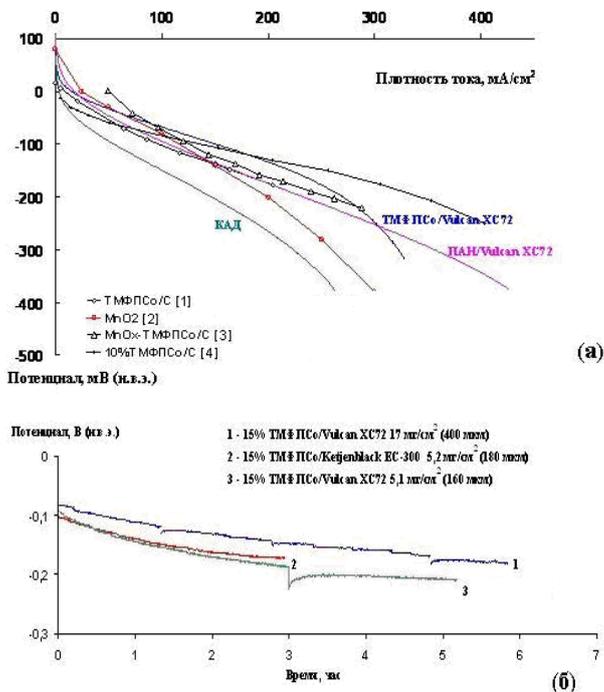


Рис. 2. (а) - поляризационные кривые восстановления  $O_2$  на газодиффузионных воздушных катодах с использованием активированного угля марки КАД, катализатора 10% ТМФПСо/Vulcan XC72 и 23% ПАН/1% Fe/Vulcan XC72 в составе активного слоя, в сравнении с литературными данными; (б) - транзиенты потенциала на воздушных газодиффузионных катодах с активными слоями различного состава

Предварительные испытания лабораторных образцов щелочных алюминий-воздушных элементов (рис. 3) с разработанными нами газодиффузионными катодами на основе полиакрилонитрила показали, что плотность мощности ( $260\text{ мВт/см}^2$ ) сопоставима с полученными ранее характеристиками для катодов на основе продуктов пиролиза порфирина Со ( $300-350\text{ мВт/см}^2$ ), и превышает значения, опубликованные в литературе  $90\text{ мВт/см}^2$  [5-6].

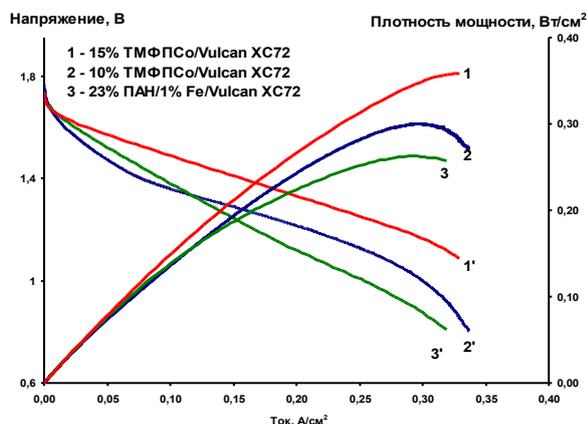


Рис. 3. Вольтамперные (1'-3') и ватт-амперные (1-3) характеристики щелочных элементов Al-воздух с неплатиновыми катодными катализаторами на основе ПАН и ТМФПСо

### Выводы:

1. Разработанные неплатиновые катализаторы обеспечивают восстановление  $O_2$  с поляризацией, всего на  $50\text{ мВ}$  отрицательнее, чем на Pt катализаторе.
2. Селективность разработанных катализаторов в отношении прямой четырехэлектронной реакции восстановления кислорода достигает  $80\%$ .
3. При нагрузках  $\sim 5-8$  мг катализатора на  $1\text{ см}^2$  достигнуты габаритные токи на уровне  $0,4\text{ А/см}^2$  при поляризации катода не выше  $0,25\text{ В}$  и стационарном потенциале  $0,09-0,14\text{ В}$ , что сопоставимо с результатами, полученными для Pt-содержащих катодов либо катодов на основе сложных оксидов.
4. Плотность мощности щелочных алюминий-воздушных элементов с разработанными нами газодиффузионными катодами на основе полиакрилонитрила составляет  $260\text{ мВт/см}^2$ , а катодов на основе продуктов пиролиза порфирина Со -  $300-350\text{ мВт/см}^2$ , что превышает значения, опубликованные в литературе.

Работа выполнена при поддержке РФФ, научный проект №14-50-00124.

**Васильев Евгений Евгеньевич**, студент 4 курса факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

**Липатова Ирина Александровна**, аспирант, кафедры физической химии ОИВТ РАН, Россия, Москва.

**Антонова Наталия Николаевна**, магистр 6 курса факультета молекулярной и химической физики МФТИ (ГУ), Россия, Москва.

**Давыдова Елена Станиславовна**, к.х.н., старший научный сотрудник ОИВТ РАН, Россия, Москва.

**Новиков Василий Тимофеевич**, к.х.н., профессор кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

### Литература

1. Zhang Z., Zuo C., Liu Z. All-solid-state Al-air batteries with polymer alkaline gel electrolyte //Journal of Power Sources. – 2014. – V. 251. – P. 470-475.
2. Rota M., Comninelis Ch., Moller S. Bipolar Al/O<sub>2</sub> battery with planar electrodes in alkaline and acidic electrolytes //Journal of Applied Electrochemistry. – 1995. – V. 25. – P. 114-121.
3. Xie X., Ma Z., Ma X. Preparation and Electrochemical Characteristics of MnO<sub>x</sub> – CoTMPP/BP Composite Catalyst for Oxygen Reduction Reaction in Alkaline Solution //Journal of the Electrochemical Society. – 2014. – V. 153. – B733.
4. Maja M., Orecchia C., Strano M. Effect of structure of the electrical performance of gas diffusion electrodes for metal air batteries //Electrochimica Acta. – 2000. – P. 423-432.
5. Rudd E., Gibbons D. High Energy Density aluminum/oxygen cell //Journal of Power Sources. – 2007. – V. 47. – P. 329-340.
6. Wanq L., Liu F., Wanq W. A high-capacity dual-electrolyte aluminum/air electrochemical cell //An international journal to further the chemical sciences. – 2014. – P. 30857-30863.

*Vasiliev Evgeniy Evgenievich*<sup>1\*</sup>, *Lipatova Irina Alexandrovna*<sup>2</sup>, *Antonova Natalia Nikolaevna*<sup>2</sup>, *Davydova Elena Stanislavovna*<sup>2</sup>, *Novikov Vasiliy Timofeevich*<sup>1</sup>

<sup>1</sup>D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

<sup>2</sup>Joint Institute for High Temperatures of Russian Academy of Sciences

\* e-mail: ewyslv@gmail.com

## DEVELOPMENT OF GAS-DIFFUSION CATHODES FOR AL-AIR CELLS

### Abstract

Catalysts based on polyacrylonitrile pyrpolymers for oxygen reduction reaction have been synthesized. Gas-diffusion cathodes using these catalysts have been developed, which ensure apparent current densities of about 0.4 A/cm<sup>2</sup> at cathode polarization below 0.25 V. Specific output of laboratory-scale unit of alkaline-Al-air cell is over 350 mWt/cm<sup>2</sup>.

**Key words:** Oxygen reduction catalysts, polyacrylonitrile, gas-diffusion cathode, alkaline Al-air cell

УДК 544.421.42:536.755

Е. М. Новаев<sup>1\*</sup>, И. А. Липатова<sup>2</sup>, Е.С. Давыдова<sup>2</sup> В.Т. Новиков<sup>1</sup><sup>1</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

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

<sup>2</sup>Объединенный институт высокотемпературных материалов РАН, Москва, Россия

125416, Москва, ул. Ижорская, д. 13

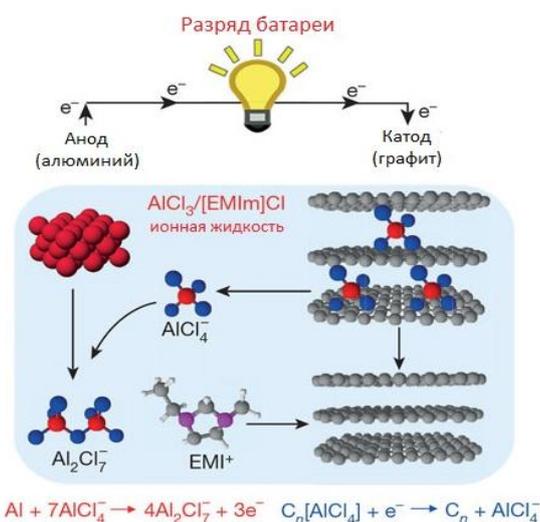
\* e-mail: egornovaev@mail.ru

**РАЗРАБОТКА ПОЛОЖИТЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРОДА АЛ-ИОННОГО АККУМУЛЯТОРА**

С целью повышения емкости положительного электрода Al-ионного аккумулятора, в работе методом циклической вольтамперометрии в электролите состава бутилметилимидазолия хлорид/ $\text{AlCl}_3$  были исследованы свойства углеродных материалов различной структуры, таких как многостенные нанотрубки, порошок графита и активированный уголь.

**Ключевые слова:** алюминий-ионный аккумулятор, углеродные материалы, интеркаляция.

Актуальность создания алюминий-ионных аккумуляторов, при прочих близких условиях - удельной электрической емкости (до 300 А·ч/кг) и энергоемкости (до 600 Вт·ч/кг) - прежде всего, определяется их стоимостью, а также безопасностью производства и эксплуатации. Предполагаемый принцип устройства алюминий-ионных аккумуляторов представлен на рис. 1.



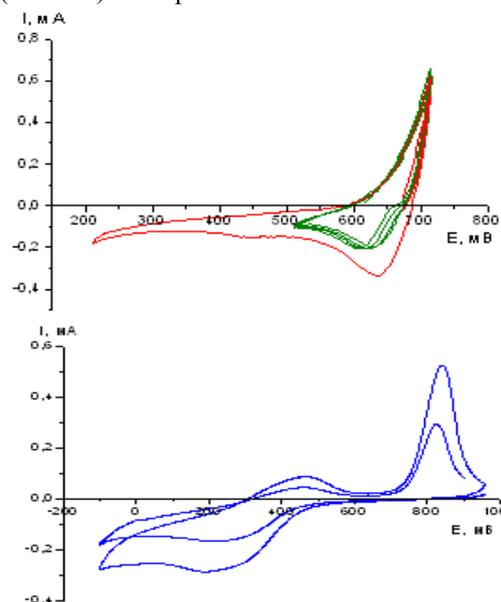
**Рис. 1.** Разрядный цикл Al-ионного аккумулятора с металлическим алюминиевым отрицательным, графитовым положительным электродом. Электролит:  $\text{AlCl}_3/\text{EMIC}$  [1]

Проведённые в течение нескольких последних лет исследования по перезаряжаемым Al-батареям выявили ряд сдерживающих развитие технологии проблем, включающих механическое разрушение катода, низкое напряжение разряда, низкие ёмкостные характеристики и малое число циклов заряда/разряда с быстрым падением ёмкости.

Центральной задачей, решение которой позволит повысить энергоёмкость устройства и его стабильное функционирование, является разработка высокоёмкостного материала для положительного электрода алюминий-ионного аккумулятора, обладающего высокой интеркаляционной ёмкостью по отношению к алюминий-содержащим компонентам электролита. Известно, что теоретическая ёмкость алюминия, применяемого в качестве отрицательного электрода, составляет 2980 А·ч/кг против 370 А·ч/кг для графита в качестве положительного электрода при

условии интеркаляционного механизма функционирования последнего.

Также одной из важных задач является подбор токоотвода. Al-ионный аккумулятор потенциально способен выдавать напряжение порядка 2 В, поэтому необходимо подобрать токоотвод, который при таком напряжении, не будет взаимодействовать с электролитом. Было решено провести электрохимический эксперимент, реализованный при комнатной температуре в герметичной не термостатируемой трехгорлой трехэлектродной ячейке без разделения электродных камер, электрод сравнения и вспомогательный электрод выполнены из Al фольги. Электролит – бутилметилимидазолия хлорид +  $\text{AlCl}_3$  (мольное соотношение 1:2). Сборка и заливка электролита производились в перчаточном боксе. В качестве рабочего электрода (исследуемого токоотвода) были представлены такие материалы, как Cu, Ni, Pt, Au, Ti, нержавеющая сталь и тонкослойный графлекс (ТРГ с наполнителем). Из всех предложенных материалов только графлекс показал удовлетворительные результаты. Исследуемые металлы проявили электрохимическую активность, при высоких потенциалах происходило каталитическое разложение ионной жидкости предположительно с выделением газообразного хлора, как видно на рис. 2 на примере Ni сетки (30 mesh) и Cu фольги.



**Рис. 2.** Циклическая вольтамперограмма на Cu (а) и Ni (б).

На рис. 3 приведены циклические вольтамперограммы (ЦВА) терморасширенного графита (графлекса), из которых видно, что в диапазоне потенциалов от 0 до 1,6 В графлекс проявляет инертность. Было решено использовать терморасширенный графит в последующей работе в качестве подложки/токоотвода рабочего электрода.

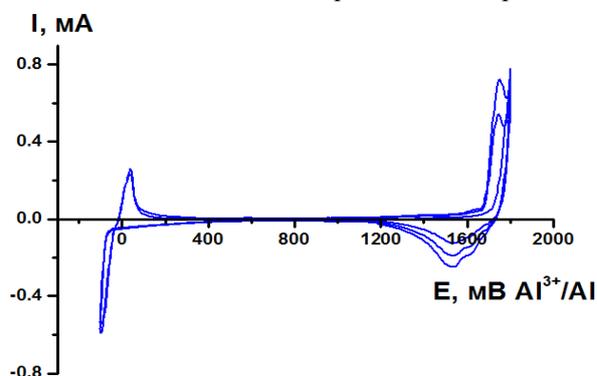


Рис. 3. Циклическая вольтамперограмма на граффлексе (ТРГ с наполнителем). Скорость развертки 5 мВ/с.

Для испытания положительного электрода использовали ту же трехэлектродную ячейку. Электрод сравнения - Al фольга, вспомогательный электрод - Al фольга, рабочий электрод - токоотвод (графлекс) + активный слой. Электролит - бутилметилимидазолия хлорид +  $\text{AlCl}_3$ .

Активный слой изготавливали смешением 90% углеродного материала с 10% (сух. масс.) фторопласта с последующим каландрированием до толщины ~100 мкм. Для изготовления рабочего электрода полученный слой размером 1×1 см<sup>2</sup> припрессовывали к пленке терморасширенного графита, далее подвергали вакуумной обработке при температуре 250 °С в течение 4 ч.

В качестве материалов активного слоя были исследованы многостенные нанотрубки BAYTUBES C 150 P (Bayer), порошок графита TIMREX High Surface HSAG 300 (Timcal), активированный уголь марки БАУ-А [2].

На рис. 4 представлены ЦВА трех различных рабочих электродов. На графиках наблюдаются обратимые окислительно-восстановительные процессы в области потенциалов 1200-1800 мВ, которые предположительно отвечают обратимой интеркаляции/деинтеркаляции ионов  $\text{Al}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ . Согласно рис. 4 интеркаляция анионов в нанотрубках начинается при более анодных потенциалах, что обеспечивает более высокое напряжение на Al-ионном элементе. Наибольшая площадь пика деинтеркаляции аниона наблюдается при использовании порошка графита, что свидетельствует о большей энергоемкости среди других углеродных материалов.

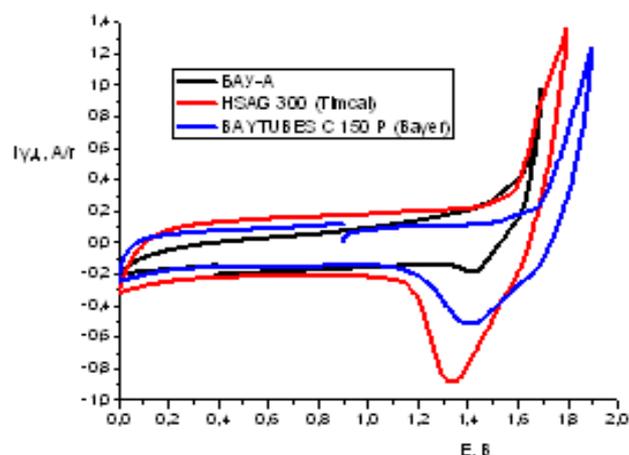


Рис. 4. Циклическая вольтамперограмма на BAYTUBES C 150 P (Bayer), HSAG 300 (Timcal), БАУ-А. Скорость развертки 5 мВ/с.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, научный проект №14-50-00124.

**Новаев Егор Михайлович**, студент 4 курса факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

**Липатова Ирина Александровна**, аспирант, кафедры Физической химии ОИВТ РАН, Россия, Москва.

**Давыдова Елена Станиславовна**, к.х.н., старший научный сотрудник ОИВТ РАН, Россия, Москва.

**Новиков Василий Тимофеевич**, к.х.н., профессор кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

### Литература

- Lin M.-C., Gong M., Lu B., Wu Y., Wang D.-Y., Guan M., Angell M., Chen C., Yang J., Hwang B.-J., Dai H. An ultrafast rechargeable aluminium-ion battery //Nature. – 2015 – V. 520. – P. 324–328.
- Мухин В.М., Тарасов А.В., Клушин В.Н. Активные угли России. /Под общей редакцией проф. д-ра техн. наук А.В. Тарасова. – М.: Металлургия, 2000. – 352 с.

*Novaev Egor Mihailovich*<sup>1\*</sup>, *Lipatova Irina Alexandrovna*<sup>2</sup>, *Davydova Elena Stanislavovna*<sup>2</sup>, *Novikov Vasily Timofeevich*<sup>1</sup>

<sup>1</sup>D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

<sup>2</sup>Joint Institute for High Temperatures of Russian Academy of Sciences

\* e-mail: egornovaev@mail.ru

### DEVELOPMENT POSITIVE ELECTRODE AL-IONIC OF THE BATTERY

**Abstract.** Characteristics of carbon-based materials of different structures, such as multi-wall nanotubes, graphite powders and activated charcoal in the electrolyte containing butylmethylimidazolium chlorid/ $\text{AlCl}_3$  have been studied in order to increase capacity of a positive electrode of Al-ionic battery using cyclic voltammetry

**Key words:** aluminum - ion accumulator, carbon materials, intercalation.

УДК 544.653.2/3

Панченко Н.В.<sup>1\*</sup>, Трипачев О.В.<sup>2</sup>, Корчагин О.В.<sup>2</sup>, Новиков В.Т.<sup>1</sup><sup>1</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

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

<sup>2</sup> Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

119071, Москва, Ленинский пр., 31, корп. 4

\*e-mail: nadv.09@yandex.ru

**ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ В КИСЛОРОДНОЙ РЕАКЦИИ НАНОСИСТЕМ 20% М/С В РАСТВОРАХ ДМСО**

Электрохимическими методами исследована активность металлсодержащих катализаторов 20% М/С (М = Pt, Ru, Pd, Au; С = Vulcan XC72, УНТ, Super P) относительно кислородной реакции в растворах ДМСО. Установлено, что потенциал полуволны реакции практически не меняется в зависимости от типа катализатора. В качестве критерия каталитической активности выбран максимальный ток катодного процесса электровосстановления кислорода. На основании этого критерия наиболее активной каталитической системой является 20Pd/С.

**Ключевые слова:** кислородная реакция, электрокатализаторы, Li-O<sub>2</sub> элемент, потенциал полуволны, ДМСО

В последние годы стремительно развиваются системы на основе электрохимической пары литий-кислород, обладающей огромной удельной энергоемкостью [1]. Разработка новых материалов для катода, анода, сепаратора этих элементов, подбор оптимального и устойчивого растворителя – это важные задачи, требующие решения. В имеющихся в литературе исследованиях проводится аналогия между электрокатализом кислородной реакции в водной и неводной среде, однако в неводном растворителе процесс характеризуется рядом новых факторов – малой растворимостью продукта реакции, слабой акцепторной способностью иона лития и т.д. Несмотря на значительное количество исследований, в настоящее время нет однозначного мнения о том, каков механизм кислородной реакции в неводных растворителях, включающей процессы электровосстановления и регенерации кислорода, и как влияют электрокаталитические свойства материала катода на перенапряжение каждого из этих процессов.

В рамках настоящей работы были изучены методом измерения ЦВА и поляризационных кривых электровосстановление и регенерация кислорода в модельных условиях (стандартная трехэлектродная ячейка) в электролите, содержащем 0,25 М LiClO<sub>4</sub> в ДМСО, на ряде нанодисперсных монометаллических систем состава 20%М/С, где М = Pt, Ru, Pd, Au; С = Vulcan XC72, УНТ, Super P. В таблице 1 приведены заряды, соответствующие

некоторым системам, нанесенным на Vulcan XC72 и углеродные нанотрубки отечественного производства (г. Тамбов).

Разработанные методики низкотемпературного синтеза обеспечили получение высокодисперсных систем (площадь поверхности катализатора 20Pt/Super P, согласно оценке методом десорбции адатомов меди, достигает 85 м<sup>2</sup>/г). Полученные электрохимические данные позволили пересмотреть точку зрения на катализ кислородной реакции в неводных растворах.

Было установлено, что при переходе от углеродных материалов к монометаллическим катализаторам практически не изменяется потенциал полуволны кривой восстановления кислорода в ДМСО, который ранее рассматривался как основной показатель электрокаталитической активности (в электролите на основе пропиленкарбоната потенциал полуволны электровосстановления кислорода для активных монометаллических систем и углеродного носителя отличался на 400 мВ [2]).

По этой причине был предложен иной критерий каталитической активности материалов - величина количества электричества, соответствующая катодной и анодной составляющих протекающей кислородной реакции. На основании этого критерия палладий содержащий катализатор 20%Pd/С, синтезированный в нашей лаборатории, характеризуется наиболее высокой активностью в каждой из составляющих реакции (рис. 1).

**Таблица 1. Расчет заряда, соответствующего протеканию катодной и анодной составляющих кислородной реакции в 0,25 М LiClO<sub>4</sub>/DMSO на поверхности катализаторов 20%М/С**

Тип катализатора	$\Sigma Q$ , Кл (катодная составляющая)	$\Sigma Q$ , Кл (анодная составляющая)
20% Au/XC72	0,075684	0,078958
20% Pt /XC72	0,080046	0,12015
20% Pd/XC72	0,096194	0,184898
20% Ru/XC72	0,07226	0,264602
20% Au /УНТ4	0,086864	0,143496
20 % Pt /УНТ4	0,093802	0,103992

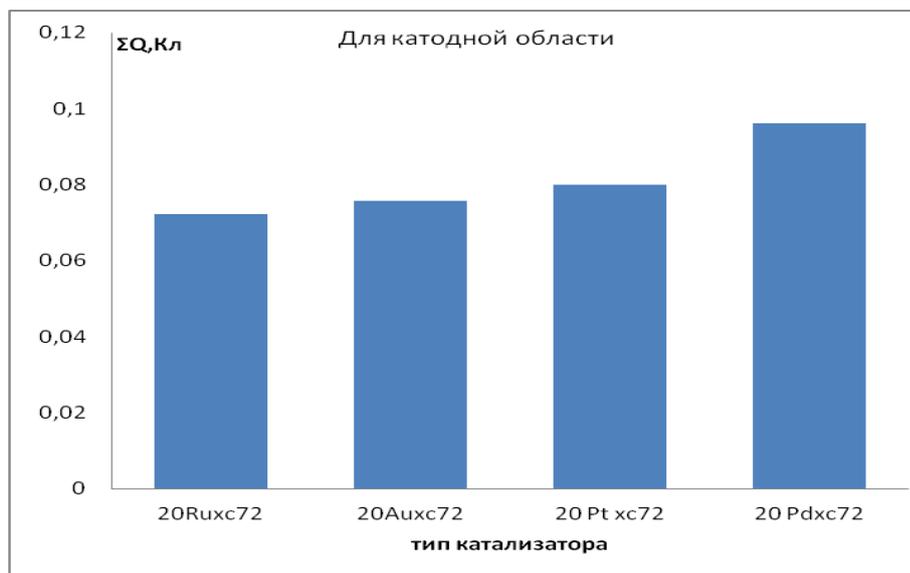


Рис. 1. Сопоставление катализаторов 20%M/Vulcan XC72 в отношении катодной реакции

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-03-00378 А.

**Панченко Надежда Владимировна**, студентка 4 курса факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

**Трипачев Олег Васильевич**, научный сотрудник лаборатории «Электрокатализ» Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Россия, Москва.

**Корчагин Олег Вячеславович**, старший научный сотрудник лаборатории «Электрокатализ» Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Россия, Москва.

**Новиков Василий Тимофеевич**, к.х.н., доцент, профессор кафедры технологии неорганических веществ РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

### Литература

1. Beattie S. D., Manolescu D. M., Blair S. L. //J. of the Electrochemical Society. – 2009. – V.156. – P. A44-A47.
2. Трипачев О. В., Малеева Е. А., Тарасевич М. Р. //Электрохимия. – 2015. – Т. 51 (2). – С. 127-137.

*Panchenko Nadezhda Vladimirovna*<sup>1\*</sup>, *Tripachev Oleg Vasilevich*<sup>2</sup>, *Korchagin Oleg Vyacheslavovich*<sup>2</sup>, *Novikov Vasily Timofeevich*<sup>1</sup>

<sup>1</sup>D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

<sup>2</sup>A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry Russian Academy of Sciences

\*e-mail: nadv.09@yandex.ru

## ELECTROCATALYTIC ACTIVITY FOR OXYGEN REACTION OF 20%M/C NANOSYSTEMS IN DMSO SOLUTIONS

### Abstract

The research of activity in the oxygen reaction of metal containing catalysts 20%M/C (M = Pt, Ru, Pd, Au; C = Vulcan XC72, CNT, Super P) is investigated in DMSO at our work with electrochemical methods. The half-wave potential of the reaction almost does not change depending on the type of catalyst is found. As a catalytic activity test selected maximal cathodic current of oxygen electroreduction. The most active catalyst system is 20Pd / C based on of this criterion.

**Key words:** oxygen reaction, electrocatalysts, Li-O<sub>2</sub> battery, half-wave potential, DMSO.

УДК 66.087.4

Н.И. Калля, А.М. Гайдукова\*, В.А. Колесников

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

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

\* e-mail: gaydukova.nastya@gmail.com

**ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ НИКЕЛЯ ИЗ ПРОМЫВНЫХ ВОД**

Был исследован процесс электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений никеля из промывных вод после операции гальванического нанесения покрытия никель-фосфор. Определен диапазон pH, при котором достигается максимальная степень извлечения соединений никеля. Установлено влияние добавок (флокулянтов) на эффективность процесса.

**Ключевые слова:** электрофлотация, промывные воды, малорастворимые соединения никеля, pH среды.

Одним из наиболее эффективных методов извлечения ионов тяжелых и цветных металлов из сточных вод является электрофлотация. Поэтому было проведено исследование электрофлотационного процесса извлечения соединений никеля из промывных вод после операции гальванического нанесения покрытия никель-фосфор. Электролит имеет следующий состав: 0,5М NiSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, 0,1 М HCl, 0,2 М NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH, 0,05 М NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>, 2 г/л сахаринат натрия, 0,005 г/л лаурилсульфат натрия. Таким образом промывные воды могут содержать все перечисленные выше химические соединения.

Извлечение ионов Ni (II) из водных растворов осуществлялось в непроточном электрофлотаторе с нерастворимыми металл-оксидными анодами. Эксперименты проводились в интервале pH 6 – 12. Эффективность электрофлотационного процесса извлечения малорастворимых соединений никеля, из раствора оценивали по степени извлечения α (%),

которую рассчитывали как отношение разницы между исходным и конечным содержанием никеля в растворе к исходному содержанию (суммарно в дисперсной и ионной формах):

$$\alpha = \frac{C_{исх} - C_{кон}}{C_{исх}} \cdot 100\% \quad (1)$$

Массовую концентрацию никеля (II) измеряли по стандартизованной методике на атомно-абсорбционном спектрометре КВАНТ-АФА. Измерения были проведены на оборудовании Центра коллективного пользования имени Д. И. Менделеева.

В таблице 1 представлены экспериментальные данные влияния pH среды на эффективность электрофлотационного извлечения соединений никеля из промывных вод.

Таблица 1. Зависимость степени извлечения малорастворимых соединений никеля от pH среды

pH	Степень извлечения α, %		
	Модельный раствор NiSO <sub>4</sub>	Промывные воды	
		после электрофлотации, α <sub>ЭФ</sub>	после электрофлотации с последующим фильтрованием, α <sub>ЭФ+Ф</sub>
6	—	23	27
7	—	25	27
8	—	35	37
9	93	55	73
10	97	67	81
11	99	70	91
12	98	67	88

c<sub>0</sub>(Ni<sup>2+</sup>) = 100 мг/л; τ = 10 мин; i = 0,4 А/л

Таблица 2. Влияние флокулянтов различной природы на степень извлечения ( $\alpha$ ) малорастворимых соединений никеля из промывных вод

$\tau$ , мин	Степень извлечения $\alpha$ , %			
	Без добавок	Superfloc N-300 (н)	Superfloc A-137 (а)	Superfloc C-496 (к)
2	33	24	25	20
5	41	26	25	48
10	70	63	47	65
15	70	73	72	80
20	72	75	74	85

pH = 11;  $c_0(\text{Ni}^{2+}) = 100$  мг/л;  $c_{\text{флок}} = 1$  мг/л;  $i = 0,4$  А/л

Установлено, что эффективность процесса извлечения соединений никеля из промывных вод намного ниже, чем из модельных растворов сульфата никеля. Показано, что максимальная степень извлечения соединений никеля соответствует значению pH среды равному 11 и составляет 69 %. Следует отметить, что после фильтрования обработанного раствора степень извлечения возрастает до 91 %. Таким образом в процессе электрофлотационной обработки не удастся извлечь все образованные частицы. Можно предположить, что размер частиц настолько мал, что не происходит образования флококомплекса частица-пузырек газа. Поэтому далее было исследовано влияние органических добавок (флокулянтов) на эффективность процесса электрофлотационного извлечения соединений никеля.

В таблице 2 представлены экспериментальные результаты влияния флокулянтов различной

природы на степень извлечения соединений никеля из промывных вод.

Из экспериментальных данных установлено, что введение в раствор катионного флокулянта Superfloc C-496 позволяет повысить степень извлечения никеля до 85 % после 20 мин обработки.

Таким образом в результате экспериментальных исследований было определено значение pH, при котором достигается максимальная степень извлечения соединений никеля, а также установлено, что введение катионного флокулянта позволяет интенсифицировать процесс, однако необходимость в последующем фильтровании сохраняется.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках Соглашения о предоставлении субсидии № 14.574.21.0110 от 20 октября 2014 г., уникальный идентификатор соглашения RFMEFI57414X0110.*

*Калля Надежда Ивановна, студентка 4 курса факультета Технология неорганических веществ и высокотемпературных материалов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

*Гайдукова Анастасия Михайловна, к.т.н., ведущий инженер кафедры Технология неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

*Колесников Владимир Александрович, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой Технология неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

*Kallya Nadezhda Ivanovna, Gaydukova Anastasiya Mikhaylovna\*, Kolesnikov Vladimir Aleksandrovich*

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

\* e-mail: gaydukova.nastya@gmail.com

## EXTRACTION OF NICKEL FROM THE WASH WATER BY THE ELECTROFLOTATION

### Abstract

Process electroflotation extraction poorly soluble nickel compounds from the wash water after the operation of the galvanic coating of nickel-phosphorus has been investigated. Detected pH range at which the maximum degree of extraction of nickel compounds. The influence of additives (flocculants) on the efficiency of the process.

**Key words:** electroflotation, wash water, poorly soluble nickel compounds, pH.

УДК 621.357:628.3:661.185.1

В. А. Бродский\*, П. Н. Кисиленко, В. А. Колесников, М.Г. Гордиенко

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

125047, Москва, Миусская пл., д. 9

\* e-mail: vladimir\_brodsky@mail.ru

**ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ СУСПЕНЗИЙ БЕЛКОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ**

В результате работы были определены основные закономерности электрофлотационного извлечения белка на примере глобулина из водных растворов. Установлено влияние рН, электрокинетического потенциала дисперсной фазы, концентрации белка, продолжительности обработки и токовой нагрузки на эффективность электрофлотационного процесса. Установлено, что величина рН оказывает существенное влияние на состояние белковой молекулы, что в свою очередь определяет эффективность электрофлотационного извлечения. Определено, что при рН=4,5 и плотности тока  $i_s = 100 \text{ А/м}^2$  (по сечению аппарата) степень извлечения достигает 63% для растворов с концентрацией белка  $50 \text{ мг/дм}^3$  и 53% для концентрации  $1000 \text{ мг/дм}^3$ .

**Ключевые слова:** белок, суспензия, глобулин, электрофлотация, степень извлечения, химическое потребление кислорода, электрокинетический потенциал, биотехнология, водоочистка.

Выделение и очистка продуктов ферментации - самостоятельный раздел биотехнологии. Как и аппаратурное оформление биотехнологических процессов, выделение и очистка носят инженерный, а не биологический характер. Необходимо отметить, что по сложности технологии и затратам труда, энергии и материалов этот заключительный этап производственного цикла является одним из наиболее ёмких [1, 2]. При этом, в технологии кормовой бактериальной биомассы, одним из узких мест является стадия концентрирования и выделения целевых продуктов, затраты на которую достигают 30% стоимости всего процесса.

На кафедре биотехнологии РХТУ им. Д.И. Менделеева была разработана инновационная технология получения из производственного шрота методом экстракции изолята белка подсолнечника и растительной углеводно-белковой кормовой добавки (РУБК). Технология предполагает на определенном этапе отделение дисперсного белка от технологического раствора. В то же время на кафедре технологии неорганических веществ и электрохимических процессов, впервые проведены исследования по электрофлотационному извлечению суспензий белка из водных растворов на примере глобулина. В связи с этим целесообразно провести углублённое изучение электрофлотационного поведения белка и подобрать оптимальные условия проведения процесса с целью разработки технических решений по извлечению белка из водных растворов.

Для количественной оценки эффективности извлечения белка из водного раствора рассчитывалась степень извлечения  $\alpha_{ХПК}$  по формуле:

$$\alpha_{ХПК} = \frac{C_{исх} - C_{ост}}{C_{исх}} \times 100\% , \quad (1)$$

где  $C_{исх}$  и  $C_{ост}$  - содержание белка в растворе до и после электрофлотационной обработки соответственно, мг/л (ХПК). Концентрация белка

определялась стандартным бихроматным арбитражным методом анализа на ХПК (Ускоренное определение ХПК по Лейте).

Первый этап исследований посвящён изучению влияния концентрации белка и плотности тока на эффективность электрофлотационного процесса. Изучено влияние токовой нагрузки на эффективность электрофлотационного извлечения белка (рис. 1). Показано, что при увеличении плотности тока степень извлечения растёт, проходит через максимум при  $100 \text{ А/м}^2$ , а затем уменьшается, т.к. белок образует флотокомплексы рыхлой структуры, легко разрушающиеся при сильной турбулентности потока. На рисунке 2 представлены результаты исследования электрофлотационной активности белка в растворах с концентрациями  $50$  и  $1000 \text{ мг/дм}^3$  соответственно при различных рН среды. При увеличении концентрации белка до  $2000 \text{ мг/дм}^3$  и выше, степень извлечения резко падает до уровня 30-35 % (при рН = 4,5-5,5).

Второй этап исследований посвящён изучению влияния рН среды на электрофлотационное извлечение белка. Изучена эффективность электрофлотационного извлечения белка от рН среды и продолжительности процесса электрофлотационной обработки для растворов с концентрациями белка  $50$  и  $1000 \text{ мг/дм}^3$ . Полученные данные представлены на рис. 3 (а, б). Степень извлечения белка электрофлотацией сильно зависит от рН, зависимость имеет четко выраженный максимум. Так, при рН= 4,5-5,5 эффективность электрофлотации выше в 6-8 раз, чем при рН=3,5 и рН=6,5. Область рН, отвечающая наибольшему извлечению белка, соответствует области максимального оптического поглощения (наибольшей мутности) раствора белка. В этой области рН  $\zeta$ -потенциал частиц имеет небольшой отрицательный заряд (- (10-15) мВ), что благоприятно для электрофлотационного извлечения дисперсной фазы.

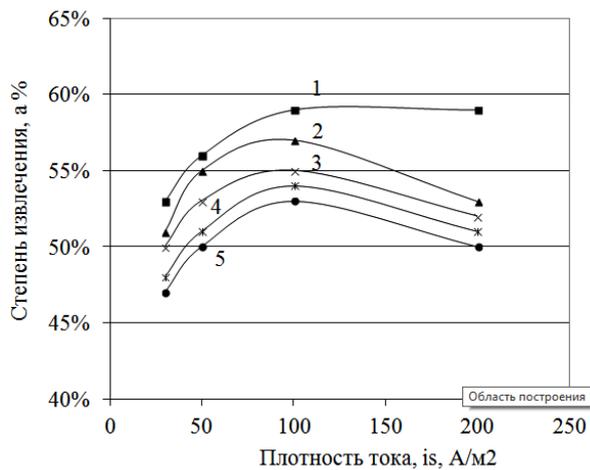


Рис. 1. Влияние токовой нагрузки на степень извлечения при различных концентрациях белка, мг/дм<sup>3</sup>: 1 – 100, 2 – 200, 3 – 300, 4 – 500, 5 – 1000. Время электрофлотации 40 мин, рН = 4,5.

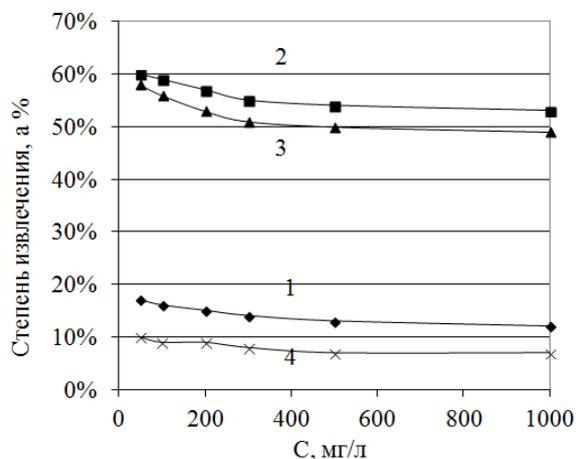


Рис. 2. Влияние концентрации дисперсной фазы на степень ее извлечения при различных значениях pH среды: 1 – 3,5, 2 – 4,5, 3 – 5,5, 4 – 6,5. Время электрофлотации 40 мин, плотность тока  $i_s = 100$  А/м<sup>2</sup>

Показано, что с ростом концентрации белка (с 50 мг/дм<sup>3</sup> до 1000 мг/дм<sup>3</sup>), степень его электрофлотационного извлечения незначительно снижается. Влияние продолжительности обработки существенно для концентраций белка более 100 мг/дм<sup>3</sup>. Так, для раствора с концентрацией белка 50 мг/дм<sup>3</sup> продолжительность процесса обработки почти не оказывает влияние на эффективность извлечения рН,  $\alpha$  достигает 57 – 63% в интервале рН 4,5-5,5, продолжительность обработки – 20-40 минут. Для раствора с концентрацией белка 1000 мг/дм<sup>3</sup> максимальная степень извлечения  $\alpha$ , в выбранном диапазоне рН, не превышает 55% через 40 мин после начала электрофлотационной обработки раствора. Снижение продолжительности обработки приводит к снижению эффективности электрофлотации, через 20 минут после начала процесса  $\alpha$  не превышает 40%.

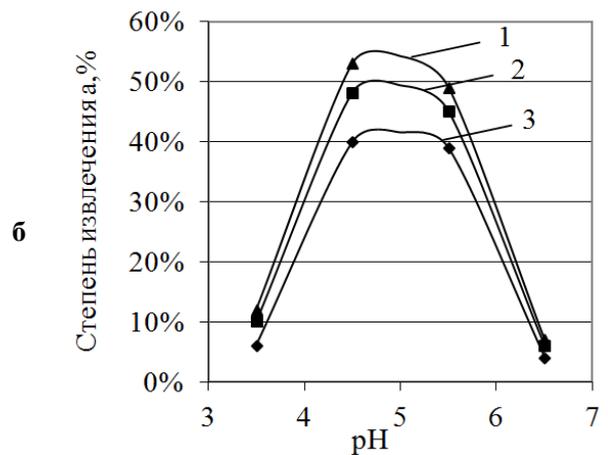
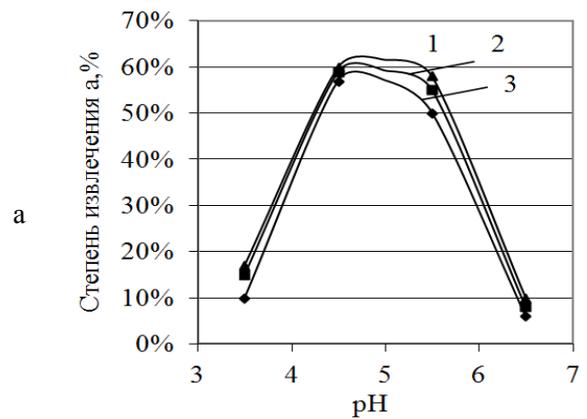


Рис. 3. Зависимость эффективности электрофлотационного извлечения белка от pH раствора, концентрация белка 50 мг/дм<sup>3</sup> (а) и 1000 мг/дм<sup>3</sup> (б): 1 – 40 мин, 2 – 30 мин, 3 – 20 мин. Плотность тока  $i_s = 100$  А/м<sup>2</sup>

Третий этап исследований посвящён изучению кинетики процесса электрофлотационного извлечения белка из водных растворов. Исследовано влияние концентрации белка в водных растворах и продолжительности электрофлотационной обработки на степень его извлечения. Полученные данные представлены в табл. 1.

Показано, что для малых концентраций белка время обработки может составлять 20 мин, тогда как для больших концентраций даже вдвое большего времени может быть недостаточно для выхода процесса на стационарный режим. При концентрациях белка более 1000 мг/дм<sup>3</sup> электрофлотация, как метод извлечения дисперсной фазы, малоэффективна, вследствие активной коагуляции частиц дисперсной фазы.

Для решения экологических задач изучено влияние флотореагентов на эффективность электрофлотационного извлечения белка из водных растворов. Были опробованы следующие флотореагенты: коагулянты Fe(III), Ca(II), Mg(II), АКФК и флокулянт ПАА. Установлено, что наилучшим флотореагентом, способствующим максимально полному и эффективному извлечению белка из водных растворов является коагулянт АКФК. Применение электрофлотации с введением в растворы, содержащие суспензии белка, АКФК позволяет извлечь до 90-95% дисперсного белка.

Таблица 1. Зависимость степени извлечения белка от его концентрации и продолжительности электрофлотационной обработки раствора, рН =4,5, плотность тока  $i_s = 100 \text{ A/m}^2$ 

C, мг/дм <sup>3</sup>	Степень извлечения $\alpha$ , %				
	$\tau$ 5 мин	$\tau$ 10 мин	$\tau$ 20	$\tau$ 30 мин	$\tau$ 40 мин
50	30	50	57	59	60
100	25	46	55	58	59
200	20	38	50	55	57
300	15	30	45	51	55
500	14	28	43	49	54
1000	11	21	40	48	53

По результатам экспериментальных исследований процесса электрофлотационного извлечения суспензий белкосодержащих веществ из водных растворов можно сделать следующие выводы:

1. Величина рН оказывает существенное влияние на состояние белковой молекулы, что в свою очередь определяет эффективность электрофлотационного извлечения. Определено, что при рН=4,5 и плотности тока  $i_s = 100 \text{ A/m}^2$  степень извлечения достигает 63% для растворов с концентрацией белка 50 мг/дм<sup>3</sup> и 53% для концентрации 1000 мг/дм<sup>3</sup>.

2. Определено влияние токовой нагрузки на эффективность электрофлотации. Зависимость степени извлечения белка от токовой нагрузки имеет максимум при плотности тока  $100 \text{ A/m}^2$ .

3. Выявлено, что обработка раствора, содержащего суспензию белка коагулянт-флокулянт АКФК, повышению эффективности электрофлотационного процесса извлечения белка, степень извлечения достигает 95%.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках базовой части государственного задания на оказание услуг (выполнения работ), проект № 1294 от 01.01.2014 г.*

**Бродский Владимир Александрович**, к.х.н., старший научный сотрудник кафедры Технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

**Кисиленко Павел Николаевич**, к.т.н., главный специалист, Технопарк «Экохимбизнес 2000+» РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

**Колесников Владимир Александрович**, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой Технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

**Гордиенко Мария Геннадьевна**, к.т.н., доцент кафедры Кибернетики химико-технологических процессов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

### Литература

- Бортников И.И., Босенко А.М. Машины и аппараты микробиологических производств [Текст] / Минск: Вышэйшая школа, 1982. – 400 с.
- Тимофеева С.С. Сточные воды предприятий молочной промышленности и современные методы их обезвреживания / Химия и технология воды, 1992, т.14, №8 – с.610-618.

*Brodskiy Vladimir Aleksandrovich\*, Kisilenko Pavel Nikolaevich, Kolesnikov Vladimir Aleksandrovich, Gordienko Mariya Gennadievna*

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

\* e-mail: vladimir\_brodsky@mail.ru

## ELECTROFLOTATION EXTRACTION OF PROTEIN SUSPENSIONS FROM AQUEOUS SOLUTIONS

### Abstract

As a result of work the main regularities of flotation extraction of protein from aqueous solutions were analyzed. The influence of pH, electrokinetic potential of the dispersed phase, the composition of the solution, processing mode, the load current on the efficiency of the electro-flotation process were installed. It is established that the pH has a significant impact on the state of the protein molecule, which in turn determines the efficiency of flotation extraction. It is determined that the degree of extraction reaches 60% for solutions with a protein concentration of  $100 \text{ mg/dm}^3$  and 53% for the concentration of  $1000 \text{ mg/dm}^3$  at рН=4.5 and with density of current  $i_s = 100 \text{ A/m}^2$  (the cross section of the apparatus).

**Key words:** protein, suspension, globulin, electroflotation, the degree of extraction, chemical demand of oxygen, zeta potential, biotechnology, water treatment.

УДК 544.652

О.В. Иванова<sup>1\*</sup>, Б.А. Хоришко<sup>1</sup>, Н.Ф. Кизим<sup>1</sup>, В.А. Немов<sup>2</sup>, Т.Б. Кабанова<sup>3</sup>, К.А. Ерёмин<sup>4</sup><sup>1</sup>Новомосковский институт (филиал) Федерального Государственного Бюджетного Образовательного Учреждения Высшего Образования «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Новомосковск, Россия;<sup>2</sup>Тихоокеанский государственный университет, Хабаровск, Россия;<sup>3</sup>Федеральное Государственное Бюджетное Учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва, Россия;<sup>4</sup>Федеральное Государственное Бюджетное Образовательное Учреждение Высшего Образования Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия.

301650, Новомосковск, ул. Дружбы, д. 8

\* e-mail: kitt2000@rambler.ru

## КАТОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ МАГНЕТИТА В КИСЛЫХ СРЕДАХ

Проведены потенциостатические и вольтамперные исследования катодных процессов на магнетите ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) в кислых средах. В результате работы были получены основные кинетические закономерности.

**Ключевые слова:** оксиды железа, магнетит, циклическая вольтамперометрия, ток, потенциал, поляризация, энергия активации, фото-э.д.с.

Оксиды железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , обладающие полупроводниковыми свойствами используются при создании анодов-заземлителей. Анодное поведение при электрохимической поляризации оксидов достаточно изучено, хотя данные нередко противоречивы. В случае катодного поведения они и вовсе отсутствуют.

Цель настоящего исследования – выяснение закономерностей катодного поведения магнетита в кислых средах.

Потенциостатические исследования проводили в следующих растворах кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при  $\text{pH} = -0.5 \div 4$ ,  $T = 298 \div 363 \text{ K}$  и  $P \approx 101325 \text{ Па}$ . В работе применяли электроды из поликристаллического плавленого магнетита, приготовленного в контролируемой по температуре и парциальному давлению кислорода газовой атмосфере ( $\text{CO} + \text{CO}_2$ ).

При катодной поляризации оксиды железа подвергаются восстановлению, однако в кислых средах этот процесс сопровождается их активным растворением. На потенциостатических катодных зависимостях (рис.1) наблюдается максимум плотности тока в интервале  $0.1 \div 0.3 \text{ В}$ .

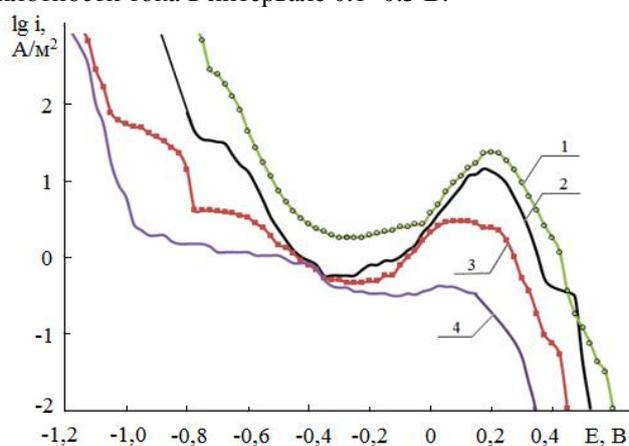


Рис. 1. Катодные поляризационные кривые магнетита в кислых средах.

1 –  $\text{pH}=0,3$ ; 2 –  $\text{pH}=1$ ; 3 –  $\text{pH}=2$ ; 4 –  $\text{pH}=3$

С ростом  $\text{pH}$  значение потенциала максимума смещается в область отрицательных значений, а высота уменьшается до полного вырождения при  $\text{pH} > 3$ . При потенциалах  $E = -0,6 \div -0,9 \text{ В}$  процесс испытывает затруднения, которые с ростом  $\text{pH}$  проявляются в виде площадок предельного тока.

Для объяснения природы и механизма появления указанных участков на катодной поляризационной кривой был проведен анализ циклических вольтамперных зависимостей магнетита в средах с  $\text{pH}=1$  и 2 (рис. 2а,б). На полной циклической вольтамперограмме (ЦВА) при  $\text{pH}=1$  фиксируется одна пара пиков (А1 и К1). Амплитуда токов К1 с ростом числа циклов практически не меняется, при этом, высота анодного пика А1 существенно снижается по достижении 6-8 циклов сканирования без смены раствора. Потенциалы пиков при этом не изменяются.

На анодной ветви ЦВА полученной для  $\text{pH}=2$  (рис. 2б) наблюдаются две пары пиков А1, К1 и А2, К2. Пик А1 слабо выражен по сравнению с А2. Амплитуда тока в пике А2 сильно изменяется при переходе ко второму и последующим циклам, и только по достижении 8-10 циклов его величина стабилизируется. В то же время, размытый пик А1 с ростом числа циклов немного облагораживается. Потенциал пика А2 с циклированием смещается на 50 мВ в сторону более положительных значений, а потенциал пика А1 не меняется. Различия в поведении пиков при циклировании говорят о том, что они отвечают протеканию разных процессов. Разделение анодного пика происходит при скорости сканирования  $\leq 20 \text{ мВ/с}$ , при больших скоростях можно зафиксировать только пик А2. Оба катодных пика не меняются по амплитуде и положению относительно оси потенциалов при циклировании.

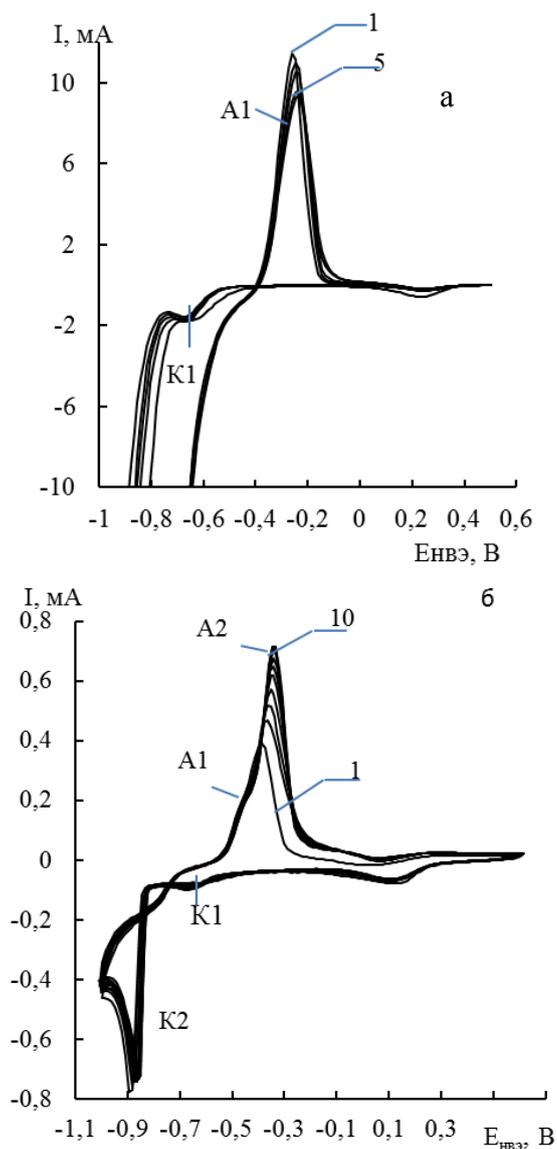


Рис. 2. Циклическая вольтамперограмма магнетита в растворе с pH=1 (а), pH=2 (б)

С увеличением скорости сканирования потенциала анодные и катодные токи закономерно возрастают (рис. 3 а, б). В случае с парой пиков К1 и А1 линейность наблюдается в координатах  $i = f(v)$ , а для пары К2 и А2 лишь в координатах  $i = f(\sqrt{v})$ . При этом зависимость анодного и катодного токов для pH = 2 экстраполируется в начало координат (рис. 3б) если скорость сканирования  $\leq 30$  мВ/с. Выше неё ток пика А2 перестает зависеть от скорости изменения потенциала. Это указывает на то, что процесс до 30мВ/с имеет диффузионные осложнения в приэлектродном слое.

Линейность зависимости тока пика А1 иллюстрирует наличие адсорбционных осложнений кинетически необратимого двухэлектронного процесса /1,2/.

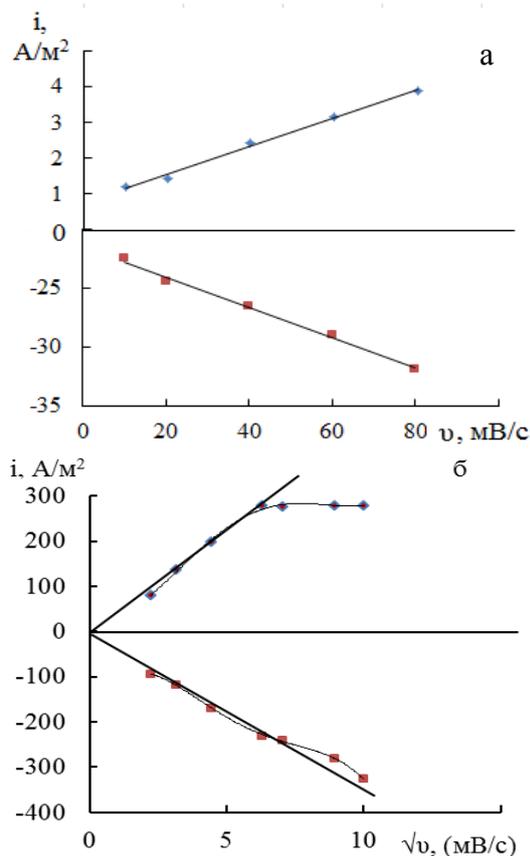


Рис. 3. Влияние скорости сканирования на ток пика А1, К1 (а) и пика А2, К2 (б)

Наличие влияния гидродинамических условий на высоту пика А1 (рис. 4), в частности наблюдаемая обратная зависимость логарифма плотности тока от корня скорости вращения, говорит о замедленном отводе продуктов реакции. По-видимому, на поверхности электрода происходит процесс адсорбции продуктов реакции, что ведет к появлению концентрационной поляризации в приэлектродном слое.

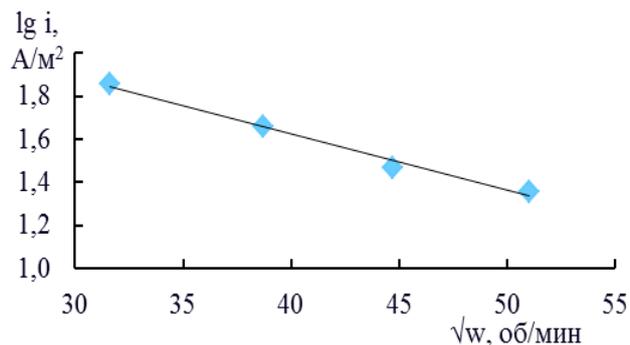


Рис. 4. Влияние скорости вращения на ток пика А1

Появление пика К2 на ЦВА кривой, особенно его острая форма указывает на наличие процесса протекающего в поверхностном слое оксида, например – сильная адсорбция продуктов реакции /3/. По-видимому, происходит увеличение энергии связи между атомом водорода и кристаллической решеткой магнетита. Это приводит к росту заполнения поверхности электрода адсорбированными атомами водорода.

Анализируя положение анодных и катодных пиков относительно потенциала поляризации, можно

сказать, что протекающие в них процессы носят необратимый характер.

Влияние потенциала катодной поляризации на ток растворения магнетита и фото-э.д.с. представлено на рис. 5. Как было установлено ранее [4], при катодной поляризации магнетит растворяется с образованием преимущественно  $\text{Fe}^{2+}$ , причем, его концентрация симбатно изменяется с ходом поляризационной кривой. Кроме того, концентрация обеих форм железа не оказывает влияния на потенциал максимума. Кривая зависимости фото-э.д.с. от потенциала, в области максимума скорости растворения магнетита достигает минимального значения, при этом в ходе эксперимента наблюдалось увеличение фототока. Это указывает на то, что на поверхности магнетитового электрода в области максимума достигается состояние р-п перехода. Отсутствие изменений на зависимости фото-э.д.с. при дальнейшем смещении потенциала в отрицательную область, говорит о возможном формировании на поверхности р-проводящего слоя либо адсорбции продуктов растворения,

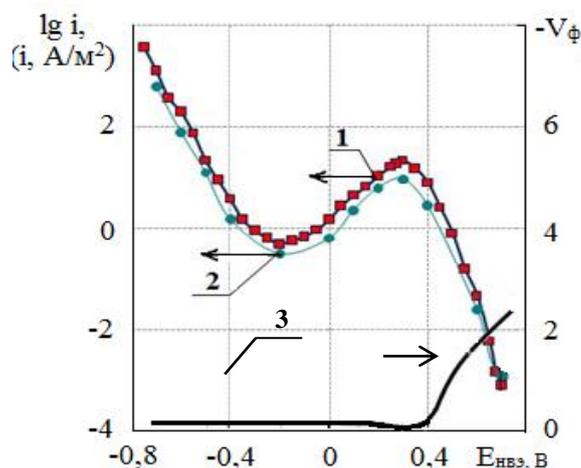


Рис.5 Влияние потенциала на скорость растворения магнетита (1), ток по ионам  $\text{Fe}^{2+}$  (2) и фото-э.д.с (3)

Приведем ряд возможных термодинамических реакций протекающих на электроде при катодной поляризации [5] (табл.1).

Таблица 1. Термодинамические параметры окислительно-восстановительных реакций.

№	Реакция	$E^0$	$E_{\text{обр}}(\text{pH}=2)$
1	$3\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{T}) + 2\text{H}^+_{(\text{p-p})} + 2\text{e} = 2\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{T}) + \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$	0,581	0,463
2	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{T}) + 6\text{H}^+_{(\text{p-p})} + 2\text{e} = 2\text{Fe}^{2+}_{(\text{p-p})} + 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$	0,848	0,494
3	$\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{T}) + 8\text{H}^+_{(\text{p-p})} + 2\text{e} = 3\text{Fe}^{2+}_{(\text{p-p})} + 4\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$	0,98	0,508
4	$2\text{H}^+_{(\text{p-p})} + 2\text{e} = \text{H}_{2(\text{r})}$	0	-0,118
5	$\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{T}) + 2\text{H}^+_{(\text{p-p})} + 2\text{e} = 2\text{FeO}_2^{2-} + \text{Fe}^{2+}_{(\text{p-p})} + \text{H}_2(\text{r})$	-1,01	-0,950
6	$\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{r}) + 8\text{H}^+_{(\text{p-p})} + 8\text{e} = 3\text{Fe}_{(\text{r})} + 4\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$	-0,085	-0,203

Реакция 1 отвечает стационарному состоянию поверхности магнетита. Протекание реакции 3 становится возможным по мере удаления с поверхности магнетита слоя высших оксидов [6]. Реакция выделения водорода (4) также испытывает сильное перенапряжение до  $E \leq 0,4$  В. По-видимому, адсорбирующийся водород способствует более сильному растворению магнетита в области максимума. Как показали квантово-химические исследования [7], насыщение поверхностного слоя ионами водорода приводит к его внедрению в кристаллическую решетку, что вызывает нарушение прочности связей в ней и разрушение магнетита. Образование новой твердой фазы на поверхности электрода не происходит [6], однако становится вероятным образование интермедиатов  $\text{FeO}_2^{2-}$  по реакции 5. Их появление и накопление на поверхности, по-видимому, приводит к снижению тока и появлению катодного пика К1. С ростом pH ( $\text{pH} > 2$ ) появляется возможность восстановления поверхности магнетита до металлического железа [6,8], однако оно тут же подвергается химическому растворению.

Как видно из рис. 5,6, увеличение pH раствора ведет к снижению скорости растворения электрода и уменьшению величины энергии активации ( $E_a$ ).

В сильноокислых средах ( $\text{pH} = 0 \div 1$ ) процесс растворения магнетита при катодной поляризации

идет преимущественно с кинетическим контролем ( $E_a = 60 \div 70$  кДж/моль).

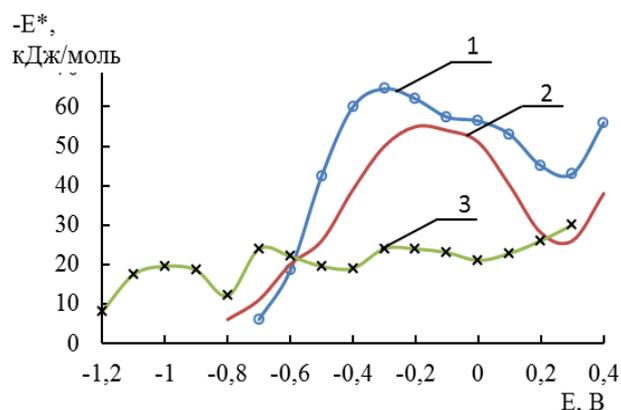


Рис. 6 Влияние pH раствора на энергию активации, pH: 0,3 (1); 1 (2); 2 (3)

С увеличением  $\text{pH} > 1$  энергия активации снижается и составляет 11-25 кДж/моль, что соответствует области диффузионного контроля. Зависимость энергии активации катодного процесса асимметрична форме поляризационных кривых (рис.6, кривые 1,2), что является признаком изменения механизма катодного растворения магнетита на соответствующих участках кривой. Минимум энергии активации для pH 0,3 и 1, наблюдаемый при 0,3 В указывает на образование гидридных связей в кристаллической решетке

магнетита. Протекание реакции 1 приводит к внедрению ионов  $H^+$  в катионную подрешетку оксида, что приводит к дестабилизации связей Fe-O из-за оттягивания электронной плотности внедренным водородом на себя, за счет чего и происходит снижение  $E_a$ . Оксид подвергается более сильному растворению, (рис. 6, кривая 2). Продолжение поляризации в катодную область ведет к накоплению ионов водорода в решетке оксида, что оказывает стабилизирующее действие на состояние оксида до достижения потенциала начала выделения водорода по реакции 4. При этом рост  $E_a$  сопровождается снижением растворимости оксида. Далее в диапазоне потенциалов (-0,2 ÷ -0,4 В) начинается выделение водорода. Высокая энергия активации (65 кДж/моль) позволяет сделать вывод, что выделение водорода происходит с замедленной стадией рекомбинации электронов.

При потенциале -0,6 В на рис. 6 можно наблюдать пересечение трех кривых, что подтверждает независимость протекающего процесса от pH раствора. Наблюдаемый при данном потенциале пик на рис. 2 позволяет предположить, что здесь происходит образование интермедиата  $FeO_2^{2-}$ . При -0,8 В, по-видимому, этот процесс заканчивается и следующее повышение энергии активации связано с протеканием реакции 7, при этом на рис. 3 наблюдается острый пик K2, по форме которого можно судить о наличии сильной адсорбции продуктов реакции на поверхности магнетита.

Проведенные исследования показали, что катодная поляризация магнетита приводит к значительным трансформациям поверхности оксида. При этом процессы протекают с заметным диффузионным контролем.

**Иванова Ольга Валерьевна** – старший преподаватель кафедры Фундаментальная химия НИ РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Новомосковск.

**Хоришко Борис Алексеевич** – кафедры Технология электрохимических, керамических и неорганических производств НИ РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Новомосковск.

**Кизим Николай Федорович** – д.х.н., профессор, заведующий кафедры Фундаментальная химия НИ РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Новомосковск.

**Немов Вячеслав Александрович** – к.х.н., доцент кафедры Литейное производство и технологии металлов ТОГУ, Россия, Хабаровск.

**Кабанова Татьяна Борисовна** – старший научный сотрудник лаборатории Физической электрохимии ИФХЭ РАН, Россия, Москва.

**Еремин Кирилл Андреевич** – магистрант, кафедры Технологии неорганических веществ и электрохимических процессов, РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

### Литература

1. Ганжа С.В., Грушевская С.Н., Введенский А.В. Кинетика формирования оксидов Cu(I) и Cu(II) на меди в щелочном растворе. // Конд. среды и межфазные границы – 2009. – Т. 11. - №4. – С. 298-308.
2. Грушевская С.Н., Елисеев Д.С., Ганжа С.В. и др./ Кинетика анодного образования и катодного восстановления оксидов меди на Cu-Au сплавах. /Конд. среды и межфазные границы – 2013. – Т. 15. - №2. – С. 106-115.
3. З. Галюс. Теоретические основы электрохимического анализа./Пер.с польск. Б.Я. Каплана. – :М. – «Мир» – 1974 – 552 с.
4. Иванова О.В., Хоришко Б.А., Кизим Н.Ф., Мекаева И.В., Давыдов А.Д., Хоришко С.А./Закономерности катодных процессов на магнетите в кислых средах/ Изв ВУЗ. – 2009. - т. 52. – вып. 6 – С.59-62.
5. Хоришко Б.А., Иванова О.В., Давыдов А.Д., Мекаева И.В., Травин А.Л., Кизим Н.Ф.Термодинамические параметры равновесий с участием соединений железа в водных средах/ Известия вуз. «Химия и химическая технология». – 2009, – Т.52, – вып.5, – С. 67-78.
6. Сухотин. А.М. Физическая химия пассивирующих пленок на железе. – Л.: Химия – 1989. – 320 с.
7. Хоришко Б.А., Ермаков А.И., Давыдов А.Д. и др. Электронное строение продуктов взаимодействия кластера  $Fe_3O_4$  с водой и его связь с коррозионным поведением магнетита. // Электрохимия –2009, – Т.45, – № 8, – С. 1-5.
8. Naruyama S., Masamura K. The dissolution of magnetite in acidic perchlorate solutions. // Corros. Sci. 1978. Vol.18 – P. 263-274

*Ivanova Olga Valeryevna, Khorishko Boris Alexeyevich, Kizim Nikolai Fedorovich, Nemov Vyacheslav Aleksandrovich, Kabanova Tatyana Borisovna, Eremin Kirill Andreevich*

Novomoskovsk Institute of Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Novomoskovsk, Russia

\* e-mail: kitt2000@rambler.ru

### CATHODIC BEHAVIOR OF MAGNETITE IN AN ACIDIC MEDIUM

#### Abstract

Conducted and current-voltage potentiostatic study of the kinetics of cathode processes magnetite ( $Fe_3O_4$ ) in acidic media. As a result of the main kinetic regularities were obtained.

**Key words:** iron oxides, magnetite, cyclic voltammetry, current, capacity, polarization, activation energy, photo-emf.

УДК 541.13

И.М. Коновалов\*<sup>а</sup>, А.В. Волкович<sup>б</sup>, В.И. Журавлёв<sup>б</sup>

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

б. Новомосковский институт (филиал) Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева, Новомосковск, Россия

301650, Новомосковск, ул. Дружбы, д.8

\* e-mail: IM-Konovalev@yandex.ru

**МОДЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА КОЭФФИЦИЕНТОВ ДИФФУЗИИ КАЛЬЦИЯ, СТРОНЦИЯ, БАРИЯ В ЛЕГКОПЛАВКИХ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛАХ**

Проведен сравнительный анализ экспериментальных и рассчитанных по уравнению Стокса – Эйнштейна данных о коэффициентах диффузии кальция, стронция, бария в жидких цветных металлах. Показано, что применение в расчётах величин «приведённых» радиусов микрогруппировок приводит к удовлетворительному согласованию экспериментальных и расчётных данных. Такая методика позволяет оценивать коэффициенты диффузии щелочноземельных металлов в неисследованных системах.

**Ключевые слова:** Коэффициенты диффузии, механизм диффузии, уравнение Стокса – Эйнштейна, микрогруппировка, «приведенный» радиус сферы, «трущаяся» поверхность, поправочный коэффициент.

Информация о коэффициентах диффузии щелочноземельных металлов (Me – Ca, Sr, Ba), восстанавливаемых на жидкометаллических катодах при электролизе расплавленных солевых электролитов, имеет важное значение для описания кинетики катодных процессов. В качестве металлов жидких электродов перспективны легкоплавкие электроположительные цветные металлы, имеющие заметную растворимость ЦЗМ при температурах электролиза. Требования к металлам жидких катодов для электролитического выделения ЦЗМ описаны в работе [1]. Известно [2], что стадии массопереноса являются лимитирующими в высокотемпературных процессах электролиза и зависит от коэффициентов диффузии ЦЗМ.

Экспериментальные данные о коэффициентах диффузии ЦЗМ в жидких металлах в основном получены методом анодной хронопотенциометрии, при этом расчёт  $D_{Me}$  проводился с использованием уравнения Санда [3]. Другой метод определения коэффициентов диффузии основан на использовании уравнения Санда для линейризации катодных хронопотенциограмм, а также уравнений изотерм потенциалов разбавленных сплавов ЦЗМ, описан в работе [4].

Известные в литературе экспериментальные данные о коэффициентах диффузии щелочноземельных металлов в жидких

легкоплавких цветных металлах ограничены приведенными в работе [1].

Данных о коэффициентах диффузии ЦЗМ в таких легкоплавких металлах как галлий ( $T_{пл}=302,8$  К), свинец ( $T_{пл}=600,5$  К) и индий ( $T_{пл}=429,6$  К), представляющих интерес как жидкометаллические катоды для получения сплавов со щелочноземельными металлами, в литературе не обнаружено.

При отсутствии данных о коэффициентах диффузии металлов, необходимую информацию можно получить расчетным путём, используя сведения о радиусе жёсткой сферы диффузанта ( $r_{Me}$ , м) и динамической вязкости диффузионной среды ( $\eta_{Me}$ , Н·м/с) с использованием уравнения Стокса – Эйнштейна

$$D_{Me}^0 = \frac{R \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot N_A \cdot \eta_{Me} \cdot r_{Me}} \quad (1)$$

В таблице 1 приведены известные [1] экспериментальные ( $D_{Me}$ ) и рассчитанные ( $D_{Me}^0$ ) по уравнению (1) данные о коэффициентах диффузии ЦЗМ в некоторых жидких металлах, а также информация о составе ( $v$ ) интерметаллических соединений  $MeMl_v$ , равновесных с разбавленными сплавами  $MeMl$ .

Таблица 1. Экспериментальные и расчётные данные коэффициентов диффузии ЦЗМ в жидких металлах.

Система Me – Ml	T, К	$v$	$r_{Me}$ , нм	$D_{Me}^0$	$D_{Me}$	$D_{Me}^0 / D_{Me}$
				$\times 10^9, \text{ м}^2/\text{с}$		
Ca – Al	1083	2	0,197	3,9	2,9	1,34
Ca – Pb	1023	1	0,197	2,9	2,7	1,07
Ca – Cd	973	1	0,197	2,9	2,7	1,07
Ca – Zn	973	11	0,197	2,0	0,87	2,28
Sr – Cd	973	1	0,215	2,7	3,4	0,79
Sr – Pb	900	1	0,215	2,0	1,85	1,08
Sr – Sn	900	1	0,215	3,0	3,58	0,84
Sr – Zn	973	13	0,215	1,8	0,76	2,38
Ba – Zn	973	13	0,221	1,6	0,69	2,38

Динамическая вязкость жидких металлов принята по данным, приведенным в работе [5].

Сравнение экспериментальных ( $D_{Me}$ ) и рассчитанных ( $D_{Me}^0$ ) по уравнению Стокса – Эйнштейна значений коэффициентов диффузии, приведенных в таблице 1, свидетельствует как об их удовлетворительном согласовании (Ca-Pb, Sr-Sn, Sr-Pb, Ca-Cd), так и значительном расхождении (Ba-Zn, Sr-Zn, Ca-Zn). Следует отметить сильно выраженное межметаллическое взаимодействие ЦЗМ с электроположительными легкоплавкими металлами [1]. Значения изменений избыточных парциальных молярных энтальпий ЦЗМ при их растворении в указанных жидких металлах  $\overline{\Delta H_{Me(Ml)}}^{ex}$  составляют от -82 до -177 кДж/моль для Ca-Al и Ba-Sn систем соответственно [1]. В разбавленных жидких сплавах образуются устойчивые микрогруппировки (МГ) того же стехиометрического состава, что и интерметаллические соединения  $MeMl_\nu$ , равновесные со сплавами при данной температуре. Таким образом, реализуются условия коллективной диффузии атомов ЦЗМ в составе МГ. В разбавленных сплавах ЦЗМ, как показано в [1], вероятно образование МГ различной стехиометрии и пространственной структуры – линейные  $MeMl$ ,  $MeMl_2$ , плоские  $MeMl_3$ , тетраэдрические  $MeMl_4$ , сферические  $MeMl_{11}$  и  $MeMl_{13}$  с  $\nu$  равными соответственно 1, 2, 3, 4, 11, 13. Из табл.1 видно, что наибольшие отклонения расчётных от экспериментальных коэффициентов диффузии ( $D_{Me}^0 / D_{Me}$ ) проявляются при образовании в сплавах МГ с  $\nu=11, 13$ , а наименьшие – при МГ с  $\nu=1$ . Совокупность вышеизложенных факторов дала основания для расчётов приведенных радиусов МГ – диффузантов через величины «трущихся» поверхностей атомов, входящих в структуры МГ.

При расчёте учитывали радиусы металлов, входящих в МГ, её стехиометрию ( $\nu$ ) и поверхность взаимного экранирования атомов. Предложено выражение для расчёта приведенного радиуса МГ при  $\nu=(1-4)$

$$r_{MeMl_\nu}^* = \sqrt{r_{Me}^2 + \nu k r_{Ml}^2} \quad (2)$$

где  $k$  – коэффициент, равный 0,5 при  $\nu=1$ ; 1 при  $\nu=2$ ; 1,5 при  $\nu=3$ ; 2 при  $\nu=4$ .

При  $\nu=11$  и 13, «сферическая» структура, «приведенный» радиус МГ рассчитывается по формуле

$$r_{MeMl_\nu}^* = r_{Me} + 2r_{Ml} \quad (3)$$

В таблице 2 сравниваются значения коэффициентов диффузии ЦЗМ в некоторых жидких металлах, полученные экспериментально ( $D_{Me}$ ) и рассчитанные по уравнению Стокса – Эйнштейна с использованием кристаллографических радиусов ЦЗМ ( $D_{Me}^0$ ) и приведённых радиусов МГ ( $D_{Me}^{0*}$ ), вычисленных по уравнениям (2) и (3).

Из данных, приведенных в табл. 2 видно, что использование приведенного радиуса МГ для расчёта коэффициентов диффузии кальция, стронция, бария приводит к удовлетворительному согласованию величин  $D_{Me}^{0*}$  с экспериментальными при разных значениях  $\nu$ . Это подтверждает предположение о «коллективном» механизме диффузии ЦЗМ в составах микрогруппировок, а также правомочность расчётов приведённых радиусов –  $r_{Me}^*$ . С учётом этого, проведён прогнозный расчёт коэффициентов диффузии ЦЗМ в жидких галлии, индии и бария в свинце, результаты которого представлены в табл. 2.

Таблица 2. Экспериментальные и прогнозные значения коэффициентов диффузии ЦЗМ в жидких металлах

Система Me – Ml	T, K	$\nu$	$r^*$ , нм	$D_{Me}^0$	$D_{Me}^{0*}$	$D_{Me}$	$D_{Me}^{0*} / D_{Me}$
				$\times 10^9, \text{м}^2/\text{с}$			
Ca – Al	1083	2	0,243	3,9	3,2	2,9	1,10
Ca – Pb	1023	1	0,233	2,9	2,5	2,7	0,93
Ca – Cd	973	1	0,226	2,9	2,5	2,7	0,93
Ca – Zn	973	11	0,475	2,0	0,8	0,87	0,92
Sr – Cd	973	1	0,242	2,7	2,4	3,4	0,71
Sr – Pb	900	1	0,248	2,0	1,7	1,85	0,94
Sr – Sn	900	1	0,242	3,0	2,7	3,58	0,74
Sr – Zn	973	13	0,493	1,8	0,8	0,76	1,05
Ba – Zn	973	13	0,499	1,6	0,7	0,69	1,01
Ca – Ga	973	4	0,278	5,0	3,5	–	–
Ca – In	973	2	0,258	4,3	3,3	–	–
Sr – Ga	973	4	0,291	4,5	3,4	–	–
Sr – In	973	2	0,272	3,9	3,1	–	–
Ba – Ga	973	4	0,296	4,4	3,3	–	–
Ba – In	973	4	0,323	3,8	2,6	–	–
Ba – Pb	973	1	0,252	2,4	2,1	–	–

Данные о динамической вязкости жидких металлов взяты из работ [5, 6]. Значения величин  $\overline{\Delta H}_{Me(M)}^{ex}$  для ЦЗМ в разбавленных сплавах с галлием составляют  $-(108 - 134)$ , в сплавах с индием  $-(123 - 148)$ , в сплаве Ва-Pb  $-172,5$  кДж/моль [7], и свидетельствуют о прочности образующихся в сплавах структурных соединений (МГ) и возможности диффузии ЦЗМ по коллективному механизму в составе МГ. Значения  $\nu$  для МГ в разбавленных сплавах Me-Ga, Me-In и Ва-Pb

приняты по составам интерметаллидов при соответствующих температурах на диаграммах состояния, приведённых в [8, 9, 10].

Для прогнозных расчётов коэффициентов диффузии ЦЗМ в жидких галлии, индии и свинце можно принять погрешность до 15% расчётной величины, аналогично установленным отклонениям расчётных ( $D_{Me}^{0*}$ ) и экспериментальных величин ( $D_{Me}$ ).

**Коновалов Иван Михайлович**, магистрант 1 курса факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

**Волкович Анатолий Васильевич**, доктор химических наук, профессор кафедры технологии неорганических, керамических и электрохимических производств НИИ РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Тульская область, Новомосковск.

**Журавлёв Владимир Иванович**, декан химико-технологического факультета, кандидат химических наук, доцент кафедры технологии неорганических, керамических и электрохимических производств НИИ РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Тульская область, Новомосковск.

### Литература

1. Волкович А.В., Журавлёв В.И., Трофимов И.С. Термодинамика сплавов щелочноземельных металлов / ФГБОУ ВПО РХТУ им. Д.И. Менделеева, Новомосковский институт (филиал). Новомосковск, 2015. – 210.
2. Лебедев В.А. Избирательность жидкометаллических электродов в расплавленных галогенидах. Челябинск: Металлургия, 1993. 232 с.
3. Применение анодной хронопотенциометрии для определения коэффициентов диффузии в жидких сплавах / Темногорова Н.В., Вольфсон И.Г., Демидов А.И. и др. // Электрохимия. – с. 419 – 421
4. В.И. Журавлёв, А.В. Волкович, И.С. Трофимов. Оценка коэффициентов диффузии щелочноземельных металлов в жидких сплавах по данным катодной хронопотенциометрии // Химия и химическая технология. – 2009. – Т. 52, Вып. 6. – С. 105 – 109.
5. Арсентьев П.П., Коледов Л.А. Металлические расплавы и их свойства: М.: – Металлургия, 1976. – 376 С.
6. Плотность и поверхностное натяжение жидкометаллических теплоносителей. Галлий и индий / В.П. Ченцов, В.Г. Шевченко, А.Г. Мозговой, М.А. и др. // Перспективные материалы. – 2011. – №3. – С. 46 – 52.
7. В.И. Журавлёв, А.В. Волкович. Закономерности изменений парциальных термодинамических характеристик кальция, стронция и бария в жидких сплавах// Известия ТулГУ. – Естественные науки. – 2014. - Вып. 1. ч. 2. – С. 171 – 181.
8. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3 т.: Т. 1 / Под общ. ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1996. – 992 с.
9. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3 т.: Т. 2 / Под общ. ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1997. – 1024 с.
10. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3 т.: Т. 3. Кн. 2 / Под общ. ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 2000. – 448 с.

*Konovalev Ivan Mikhaylovich\*, Volkovich Anatoliy Vasilyevich, Zhuravlev Vladimir Ivanovich*

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

\* e-mail: IM-Konovalev@yandex.ru

### THE MODEL EVALUATION OF THE DIFFUSION COEFFICIENTS OF CALCIUM, STRONTIUM, BARIUM IN FUSIBLE NON-FERROUS METALS

#### Abstract

Comparative analysis of experimental and calculated according to the equation of Stokes – Einstein data on the diffusion coefficients of calcium, strontium, barium in the liquid non-ferrous metals is carried out. It is shown that the application of the estimated "reduced" radius of microgroupings leads to satisfactory agreement between the experimental and calculated data. Such method allows to estimate the diffusion coefficients of alkaline earth metals in unexplored systems.

**Key words:** The diffusion coefficients, diffusion mechanism, the equation Stokes – Einstein, microgroupings, the reduced radius of the sphere, the "rubbing" surface, the correction coefficient.

УДК 541.13

К. Г. Мушкарин<sup>а</sup>, В. И. Журавлев<sup>б</sup>, А. В. Волкович<sup>б</sup><sup>а</sup>Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия<sup>б</sup>Новомосковский институт Российского химико-технологического университета им. Д. И. Менделеева, Новомосковск, Россия, 301650, Новомосковск, ул. Дружбы, д.8<sup>а</sup> e-mail: konstantin\_mushkarin@mail.ru**КОЭФФИЦИЕНТЫ ДИФФУЗИИ КАТИОНОВ КАЛЬЦИЯ, СТРОНЦИЯ, БАРИЯ В ЭКВИМОЛЯРНОМ РАСПЛАВЕ ХЛОРИДОВ НАТРИЯ И КАЛИЯ**

Проведен сравнительный анализ данных о коэффициентах диффузии катионов кальция, стронция, бария в расплаве  $(K-Na)Cl_{эқв}$ , полученных экспериментально и рассчитанных разными методами. Установлено, что уравнение Стокса-Эйнштейна с поправкой на ион-ионное взаимодействие удовлетворительно описывает значения коэффициентов диффузии катионов  $Me^{2+}$  в таком расплаве. Показано, что для экспериментального определения коэффициентов диффузии катионов щ.з.м. методом хронопотенциометрии необходимы дополнительные измерения.

**Ключевые слова:** коэффициенты диффузии, солевой расплав, катионы кальция, стронция, бария, щелочноземельные металлы, уравнение Стокса-Эйнштейна, ион-ионное взаимодействие, эмпирические уравнения, прогнозный расчет.

Получение сплавов щелочноземельных металлов (Me-Ca, Sr, Ba) с легкоплавкими электроположительными металлами (Ml) целесообразно проводить электролизом солевого расплава, например  $(K-Na)Cl_{эқв}-X MeCl_2$ , с жидким катодом из металла (Ml). Концентрационная поляризация при электролизе возникает, как со стороны жидкого сплава, так и расплавленного электролита, является единственным видом поляризации в таких высокотемпературных процессах. При прочих равных условиях, зависит от значений коэффициентов диффузии  $Me^{2+}$  ( $D_{Me^{2+}}$ ) в солевой и Me ( $D_{Me}$ ) в металлической фазах. Основным экспериментальным методом определения коэффициентов диффузии катионов электроположительных металлов  $Ml^{n+}$  в солевых расплавах является катодная хронопотенциометрия с использованием твердых индифферентных полированных катодов [1]. Расчет коэффициентов диффузии катионов ( $D_{Me^{n+}}$ ,  $m^2 \cdot c^{-1}$ ) проводится с использованием уравнение Санда по формуле:

$$D_{Me^{n+}} = \frac{4i_k^2 \tau}{n^2 F^2 \pi (C^0)^2} \quad (1)$$

где  $\tau$  – переходное время, (с) при плотности тока  $i_k$ , ( $A/m^2$ ),  $C_{Ml^{n+}}^0$  – содержание  $MeCl_n$  в расплаве, моль/ $m^3$ ,  $n$  – число электронов в катодной реакции, отвечающей хронопотенциограмме.

Экспериментальное определение  $D_{Ca^{2+}}$ ,  $D_{Sr^{2+}}$  и  $D_{Ba^{2+}}$  хронопотенциометрическим методом в расплавах хлоридов щелочных металлов или их смесей с применением твердых электродов не представляется возможным, т.к. потенциалы выделения щелочных металлов более электроположительны, чем щелочноземельных, особенно в разбавленных по  $MeCl_2$  расплавах [2]. Поэтому экспериментальные данные о коэффициентах диффузии  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  и  $Ba^{2+}$  в

расплаве  $(K-Na)Cl_{эқв}$  приведены только в одной работе [3], в которой для катодной хронопотенциометрии был использован жидкий цинковый катод. На жидком цинковом катоде при электролизе расплавов  $(K-Na)Cl_{эқв}$ , содержащих единицы мол.%, наблюдается избирательное выделение щ.з.м. в сплав [2]. В работе [3] получены температурные зависимости коэффициентов диффузии  $D$  для  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  и  $Ba^{2+}$ . Значения  $D_{Ca^{2+}}$ ,  $D_{Sr^{2+}}$ ,  $D_{Ba^{2+}}$ , например при 1000 К, составили  $1,86 \cdot 10^{-9}$ ;  $1,31 \cdot 10^{-9}$  и  $0,96 \cdot 10^{-9} m^2/c$  соответственно.

Используя известные литературные данные о радиусах ( $r$ , м) [2] щ.з.м. и о динамической вязкости ( $\eta$ ,  $H \cdot c/m^2$ ) расплава  $(K-Na)Cl_{эқв}$  [4] значения коэффициентов диффузии ( $m^2/c$ ) катионов щ.з.м. рассчитаны по уравнению Стокса-Эйнштейна (С.-Э.):

$$D_{Me^{2+}}^0 = \frac{RT}{6\pi N_A \eta r} \quad (2)$$

При температуре 1000 К для  $(K-Na)Cl_{эқв}$   $\eta = 1,59 \cdot 10^{-3} H \cdot c/m^2$  [4]. Значения ионных радиусов  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  и  $Ba^{2+}$  приняты [2] равными 0,104; 0,120 и 0,138 нм. Рассчитанные по уравнению (2) значения коэффициентов диффузии  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  и  $Ba^{2+}$  в  $(K-Na)Cl_{эқв}$  составили  $4,4 \cdot 10^{-9}$ ;  $3,9 \cdot 10^{-9}$  и  $3,4 \cdot 10^{-9} m^2/c$  соответственно.

Видно, что рассчитанные по (2) величины  $D_{Me^{2+}}^0$  почти в 3,5 раза превышают экспериментальные –  $D_{Me^{2+}}$ . Следует учитывать, что модель диффузии по Стоксу-Эйнштейну, которая описывается уравнением (2), предполагает трансляционное перемещение жесткой сферы в неподвижной непрерывной вязкой среде. Взаимодействие диффузанта и диффузионной среды исключено [1]. В то же время рассматриваемые диффузионные системы представляют из себя ионные расплавы с одноименными анионами и разнозаряженными

катионами. В рассматриваемых и подобных системах [5-6] наблюдаются слабовыраженные отрицательные отклонения от идеального поведения для  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{SrCl}_2$  и  $\text{BaCl}_2$ . Указывается на возможность образования тетраэдрических комплексных анионов состава  $[\text{MeCl}_4]^{2-}$  [5]. Взаимодействие в хлоридных комплексах, образованных ионами щ.з.м., имеет электростатическую природу, возрастает при переходе от  $\text{Ba}^{2+}$  к  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$  [6-8]. В силу малой прочности, образующихся комплексных анионов, их коллективная диффузия по трансляционному механизму маловероятна.

Так, если согласно [1] принять возможный размер диффузанта равным радиусу комплекса  $[\text{MeCl}_4]^{2-}$  ( $r_k$ ), образованного  $\text{Me}^{2+}$  и анионами  $\text{Cl}^-$ , ( $r_{\text{Cl}^-} = 0,181$  нм), то

$$r_k = r_{\text{Me}^{2+}} + 2r_{\text{Cl}^-} \quad (3)$$

Согласно (3) формальные радиусы комплексов, образованных  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$ , составляют 0,466; 0,482; 0,500 нм, а коэффициенты диффузии, рассчитанные по уравнению Стокса-Эйнштейна (2) с использованием указанных  $r_k$ , составляют (0,98; 0,97 и 0,94)  $\cdot 10^{-9}$  м<sup>2</sup>/с соответственно. Такие значения очевидно занижены, как относительно экспериментальных, так и рассчитанных по уравнению Стокса-Эйнштейна данных.

В то же время ион-ионное взаимодействие между  $\text{MeCl}_2$  и компонентами ионного расплава – диффузионной среды должно проявляться в виде торможения трансляционного перемещения диффундирующего катиона. В расплаве (К-Na) $\text{Cl}_{\text{э.кв}}$  влияние такого торможения предложено [1] учитывать введением дополнительного множителя ( $K_{\text{и}}$ ) к уравнению Стокса-Эйнштейна

$$K_{\text{и}} = \left( \frac{2r}{n^{1.5}} \right)^{1/2} \quad (4)$$

где  $r$  – радиус катиона в Å,  $n$  – заряд катиона,  $n \geq 2$

Для  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$  поправки на ион-ионное взаимодействие (4) оценены равными 0,86; 0,92 и 0,99. Как и следовало ожидать влияние ион-ионного взаимодействия на коэффициенты диффузии таких слабых комплексообразователей, как  $\text{Ca}^{2+}$  и особенно  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$  – незначительно.

Коэффициенты диффузии катионов щ.з.м., рассчитанные по уравнению Стокса-Эйнштейна (2) с поправкой на ион-ионное взаимодействие (4), должны бы удовлетворительно согласовываться с экспериментальными величинами, поскольку коэффициенты диффузии других 2-х зарядных катионов ( $\text{Ml}^{2+}$ ), полученные экспериментально и рассчитанные по уравнению Стокса-Эйнштейна с поправкой (4), как правило, удовлетворительно согласуются. Например, значения  $D_{\text{Me}^{2+}} \cdot 10^{+9}$  и  $D_{\text{Me}^{2+}}^0 \cdot 10^{+9}$  в расплаве (К-Na) $\text{Cl}_{\text{э.кв}}$  при 1000 К составляют: для  $\text{Mg}^{2+}$  – 4,5 и 4,8, для  $\text{Fe}^{2+}$  – 4,3 и 4,7, для  $\text{Zr}^{2+}$  – 3,9 и 3,8, для  $\text{Pb}^{2+}$  – 3,5 и 3,6 м<sup>2</sup>/с.

Авторами работы [9] предложено корреляционное уравнение для расчета коэффициентов диффузии любых катионов с зарядом от  $n=+1$  до  $n=+5$  в расплаве (К-Na) $\text{Cl}_{\text{э.кв}}$  полученное по экспериментальным данным в виде зависимости  $D_{\text{Me}^{2+}}'' = f(T, n/r_{\text{Me}^{2+}})$ . Расчет по методике, предложенной в [9] дает завышенные, относительно рассчитанных по (2), значения коэффициентов диффузии  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ , соответственно (4,2; 4,6; 5,0)  $\cdot 10^{-9}$  м<sup>2</sup>/с. При этом значения  $D$  для всех 2-х зарядных катионов, включая щ.з.м., возрастают с увеличением ионного радиуса, что противоречит как экспериментальным, так и рассчитанным по (2) данным. Предлагается зависимость  $D_{\text{Me}^{2+}}'' - n/r_{\text{Me}^{2+}}$ , полученная основании данных экспериментальных величин (К-Na) $\text{Cl}_{\text{э.кв}}$  только для 2-х зарядных катионов образующих  $[\text{MeCl}_4]^{2-}$ :  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zr}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ , приведенных в [1,9,10]. При 1000 К такая зависимость описывается уравнением

$$D_{\text{Me}^{2+}}''(1000 \text{ К}) = [0,1 + 0,195 (n/r)] \cdot 10^{-9} \quad (5)$$

Оценка коэффициентов диффузии  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$  по уравнению (5) дает значения 3,8  $\cdot 10^{-9}$ ; 3,3  $\cdot 10^{-9}$  и 2,9  $\cdot 10^{-9}$  м<sup>2</sup>/с соответственно. Видно, что коэффициенты диффузии  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Sr}^{2+}$ , рассчитанные по уравнению (5) совпадают и удовлетворительно согласуются с рассчитанными по уравнению Стокса-Эйнштейна с поправкой (4). Согласование данных по  $D_{\text{Ba}^{2+}}$  несколько хуже, но отклонение не превышает 20 %.

Полученные результаты дают основания считать, что основным механизмом диффузии 2-х зарядных катионов, включая  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$ , является трансляционный, а не перескоковый, несмотря на наличие свободного объема в расплавах KCl и NaCl [5].

Заниженные экспериментальные значения  $D$  для  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$  в расплаве (К-Na) $\text{Cl}_{\text{э.кв}}$ , полученные в [3], очевидно связаны с 2-х стадийным восстановлением катионов  $\text{Me}^{2+}$  в процессе съемки хронопотенциограмм. При электролизе расплавов хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов на жидких металлических электродах во всех случаях сначала протекает процесс перезаряда  $\text{Me}^{2+}$  до  $\text{Me}^+$ , а после достижения некоторой концентрации  $\text{Me}^+$  протекает основной процесс – восстановление  $\text{Me}^{2+}$  до  $\text{Me}(\text{Ml})$  сплав [11]. Таким образом, регистрируемый на хронопотенциограмме электродный процесс, протекающий по 2-х электронной реакции, фактически начинается не от начальной концентрации  $\text{C}_{\text{Me}^{2+}}^0$  (1), а от меньшей величины – за счет убыли  $\text{Me}^{2+}$  по предшествующей реакции перезаряда. К сожалению время, отвечающее протеканию процесса перезаряда ( $\tau_{\text{и}}$ ) на хронопотенциограммах, практически не регистрируется, т.к. его продолжительность не более нескольких процентов от величины переходного времени  $\tau$  [1], которое составляло (0,6-0,9) с [3]. В силу этого обстоятельства не представляется

возможным использовать методику, описанную в [1], для оценки концентрации  $Me^{2+}$  после завершения процесса перезаряда ( $C_{Me^{2+}}^{0'}$  при  $\tau_n$ ). Очевидно, что  $C_{Me^{2+}}^{0'} < C_{Me^{2+}}^0$ , а  $\tau_n \ll \tau$ , поэтому при подстановке в уравнение (1) скорректированных значений  $C_{Me^{2+}}^{0'}$  и  $(\tau - \tau_n)$  должны получаться большие,

чем в [3] значения  $D_{Me^{2+}}$ . Следовательно, для корректировки расчета по уравнению (1) кроме снятия хронопотенциограмм, для оценки величины  $C_{Me^{2+}}^{0'}$  при  $\tau_n$  необходимы дополнительные кинетические исследования в данной солевой системе при заданной температуре.

*Мушкарин Константин Геннадьевич, магистрант 1 курса факультета Технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия.*

*Журавлев Владимир Иванович, кандидат химических наук, доцент, декан химико-технологического факультета НИ (ф) РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Новомосковск.*

*Волкович Анатолий Васильевич, д.х.н., профессор, кафедра Технологии неорганических, керамических, электрохимических производств НИ (ф) РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Новомосковск.*

### Литература

1. Барабошкин А. Н. Электrokристаллизация металлов из расплавленных солей. – М.: Наука, 1976. – 279 с.
2. Волкович А. В., Журавлев В. И., Трофимов И. С. Термодинамика сплавов щелочноземельных металлов/ФГБОУ ВПО РХТУ им. Д. И. Менделеева, Новомосковский институт (филиал). Новомосковск, 2015. – 210 с.
3. Волкович А. В. Коэффициенты диффузии ионов щелочноземельных металлов в расплаве эквимольной смеси хлоридов калия и натрия // Расплавы. - 1993. - №2. С.43-46.
4. Смирнов М. В., Хохлов В. А., Антонов А.А. Вязкость расплавленных галогенидов щелочных металлов и их бинарных смесей. М.: Наука, 1979. 102 с.
5. Смирнов М. В. Электродные потенциалы в расплавленных хлоридах. М.: Наука. 1973. 247 с.
6. Глазов В. И., Нарышкин И. И. Термодинамические характеристики системы  $KCl-SrCl_2$  // Журн. прикл. химии. – 1971. – Т.44 - №10. – С. 2320-2324.
7. Термодинамические свойства  $BaCl_2$  в расплавленных смесях / А. В. Волкович, В. И. Журавлев, А. Г. Ретюнский, С. П. Распопин // Изв. вузов: Цвет. металлургия.- 1986. - № 2. – С. 70-74.
8. Термодинамические характеристики хлорида стронция в некоторых расплавах хлоридов щелочных металлов / В. И. Журавлев, А. Г. Ретюнский, А. В. Волкович и др. // Электрохимия. М., 1984. – 4 с., ил. Библиогр. 6 назв. – Рукопись деп. в ВИНТИ 13.04.1984. - № 2302-84 Деп.
9. Комаров В. Е., Бородин Н. П., Пахнутов И. А. Корреляционные соотношения для оценки коэффициентов диффузии ионов в расплавленных хлоридах щелочных металлов//Электрохимия. 1968. - Т.22. - вып.4. - С.478-482.
10. Лебедев В. А. Избирательность жидкометаллических электродов в расплавленных галогенидах. Челябинск: Металлургия. Челябинское отделение, 1993. – 232 с.
11. Журавлев В. И., Волкович А. В., Трофимов И. С. Оценка коэффициентов диффузии щелочноземельных металлов в жидких сплавах по данным катодной вольтамперометрии // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2009. – Т.52. - №6. – С. 105-109.

*Mushkarin Konstantin Gennadevich<sup>a</sup>, Zhuravlev Vladimir Ivanovich<sup>b</sup>, Volkovich Anatoly Vasilyevich<sup>b</sup>*

<sup>a</sup>D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

<sup>b</sup>Novomoskovsk's Institute (subdivision) of Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Novomoskovsk, Russia.

<sup>a</sup> e-mail: konstantin\_mushkarin@mail.ru

## COEFFICIENTS DIFFUSION OF CALCIUM, STRONTIUM, BARIUM CATIONS IN EQUIMOLAR MELT OF CHLORIDES SODIUM AND POTASSIUM

### Abstract

A comparative analysis on diffusion coefficients of the cations of calcium, strontium, barium in the melt  $(K-Na)Cl_{equ}$  obtained experimentally and calculated using different methods is carried out. It is established that the equation of Stokes-Einstein corrected for ion-ion interaction satisfactorily describes the values of the diffusion coefficients of cations  $Me^{2+}$  in this melt. It is shown that for the experimental determination of diffusion coefficients of cations AEM by chronopotentiometric method are required some additional measurements.

**Keywords:** diffusion coefficients, molten salt, the calcium, strontium, barium cations, alkaline earth metals, equation of Stokes-Einstein, ion-ion interaction, empirical equations, predictive calculation.

УДК 666.3:66.9:66.092.4

И. О. Спешилов, М.А. Вартанян, Т. А. Ваграмян\*.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия  
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

\* e-mail: vanya-speshilov@ya.ru

**ХИМИЧЕСКОЕ СЕРЕБРЕНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ ДИЭЛЕКТРИКОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ**

Изучены влияния параметров изготовления керамики на структуру и адгезию наносимого химического покрытия. Установлена зависимость между температурой спекания керамических образцов и качеством последующего химического покрытия серебром. Показано, что качественные покрытия получаются в узком диапазоне температур.

**Ключевые слова:** корундовая керамика, покрытия, химическое осаждение серебра.

В данной работе была сделана попытка связать технологические параметры изготовления керамического материала на основе  $Al_2O_3$  со спекающей добавкой системы  $CaO - ZnO - Al_2O_3 - SiO_2$  (CZAS) со структурой поверхностного слоя получаемых на его поверхности серебряных покрытий.

В процессе работы определили влияние температуры обжига керамических образцов на водопоглощение  $W$ , открытую пористость Поткр и кажущуюся плотность  $\rho$  [см. табл. 1]. Исследования показали, что с ростом температуры обжига в исследуемых пределах наблюдается уменьшение водопоглощения и пористости и увеличение плотности, что согласуется с общеизвестными представлениями.

Таблица 1. Свойства обожженных керамических образцов

Показатель	Свойства при температуре обжига, °C				
	1350	1400	1450	1500	1550
Водопоглощение $W$ , %	15,5	11,6	7,0	4,3	3,2
Открытая пористость Поткр, %	36,8	31,2	21,0	13,5	7,6
Плотность $\rho$ , г/см <sup>3</sup>	2,3	2,6	2,9	3,1	3,1
Шероховатость $R_a$	1,34	1,36	1,14	1,17	1,18

Для образцов, полученных при различных температурах обжига, измерили шероховатость поверхности и проводили процесс серебрения.

На основании определения привеса массы осаждаемого серебра и исследования морфологии поверхности образцов было установлено, что для формирования металлического покрытия на поверхности керамического образца необходимо осуществление всех стадий, указанных в таблице 2.

Таблица 2 Стадии и режимы процесса металлизации керамических образцов

Операция	T, °C	$\tau$ , мин	Компонент	C, г/л
I Обезжиривание	60	20	NaOH	50
			$Na_2CO_3$	80
			$Na_3PO_4$	50
			OC-20	8
II Травление	22	20	$K_2Cr_2O_7$	30
			$H_2SO_4$	600
III Сенсibilизация	22	5	HCl	50
			$SnCl_2$	25
IV Активация	22	3	HCl	18
			$PdCl_2$	1
V Серебрение	40	20	$AgNO_3$	2
			$C_6H_{12}O_6$	18
			KOH	11
			$NH_4OH$	230

При определении влияния температуры обжига на шероховатость поверхности керамических образцов без покрытия было обнаружено наличие небольшого минимума шероховатости при температуре обжига примерно 1450 °C. При этой температуре обжига на керамических образцах получена наибольшая толщина покрытия (см. рис 1). Из полученных данных следует, что наилучшая температура обжига керамических образцов для последующей металлизации 1450 °C.

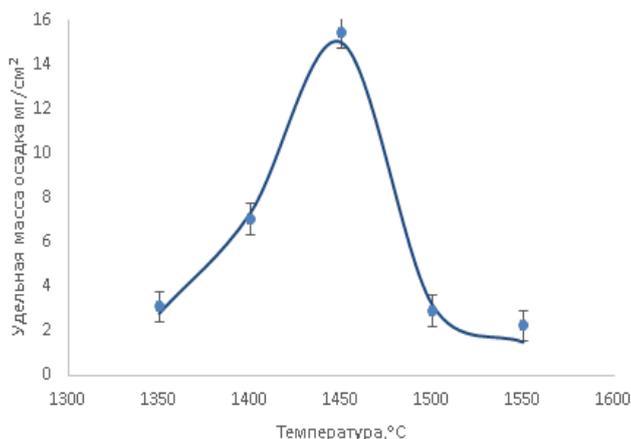


Рис.1. Зависимость удельной массы осадка серебра от температуры спекания керамических образцов

Была исследована структура поверхности керамических образцов, обожжённых при температурах 1400, 1450 и 1500 °С до и после металлизации.

Анализ полученных результатов (рис. 2, а-е) хорошо соотносится как с известными представлениями о процессе уплотнения используемой в работе композиции в ходе обжига, так и с результатами определения пористости и водопоглощения образцов. Образцы, обожженные при температуре 1400 °С, имели развитую поверхность с высокой открытой пористостью, слагающуюся мелкими зернами без выраженного спекания. С повышением температуры обжига наблюдалось уменьшение числа и диаметра пор и при температуре 1500 °С сформировалась плотная, практически беспористая структура.

При металлизации керамических образцов, полученных при температуре обжига 1400 °С, формируются слои покрытия с большим размером кристаллитов игольчатой и ромбоэдрической формы, что можно объяснить небольшим количеством центров кристаллизации, вследствие

того, что раствор используемый для металлизации занимает в первую очередь поры. В случае металлизации образцов, полученных при температуре обжига 1450 °С, формируются слои с небольшим размером кристаллитов, вследствие большого количества центров кристаллизации. При этом поверхность керамики полностью закрыта металлом и его слой толще по сравнению с образцами обожженными при других температурах, что коррелирует с данными полученными ранее. На фотографии для образца, полученного при температуре обжига 1500 °С, после металлизации образовались кристаллиты размером от 10 до 50 нм ромбоэдрической формы, которые частично закрывают поверхность керамики, что было установлено при рассмотрении фотографии с увеличением в 50000 раз.

С целью оптимизации процесса серебрения были изменены параметры данной стадии. Проведены эксперименты с изменением концентрации соли серебра ( $\text{AgNO}_3$ ), восстановителя (глюкозы) и комплексообразователя ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ).

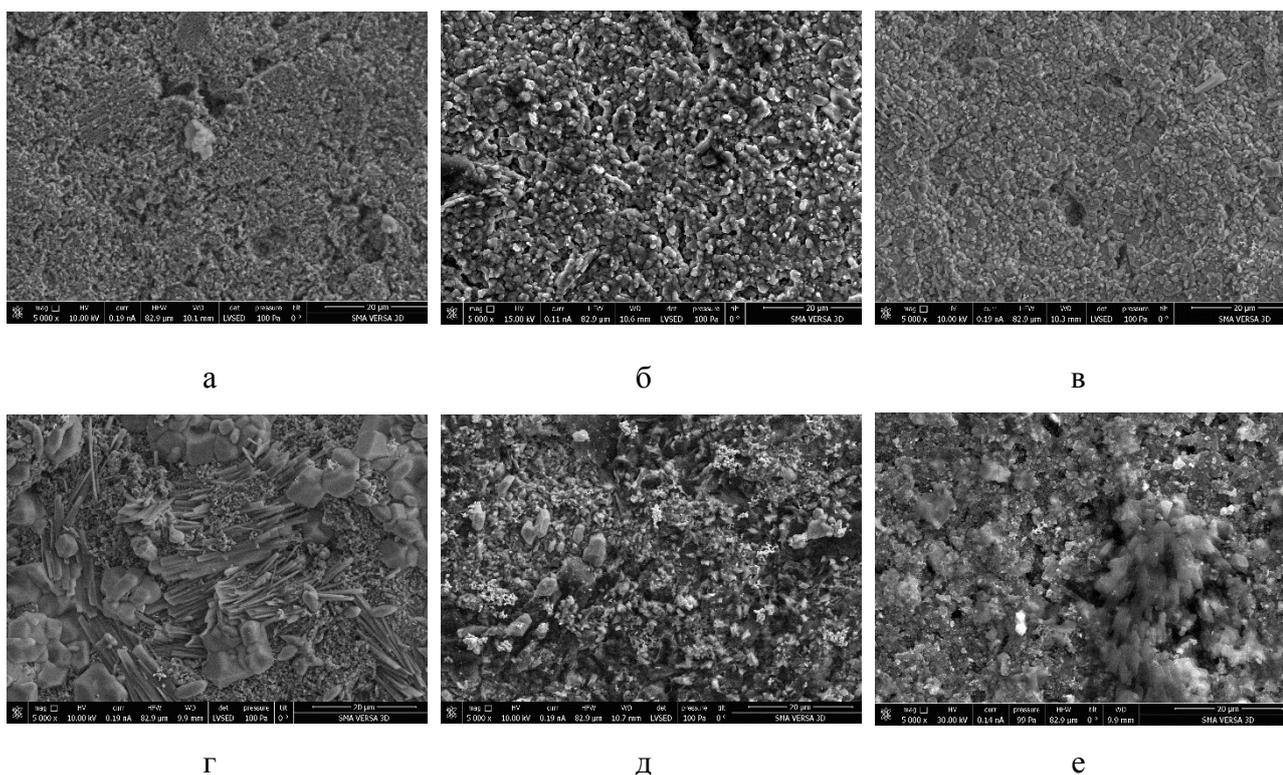


Рис. 2. Фотографии (x50 000) микроструктуры поверхности керамических образцов до металлизации (а - тобж 1400 °С, б – тобж 1450 °С, в – тобж 1500 °С) и после металлизации (г - тобж 1400 °С, д – тобж 1450 °С, е – тобж 1500 °С)

Скорость формирования пленки серебра увеличивается с ростом концентрации нитрата серебра. Концентрации восстановителя менее 22 г/л недостаточно для восстановления серебра, а повышение его концентрации приводит к тому, что формируется некачественное покрытие. Рекомендуемая концентрация восстановителя (глюкозы) принята равной 23 г/л. При концентрациях комплексообразователя свыше 230

мл/л наблюдается снижение массы осадка, связанное с тем, что серебро хуже восстанавливается из комплекса. При концентрациях ниже 190 мл/л комплексообразователя недостаточно для связывания серебра в комплекс, поэтому оно быстро восстанавливается в объеме раствора. Рекомендуемая концентрация комплексообразователя ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) принята равной 230 мл/л. При pH раствора ниже 13 серебро

практически не осаждается, а повышение рН свыше 13,5 приводит к ухудшению адгезионных свойств покрытия. Было установлено, что при понижении температуры раствора серебрения скорость металлизации уменьшается, а увеличение температуры приводит к тому, что основная часть серебра выпадает в объеме раствора.

Установлено, что для получения равномерных имеющую хорошую адгезию серебряных покрытий,

полученных путем химического осаждения из раствора, необходимо сформировать определенную структуру поверхности, сохранив заметную открытую пористость. Для используемой в работе керамики на основе  $Al_2O_3$  со спекающей добавкой системы  $CaO - ZnO - Al_2O_3 - SiO_2$  (CZAS) предложен температурно-временной режим обжига, обеспечивающий формирование качественного покрытия серебра методом химического осаждения.

*Спешилов Иван Олегович, аспирант кафедры Инновационных материалов и защиты от коррозии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

*Вартанян Мария Александровна, к.т.н, доцент кафедры Химической технологии керамики и огнеупоров РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

*Ваграмян Тигран Ашотович, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой Инновационных материалов и защиты от коррозии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

### Литература

1. Патент РФ, № 2294317 от 27.02.2007.
2. Шалкаускас М., Вашкялис А. Химическая металлизация пластмасс. – 3-е изд., перераб. Л.: Химия, 1985. 144 с.
3. Вансовская К. М. Металлические покрытия нанесенные химическим способом / Под ред. П.М. Вячеславова. Л.: Машиностроение, Ленингр. отделение, 1985. 103с.
4. Макаров Н. А., Свердлов В. Л. Композиционный материал системы корунд – диоксид циркония – спекающая добавка // Стекло и керамика. 2005. №11. С. 16-18.
5. Макаров Н. А., Евтеев А. А., Лемешев Д. О., Житнюк С. В. Керамика в системе  $ZrO_2 - Al_2O_3$  с добавками эвтектических составов // Стекло и керамика. 2011. №8. С. 23-27.
6. Андрианов Н. Т., Беляков А. В., Власов А. С., Гузман И. Я., Лукин Е. С., Мальков М. А., Мосин Ю. М., Скидан Б. С.. Химическая технология керамики. Под ред. Гузмана И. Я.. Учебное пособие. М.: 2004. 195с.
7. Спешилов И. О., Вартанян М. А., Макаров Н. А., Грунский В. Н., Абрашов А. А., Ваграмян Т. А. Химическое серебрение керамических диэлектриков на основе оксида алюминия // Стекло и керамика. 2015. №12. С. 19-22.

*Speshilov I.O., Vartanyan M.A., Vagramyan T.A. \**

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

\* e-mail: vanya-speshilov@ya.ru

## CHEMICAL SILVERING OF CERAMIC DIELECTRICS BASED ON ALUMINUM OXIDE

### Abstract

The effect of the fabrication parameters of ceramic on the structure and adhesion of a chemical coating is studied. A relation is found between the sintering temperature of ceramic samples and the quality of the subsequent chemical coating with silver. It is shown that high-quality coatings are obtained in a narrow temperature range.

**Key words:** corundum ceramic, coatings, chemical silvering.

УДК 537.52:614.48

Р.В. Якушин\*, В.А. Бродский, В.А. Колесников, А.В. Чистолинов

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

125047, Москва, Миусская площадь, д. 9

\* e-mail: danchemist@yandex.ru

**ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНОЕ ИНИЦИИРОВАНИЕ ВОССТАНОВЛЕНИЯ Ni(III) ИЗ МЕТАГИДРОКСИДА НИКЕЛЯ**

Инициирование окислительно-восстановительных процессов в водных растворах с использованием метода электроразрядной плазмы является представляется интерес с научной и практических позиций. Проведены исследования по воздействию электроразряда на окислительно-восстановительные процессы, протекающие в системе Ni(III)/Ni(II)-H<sub>2</sub>O. Наблюдается процесс восстановления Ni(III) в Ni(II) под действием циклического воздействия искрового разряда, сопровождающийся изменением окислительно-восстановительного потенциала раствора.

**Ключевые слова:** электроразрядная плазма; искровой разряд; окислительно-восстановительная реакция; никель

Инициирование окислительно-восстановительных процессов в водных растворах с использованием метода электроразрядной плазмы является представляется интерес с научной и практических позиций. Привлекательность электроразрядной технологии заключается в том, что для ее реализации не требуется введения высокотоксичных химических реагентов, поскольку метод обеспечивает многофакторное воздействие на обрабатываемую жидкость – высокоактивные окислители с малым временем жизни (ОН-радикалы, пероксид водорода), озон, УФ-излучение и прочее [1].

Однако широкое практическое внедрение электроразрядной плазменной технологии ограничено фрагментарностью фундаментальных знаний о кинетике и механизмах окислительно-восстановительных процессов, инициируемых в разряде [2].

Обработка модельных растворов проводилась в циклическом режиме искровым разрядом, реализуемым в реакторе электроразрядной плазмы с тангенциальной подачей жидкости в зону реакции – газоразрядную камеру (рис.1). Разряды возникали в пространстве между центральным электродом и корпусом реактора. Формирование электрического поля в реакторе обеспечивали подведением напряжения от высоковольтного источника импульсного тока, частота переменного напряжения которого составляла 45 кГц, амплитуда 6 кВ, ток до 1,0 А [3].

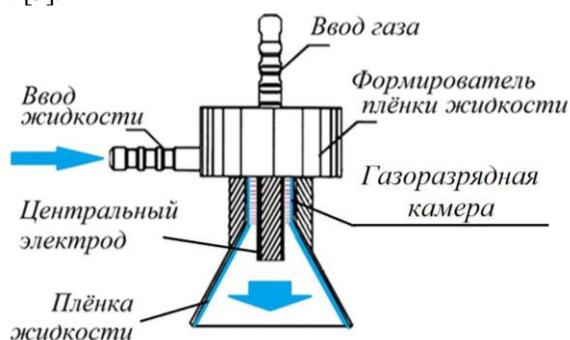


Рис. 1. Реактор обработки жидкости искровым разрядом

Проведены исследования по воздействию электроразряда на окислительно-восстановительные

процессы, протекающие в системе Ni(III)/Ni(II)-H<sub>2</sub>O. Исходным соединением, присутствующем в обрабатываемой системе, являлся малорастворимый гидратированный оксид никеля (III) – метагидроксид NiO(OH). В ходе циклической обработки искровым разрядом системы малорастворимого соединения Ni(III)-H<sub>2</sub>O наблюдалось растворение дисперсной фазы в растворе. Точка резкого перехода системы из дисперсного состояния в истинный раствор совпадала с экспоненциальным повышением концентрации Ni<sup>2+</sup> в растворе и точкой перегиба кривых E (Рис. 2).

При электроразрядной обработке проводилось измерение окислительно-восстановительного потенциала (E) и pH модельных систем. Как показано на рисунке 2 при электроразрядной обработке модельной системы, содержащей 100 мг/л Ni(III), за первые 4 цикла обработки отмечается рост значения E системы без значительного роста концентрации Ni<sup>2+</sup> в растворе, что, как предполагается, может быть обусловлено наработкой в системе требуемой для протекания реакции концентрации пероксида водорода, выполняющего роль восстановителя в присутствии сильного окислителя NiO(OH). После четвертого цикла обработки искровым разрядом наблюдается падение окислительно-восстановительного потенциала (E) системы при одновременном возрастании концентрации ионов никеля (II) в растворе. Предполагается, что падение значения E модельной системы может происходить вследствие расходования пероксида водорода, главным образом, за счет повышения концентрации потенциалопределяющего иона Ni<sup>2+</sup>.

Согласно диаграмме Пурбе для системы Ni-H<sub>2</sub>O в области высоких значений потенциалов термодинамически устойчивыми являются малорастворимые соединения никеля (III) в форме оксидов и гидроксидов; при перемещении вдоль постоянного значения pH в область значений E, близких к нулю, термодинамическую устойчивость проявляет Ni<sup>2+</sup>(раствор). Данная закономерность подтверждается экспериментально при исследуемых концентрациях никеля (III) (10, 50, 100 мг/л) в модельных системах.

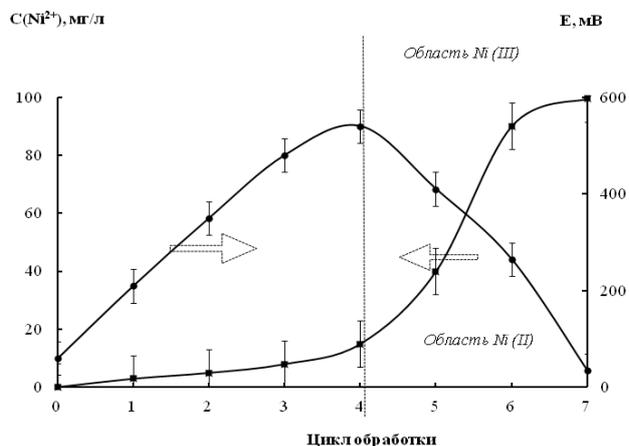


Рис. 2. Зависимость концентрации  $\text{Ni}^{2+}$  и изменения  $E$  при электроразрядной обработке модельной системы 100 мг/л  $\text{Ni(III)}$ -вода (амплитуда 2,5 кВ; ток 1,0 А; частота 45 кГц; скорость протока 0,6 м<sup>3</sup>/ч).

Показано влияние цикла воздействия искрового разряда на системы, содержащие  $\text{Ni}^{3+}$  различных концентраций. Полное восстановление  $\text{Ni}^{3+}$  за короткое время обработки (до 5 циклов) достигается в случае исходных концентраций ионов металла (10, 50 мг/л). Максимально продолжительного воздействия для достижения значения  $\alpha = (\text{C}_{\text{кон.}} - \text{C}_{\text{исх.}}) / \text{C}_{\text{кон.}}$  порядка 99,5% потребовала система с концентрацией 100 мг/л никеля (III).

В таблице 1 приведены зависимости концентрации  $\text{Ni}^{2+}$  в растворе и изменение окислительно-восстановительного потенциала систем от продолжительности электроразрядной обработки.

**Якушин Роман Владимирович**, аспирант кафедры инновационных материалов и технологии защиты от коррозии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

**Бродский Владимир Александрович**, к.х.н., с.н.с. кафедры ТНВиЭП РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

**Колесников Владимир Александрович**, д.т.н., проф., заведующий кафедрой ТНВиЭП РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

**Чистилинов Андрей Владимирович**, ст. инженер отдела экспериментальной магнитоплазменной аэродинамики и плазмохимии гетерогенных смесей, НИЦ-2, Объединенного института высоких температур Российской академии наук, Россия, Москва

#### Литература

- Bobkova E. S., Shikova T. G., Grinevich V. I., Rybkin V. V., Mechanism of hydrogen peroxide formation in electrolytic-cathode atmospheric-pressure direct-current discharge //High Energy Chemistry. – 2012. – Т. 46. – №. 1. – С. 56-59.
- Bobkova E. S., Grinevich V. I., Ivantsova N. A., Rybkin V. V., A study of sulfonol decomposition in water solutions under the action of dielectric barrier discharge in the presence of different heterogeneous catalysts //Plasma Chemistry and Plasma Processing. – 2012. – Т. 32. – №. 1. – С. 97-107.
- Yakushin R. V., Kolesnikov V. A., Brodskiy V. A., Ofitserov E. N., Chistolinov A. V., Degradation of organic substances in aqueous solutions under the action of pulsed high-voltage discharges //Russian Journal of Applied Chemistry. – 2015. – Т. 88. – №. 8. – С. 1338-1342.

*Yakushin Roman Vladimirovich\*, Brodskiy Vladimir Aleksandrovich, Kolesnikov Vladimir Aleksandrovich, Chistolinov Andrey Vladimirovich*

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

\* e-mail: danchemist@yandex.ru

## INITIATION OF THE PROCESS OF $\text{Ni(III)}$ REDUCTION FROM NICKEL METAHYDROXIDE BY ELECTRIC DISCHARGE

**Abstract.** The initiation of redox reactions in aqueous solutions using the method of discharge plasma is interest to scientific and practical positions. Electrodischarge influence on the redox processes are available in the system  $\text{Ni(III) / Ni(II) -H}_2\text{O}$  was investigated. There is a reduction process  $\text{Ni(III)}$  under the influence of cyclical effects of the spark discharge, accompanied by a change in the redox potential of the solution.

**Key words:** low-temperature plasma; spark discharge; redox reaction; nickel

Таблица 1. Зависимости степени перевода малорастворимого соединения  $\text{Ni(III)}$  в  $\text{Ni(II)}$  и  $E$  системы от цикла электроразрядной обработки (\* $\alpha = (\text{C}_{\text{кон.}} - \text{C}_{\text{исх.}}) / \text{C}_{\text{кон.}}$ ; амплитуда 2,5 кВ; ток 1,0 А; частота 45 кГц; скорость протока 0,6 м<sup>3</sup>/ч)

Цикл обработки	$\text{C}_{\text{исх.}}(\text{Ni}^{3+}) = 100 \text{ мг/л}$		$\text{C}_{\text{исх.}}(\text{Ni}^{3+}) = 50 \text{ мг/л}$		$\text{C}_{\text{исх.}}(\text{Ni}^{3+}) = 10 \text{ мг/л}$	
	$\alpha^*, \%$	$E, \text{ мВ (СВЭ)}$	$\alpha^*, \%$	$E, \text{ мВ (СВЭ)}$	$\alpha^*, \%$	$E, \text{ мВ (СВЭ)}$
0	0	60	0	85	0	270
1	3	210	5	270	99,0	10
2	5	350	16	320	-	-
3	8	480	50	240	-	-
4	15	540	87	100	-	-
5	60	410	99,5	25	-	-
6	90	265	-	-	-	-
7	99	80	-	-	-	-
8	99,5	35	-	-	-	-

Таким образом, изменение окислительно-восстановительного потенциала ( $E$ ) системы  $\text{Ni(III)/Ni(II)-H}_2\text{O}$  от цикла обработки проходит с возрастанием и дальнейшим снижением значений. Момент перегиба совпадает с началом интенсивного нарастания концентрации ионов  $\text{Ni}^{2+}$  в растворе.

УДК 661.183.45

Н. Н. Бурмистрова\*, Е. Н. Иванова, М. Б. Алехина, Т. В. Конькова

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

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

\* e-mail: Burmistrova.natasha1994@yandex.ru

**СТАБИЛЬНОСТЬ ИНТЕРКАЛИРОВАННЫХ МОНТМОРИЛЛОНИТОВЫХ ГЛИН**

Исследована стабильность текстурных характеристик гранулированных образцов модифицированных глин в зависимости от условий их хранения. Выявлено, что при хранении образцов адсорбентов на воздухе происходит снижение их удельной поверхности, сорбционного объема пор и объема микропор. Показано, что хранение образцов в эксикаторе в атмосфере над прокаленным цеолитом позволяет сохранить текстурные характеристики образцов без существенных изменений.

**Ключевые слова:** монтмориллонитовая глина, интеркалирование, текстурные характеристики, пористая структура.

Столбчатые глины исследуются для возможного применения в качестве адсорбентов для разделения газов, а также катализаторов процесса Фентона для очистки сточных вод от органических веществ [1-3]. Эти и другие области применения глин основаны на их высокой удельной поверхности, развивающейся в процессе их модифицирования. Модифицирование проводили с помощью процесса интеркалирования – метода, позволяющего изменить текстурные характеристики глины и ее состав, а также получить преимущественно микропористую структуру [4]. Основные стадии процесса включают ионный обмен межпакетных катионов глины на полигидроксокатионы металлов и последующую термическую обработку, в ходе которой за счет дегидратирования и дегидроксилирования внедренных полядерных гидроксокатионов между слоями образуются оксидные столбцы, называемые пилларами. Пиллары перегораживают межслоевое пространство с образованием щелевидных микропор и действуют как опоры, препятствующие сближению слоев, таким образом, создавая пористую двумерную структуру.

Ранее были исследованы адсорбционные свойства и текстурные характеристики образцов глин, интеркалированных алюминием и хромом [2,4]. Образцы адсорбентов показали некоторую селективность к сорбции аргона из газовой смеси кислород-аргон. Также в ходе модифицирования глин были получены образцы с высокими значениями удельной поверхности и объема микропор по сравнению с исходным материалом. В настоящей работе было принято решение исследовать стабильность этих образцов и изучить влияние условий их хранения на текстурные характеристики.

Для исследований была использована монтмориллонитовая глина Таганского месторождения Республики Казахстан. Модифицированный образец глины под № 1 (табл. 1) был получен при соотношении  $Al^{3+}/OH^-$  в модифицирующем растворе, равном 1:2,3; глина, обозначенная под № 2 – при соотношении  $Al^{3+}/OH^-$ , равном 1:2,4; а под № 3 – при соотношении  $Al^{3+}/OH^-$

в растворе, равном 1:2,0. В состав образца № 4 входила смесь ионов  $Al^{3+}/Cr^{3+}=1:1$ .

Таблетирование образцов интеркалированной глины осуществляли без связующего методом сухого формования с помощью гидравлического пресса Crush IR производства фирмы РТКЕ Technologies под давлением  $1500 \text{ кг/см}^2$ .

Для определения текстурных характеристик адсорбентов были сняты изотермы адсорбции азота при 77 К на объемной установке Nova 1200e (Quantachrome, США). Перед измерением изотерм проводили дегазацию образцов в интервале  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  и остаточном давлении  $10^{-3} \text{ мм рт. ст.}$  в течение 4 ч. Удельную поверхность ( $S_{уд}$ ) образцов рассчитывали методом БЭТ, объем микропор ( $W_0$ ) и характеристическую энергию адсорбции ( $E_0$ ) – по уравнению Дубинина-Радушкевича. Суммарный сорбционный объем мезо- и микропор ( $V_s$ ) определяли по изотерме адсорбции азота при значении относительного давления, равном 0,995.

Для исследования стабильности текстурных характеристик образцы № 2 и № 4 в бюксах помещали на хранение в эксикатор с прокаленным цеолитом. Образцы же № 1 и № 3 хранили в бюксах на открытом воздухе. Оценку изменения характеристик образцов глин проводили спустя определенные промежутки времени (табл. 1).

Для образцов, хранившихся на воздухе, вне зависимости от значения температуры прокаливания наблюдали снижение удельной поверхности образцов после 6 мес. хранения. При этом, как видно из табл. 1, значения  $V_s$ , объема микропор, а также характеристической энергии адсорбции изменялись незначительно.

Хранение образцов в атмосфере над прокаленным цеолитом не приводило к существенному изменению текстурных характеристик. Внедрение в структуру модифицированной глины иона хрома (образец № 4), по-видимому, способствовало стабильности значений текстурных характеристик.

Таблица 1. Текстуальные характеристики модифицированных и формованных образцов глины в зависимости от условий и продолжительности хранения

Образец	Температура прокаливания, °С	Срок хранения, мес.	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_s$ , см <sup>3</sup> /г	$W_o$ , см <sup>3</sup> /г	$E_o$ , кДж/моль
1	350	0	182,6	0,10	0,09	16,8
		6	161,9	0,10	0,08	15,8
	450	0	168,1	0,11	0,09	16,3
		6	146,6	0,08	0,07	15,2
2	550	0	224,1	0,13	0,11	13,9
		6	244,5	0,15	0,12	14,8
		12	250,3	0,14	0,12	14,4
3	450	0	180,3	0,11	0,09	13,7
		6	138,6	0,09	0,07	14,7
4	550	0	203,8	0,13	0,10	12,2
		6	202,0	0,10	0,10	12,2
		12	192,3	0,12	0,10	12,3

**Заключение:** В соответствии с полученными данными, можно сделать вывод о том, что хранение образцов интеркалированной монтмориллонитовой глины в эксикаторе над прокаленным цеолитом в течение длительного времени позволяет сохранить текстуальные характеристики адсорбентов практически неизменными.

*Бурмистрова Наталья Николаевна магистрант кафедры Технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва*

*Иванова Екатерина Николаевна аспирант кафедры Технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва*

*Алехина Марина Борисовна д.х.н., профессор кафедры Технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва*

*Конькова Татьяна Владимировна к.т.н., доцент кафедры Технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва*

#### Литература

1. Molinard A., Vansant E. F. Controlled gas adsorption properties of various pillared clays // Adsorption. 1995. Vol.1. № 1. P. 49-59.
2. Вахрушева Е.М., Иванова Е.Н., Алехина М.Б., Конькова Т.В., Джумамухамедов Д.Ш., Ванчурин В.И. Адсорбция макрокомпонентов воздуха на цеолитах и минеральных адсорбентах // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Т. XXVII, № 7(147). М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева. 2013. С. 80-84.
3. Садыков Т.Ф., Конькова Т.В., Алехина М.Б. Монтмориллонит со слоисто-столбчатой структурой для процесса Фентона // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Т. XXVI, № 8 (137), М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева. 2012. С. 50-54.
4. Иванова Е.Н., Бурмистрова Н.Н., Алехина М.Б., Конькова Т.В. Адсорбенты для разделения газовой смеси кислород – аргон на основе пилларированных монтмориллонитовых глин // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Т. XXIX, № 3 (162), М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева. 2015. С. 74-76.

*Burmistrova Natalya Nikolaevna, Ivanova Ekaterina Nikolaevna, Alekhina Marina Borisovna, Konkova Tatiana Vladimirovna*

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

\* e-mail: [Burmistrova.natasha1994@yandex.ru](mailto:Burmistrova.natasha1994@yandex.ru)

## STABILITY OF INTERCALATED MONTMORILLONITE CLAY

### Abstract

The stability of textural characteristics of granular samples of modified clays depending on storage conditions was investigated. It was found that the decrease of the specific surface area, sorption pore volume and micropore volume for the samples upon storage in air. It was shown that the storage the samples a desiccator over atmospheric calcined zeolite preserves textural characteristics of samples without significant changes.

**Key words:** montmorillonite clay, intercalation, textural characteristics, porous structure.

УДК 66.097.3

С. А. Винникова\*, Е. Р. Говоруха, В. А. Дьяконов, В. А. Чашин, Н. В. Нефедова.

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

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

\* e-mail: svetlana\_vinnikova@mail.ru

**ТЕРМОДЕСТРУКЦИЯ ОЗОНА НА СЕРЕБРЯНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ**

В результате работы были установлены условия деструкции озона в отходящих газах промышленных предприятий. В процессе использовались катализаторы, синтезированные методом рельефного (“глубокого”) химического травления ячеисто-каркасных металлических носителей и нанесения активной фазы. Была определена масса озона, разложенного на катализаторе, и исследована активность катализаторов с различным содержанием серебра 1 и 2%.

**Ключевые слова:** деструкция озона; очистка отходящих газов; нанесенные катализаторы; катализаторы на серебре; химическое травление.

В российском воздухе в 90-е годы, специалистами отмечены повышенные уровни концентрации озона, при которых следует ограничивать прогулки в определенное время. Предельно допустимой концентрацией озона в воздухе считается  $30 \text{ мкг/м}^3$ . Повышение концентрации озона не происходит без вмешательства человека, это доказывается тем, что над морем озон всегда регистрируется на уровне  $17 \text{ мкг/м}^3$ .

В Москве в течение 7 лет регистрируются повышенные концентрации озона и внутри помещений и на придомовых участках. Больше озона оказалось в Подмосковье, это связано с запыленностью столицы, а молекулы озона чувствительны к пыли, поэтому часть этих молекул разрушается. При концентрациях озона  $60 - 80 \text{ мкг/м}^3$  и больше озон начинает отравлять организм, выжигая ткани легких и бронхов, снижая иммунитет. После уровня в  $70 \text{ мкг/м}^3$ , дальнейшее возрастание средней концентрации озона повышает среднюю смертность на 0,4 %, а средняя концентрация озона  $100 \text{ мкг/м}^3$  повышает смертность еще на 1 – 2 % и далее. Наибольшее количество озона на улице отмечено в весенне-летний период, так как при повышенной температуре и ярком солнце идут фотохимические реакции.[1]

Озон эффективно применяется в различных областях науки, технологии и производства, в качестве экологически чистого окислителя. При использовании озона на практике возникает проблема разложения остаточного озона. Предельно допустимая концентрация выброса составляет  $3,3 \text{ мкг/м}^3$ , выше этой концентрации выброс озона в окружающую среду запрещен. Газоразрядный очистной комплекс “ГРОК” [2] комбинирует универсальные методы и передовые технологии, которые способны очистить от взвешенных частиц и дезактивировать большой спектр аэрозольных и газообразных загрязнителей в диапазоне расчетных концентраций. Система состоит из блоков, последний, блок финишной очистки, включает в себя нейтрализацию технологического озона и завершение конверсии остаточных концентраций

токсичных компонентов. В настоящее время в блоке финишной очистки используется низкотемпературный нанокатализатор (КНК), содержащий драгоценные металлы [3]. Цель заключается в подборе эффективных, но более дешевых катализаторов нанесенного типа для финишной очистки отходящих газов.

В качестве носителей использовались ячеисто-каркасные металлические структуры. Впервые они были разработаны на кафедре физической химии РХТУ им. Д. И. Менделеева (патенты РФ № 2184794, №2213645). Носитель представляет собой структуру, образованную дискретными проволочными элементами в виде спиралевидных тел вращения, их многократное соединение в контактных зонах приводит к получению материала с плотностью от 0,4 до  $1,5 \text{ г/см}^3$  и с плотностью доступной внутренней поверхностью, геометрическая площадь которой может меняться от 10 до  $200 \text{ см}^2/\text{см}^3$ . Контур витка проволочного элемента может иметь форму круга, эллипса, п-угольника с  $n \geq 3$  и в том числе спирали Архимеда. Диаметр дискретного проволочного элемента в 10 – 100 раз превышает диаметр проволоки. Шаг спирали при этом варьируется от 1,5 до 10 диаметров проволоки, а количество витков от 2-3 до 20. Многократный контакт элементов приводит к созданию пространственной структуры, газо- и гидродинамические сопротивления которой, а также прочность и геометрическая поверхность (отнесенная к единице объема), определяется формой и размерами дискретных элементов. На рисунке 1 представлена структура материала.



**Рис. 1.** Внешний вид проволочного ячеисто-каркасного металлического носителя.

Поверхность проволоочного носителя гладкая, не имеет шероховатостей, которые могли бы обеспечить удержание функциональных покрытий на носителе (рис.2). Для развития поверхности использовалось рельефное (“глубокое”) химическое травление.

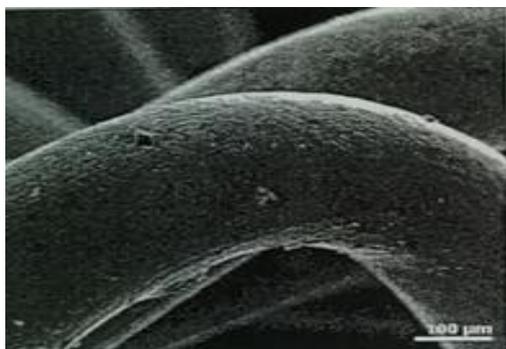


Рис. 2. Поверхность исходного образца спиралевидного элемента ячеисто-каркасной структуры.

Объекты исследования: спиралевидные элементы, выполненные из проволоки диаметром 125 мкм и свитые в спираль с внутренним диаметром 3-3,5 мм, шагом 0,5 мм, высотой 5-6 мм (“буса”). Травлению подвергалась предварительно взвешенная гирлянда из 15 штук “бус”, насаженных на капроновую нить.

Травящий раствор состоял из  $\text{HNO}_3$  (74% масс.),  $\text{KCl}$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Их соотношение в растворе варьировали, изменяя мольное отношение  $\nu_{\text{HNO}_3}/\nu_{\text{KCl}}$  и молярную долю  $\text{H}_2\text{O}$  ( $N_{\text{H}_2\text{O}}$ )

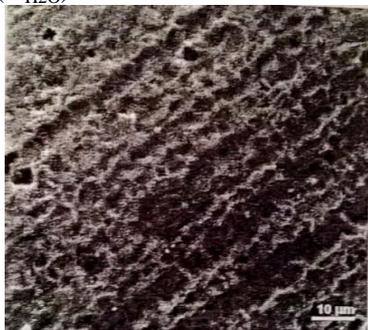


Рис. 3. Морфология поверхности “буса” после травления в режиме:  $\nu_{\text{HNO}_3}/\nu_{\text{KCl}} = 5.0$ ,  $N_{\text{H}_2\text{O}} = 0.51$ ,  $\tau = 5$  мин,  $\Delta m/m = 10.2\%$

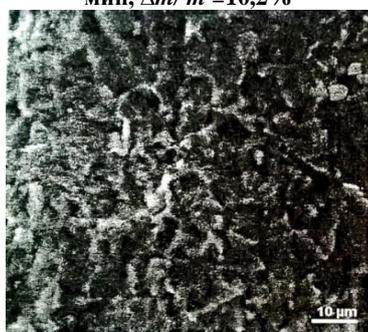


Рис. 4. Морфология поверхности “буса” после травления в режиме:  $\nu_{\text{HNO}_3}/\nu_{\text{KCl}} = 5.8$ ,  $N_{\text{H}_2\text{O}} = 0.41$ ,  $\tau = 5$  мин,  $\Delta m/m = 12.2\%$

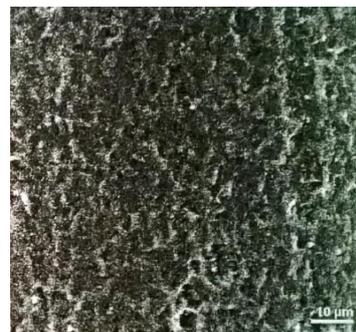
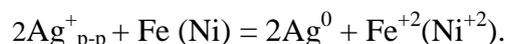


Рис. 5. Морфология поверхности “буса” после травления в режиме:  $\nu_{\text{HNO}_3}/\nu_{\text{KCl}} = 6.5$ ,  $N_{\text{H}_2\text{O}} = 0.45$ ,  $\tau = 6$  мин,  $\Delta m/m = 11.7\%$

Нанесение активной фазы на ячеисто-каркасные металлические носители происходило с использованием раствора  $\text{AgNO}_3$  с концентрацией 1 и 2% масс. Химическое осаждение серебра осуществлялось по реакции:



Спиралевидные элементы помещали в раствор азотнокислого серебра, нагревали до температуры 80 °С, после к раствору добавляли концентрированную соляную кислоту, количество которой определяло характеристики осажденного слоя серебра.

Процедура нанесения серебра продолжалась до полного осаждения металла из раствора. Протекание сопровождалось изменением цвета раствора (от темно-оранжевого до желто-зеленого). Количество осажденного серебра определяли исходя из данных о содержании серебра в исходном растворе.

Исследования активности катализаторов термодеструкции озона проводились при различных температурах, в интервале от 25 до 75 °С. В реактор загружали катализатор  $V = 2 \text{ см}^3$ , затем пропускали через него озон. Длительность пропускания озона через слой катализатора составляла 20 минут на каждую температурную точку, для каждого образца. Скорость подачи озона 3,6 м<sup>3</sup>/ч. Объем прошедшего озона определялся расчетно по данным обратной йодометрии, произведенной путем титрования раствора продукта реакции озона с иодидом калия 0,05 н. раствором  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  в присутствии индикатора крахмала от черно-фиолетовой окраски до белой.

Масса озона рассчитывалась по формуле (в пересчете на час):

$$m(\text{O}_3) = 3 \frac{V}{2V_m} M(\text{O}_3)$$

где  $V$  – объем тиосульфата натрия,  $V_m$  – молярный объем,  $M(\text{O}_3)$  – молярная масса озона.

На графиках (рис.6) представлены результаты исследований.

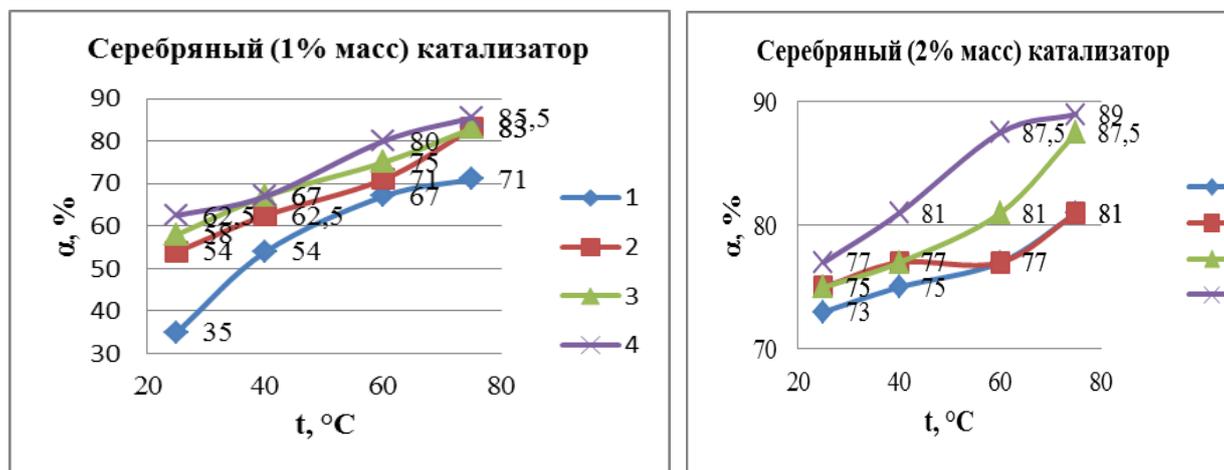


Рис. 6. Результаты исследований: 1 – без активации; 2 – активация 2 часа; 3 – активация 3,5 часа; 4 – активация 5 часов;  $\alpha$  – активность, %;  $t$  – температура, °C.

Изучение активности катализаторов в интервале температур эксплуатации 25–75 °C показало, что максимальная степень деструкции озона у образца Ag/Me с содержанием Ag~2%масс. Активация катализаторов в озоне в диапазоне от 2-х до 5-ти

часов при 20 °C привела к увеличению максимальной активности у образца Ag/Me с содержанием Ag~2%масс и составила 89 %. Серебряный катализатор активен при температуре окружающей среды без дополнительной активации.

*Винникова Светлана Андреевна, студентка 4 курса факультета Технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

*Говоруха Евгения Романовна, студентка 4 курса факультета Технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

*Дьяконов Виктор Александрович, ведущий инженер кафедры Технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

*Чащин Валерий Александрович, ведущий научный сотрудник кафедры физической химии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

*Нефедова Наталья Владимировна, к.т.н., доцент факультета Технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

### Литература

1. Веденева Н. Под озоном не ходить // Московский комсомолец. – 2016. – №27031. – С. 3.
2. Егорова Г.В., Попович М.П., Филиппов Ю.В. // Вести. Моск.ун-та. Сер. Химия. Изд-во МГУ. – 1971. – Т.12. №3. – С. 351.
3. Пицхелаури Е.Н., Емельянов Ю.М., Маевская Е.С. и др. Катализатор разложения озона. // А.С. СССР. № 286987. 1969

*Svetlana Andreevna Vinnikova\*, Evgenia Romanovna Govoruh, Viktor Aleksandrovich Deaconov, Valery Aleksandrovich Chashchin, Natalya Vladimirovna Nefedova.*

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

\* e-mail: svetlana\_vinnikova@mail.ru

### THERMAL DESTRUCTION OF OZONE IN THE SILVER CATALYSTS

#### Abstract

As a result, conditions were created destruction of ozone in the exhaust gases of industrial plants. In use, the catalyst synthesized relief means ("deep"), chemical etching cellular-frame metal the basis and applying an active phase. Determined mass of ozone decomposed on the catalyst and the catalyst activity was investigated with the various contents of silver and 1 to 2%.

**Key words:** destruction of ozone; cleaning of exhaust gases; supported catalysts; catalysts on silver; chemical etching.

УДК 66.097.3.-039.672

Е. Р. Говоруха\*, С. А. Винникова, А. Ю. Петров, Н. В. Нефедова

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия  
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

\* e-mail: [eugenia.govoruha@yandex.ru](mailto:eugenia.govoruha@yandex.ru)

## ФИНИШНАЯ НЕЙТРАЛИЗАЦИЯ ОЗОНА В СИСТЕМАХ ГАЗООЧИСТКИ

С целью изучения возможности нейтрализации озона на стадии финишной очистки в туннелях глубокого залегания исследованы образцы катализаторов на основе феррита марганца. Синтез образцов осуществлялся из оксалатов железа и марганца, в качестве флюса были выбраны оксалат, карбонат и тартрат аммония. Изучение активности синтезированных катализаторов в реакции детоксикации озона проводилось на образцах в интервале температур от 200 до 1000°C. Изучение активности синтезированных образцов в реакции нейтрализации озона осуществлялось в интервале 25-80°C.

**Ключевые слова:** система газоочистки, детоксикация озона, нейтрализация озона, ферритовые катализаторы, каталитическая активность.

Загрязнение атмосферного воздуха выхлопными газами является актуальнейшей проблемой столицы. В составе выбросов в атмосферу выхлопных газов автомобильного транспорта содержится более 280 соединений. Это в основном, газообразные вещества, многие из которых, по своим химическим свойствам и характеру воздействия на организм человека, являются токсичными. По данным Всемирной организации здравоохранения основные загрязнители этих выбросов в количествах, превышающих предельно допустимые концентрации (ПДК), способствуют развитию заболеваний дыхательной, сердечно-сосудистой и нервной систем, онкологических патологии [1].

При подборе технологий для создания системы газоочистки выбросов автодорожных тоннелей был проведен анализ уже существующих аналогичных систем, а также проанализированы стандартные технологические решения. Производители элементов газоразрядного очистительного комплекса «ГРОК» имеют большой опыт в производстве подобного оборудования [2].

Газоразрядный очистной комплекс «ГРОК» состоит из четырех однотипных систем газоочистки. Типовая камера тоннеля оснащена системой газоочистки, имеющей в своем составе три основных блока:

**Блок пылеочистки** - состоит из двух ступеней:

1-ая ступень - система тканевых фильтров для грубой очистки от пыли и взвешенных частиц.

2-ая ступень – система тканевых фильтров для тонкой очистки от взвешенных частиц и аэрозолей.

**Плазмо-каталитический блок** - состоит из двух ступеней:

3-я ступень - плазмохимическое разрушение вредных компонентов вентиляционных выбросов.

4-ая ступень - каталитическое разложение газообразных загрязнителей.

**Блок финишной очистки:**

Технологическое обеспечение работы основных блоков комплекса «ГРОК» обеспечивают вспомогательные блоки и оборудование:

1. Блок АСУТП;
2. Электротехнический блок;
3. Блок регенерации;
4. Система приточно-вытяжной вентиляции вспомогательных помещений [3].

На финишном этапе работы комплекса «ГРОК» используется система SAMCARB, производимая во Франции компанией Samfil International AB, Швеция. SAMCARB в каждой камере газоочистки состоит из 144 стандартных сборок по 16 цилиндров (итого 2304 цилиндра SAMCARB-CC-3500) заполненных композитным составом.

Синтезируемый в газовом разряде плазмо-каталитического реактора озон, который на предыдущем этапе очистки разрушает токсичные вещества до менее токсичных, далее попадает на низкотемпературный композитный катализатор КНК, где разрушается на активный атомарный и молекулярный кислороды.

Основной функциональной задачей блока финишной очистки является нейтрализация технологического озона, полученного в ПКБ. Второстепенная задача – дополнительная нейтрализация остаточных токсичных компонентов, содержащихся в газо-воздушной смеси, после прохождения предыдущих ступеней очистки [4].

Образцы катализатора для лабораторного эксперимента получали термолизом при 900°C смеси органических солей соответствующих металлов, для контроля атмосферы в зоне синтеза в указанную смесь дополнительно вводили флюсы – органические соли аммония. Исследовали особенности термолиза органических солей металлов в восстановительной атмосфере.

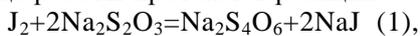
Смесь исходных реагентов тщательно перемешивали и диспергировали, с целью

увеличения однородности исходной шихты и сокращения диффузионного пути перед термолизом. Образцы нагревались вместе с печью в течение 1 часа до требуемой температуры и обжигались при этой температуре в течение различного времени, до 9 часов. После прокаливания образцы остывали вместе с выключенной печью, также в течение 1 часа, после чего выгружались в эксикатор со смесью силикагеля и цеолита, заполненный высокочистым азотом или аргоном, где они естественным образом остывали до комнатной температуры, остывшие образцы диспергировали.

Озон синтезировался барьерным разрядом. Барьерный разряд – наиболее эффективный генератор озона. Под барьерным разрядом понимают разряд, возникающий между двумя диэлектриками или диэлектриком и металлом. Из-за того, что электрическая цепь разорвана диэлектриком, питание осуществляется только переменным током.

Перед синтезом катализатора были проведены дериватографические исследования, температурный интервал исследования от 20 до 1300°C, исходными образцами были оксалаты соответствующих металлов и флюс, которым являлся оксалат аммония, анализ полученных результатов показал наличие тепловых эффектов в интервале от 100 до 950 °C. Образцы готовились из оксалатов соответствующих металлов с добавлением шихты смеси карбоната, оксалата и тартрата аммония в количестве 40% масс. от веса образца.

В ходе работы протекают реакции:



зная количество вещества тиосульфата натрия, мы по уравнению (1) находим содержание йода, и, подставив в уравнение (2) определяем количество вещества озона.

Откуда мы находим:

$$m(O_3) = 0,000275 \cdot 48 \cdot 4 (\text{в пересчете на час}) = 0,0528 \text{ г/час.}$$

$$V_{\text{кат}} = 1 \text{ см}^3, \text{ при скорости } 1,8 \text{ м}^3/\text{ч.}$$

Данные характеристики нанокатализатора обусловлены тем, что молекулы реагента быстро адсорбируются наночастицами и медленно десорбируются. При этом, имеют высокую поверхностную подвижность и, следовательно, большую скорость реакции на поверхности, а при реакции образуются молекулы эффективной структуры, при которой скорость десорбции резко возрастает. Так как, эти условия в наносистеме реализуются с большей вероятностью, чем в макросистеме, то нанокатализатор имеет повышенную активность.

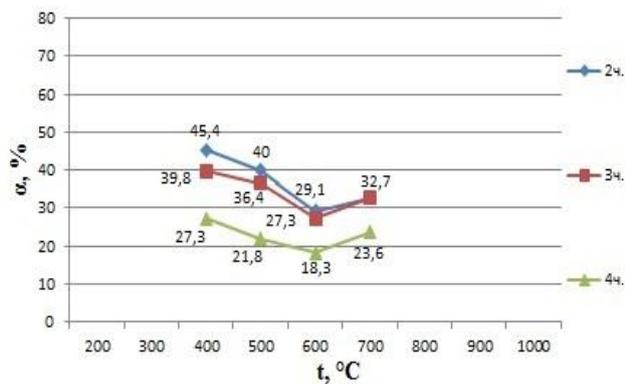


Рис.1. Сравнение зависимости активности от времени активации при 25°C (2,3,4 ч. выдержка)

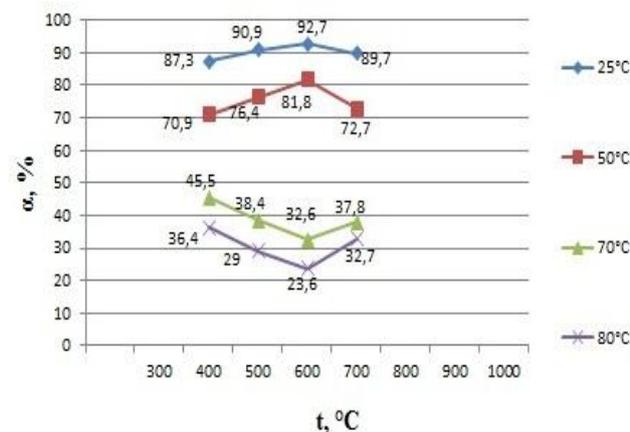


Рис. 2. Зависимость активности от условий термолиза для различных температур

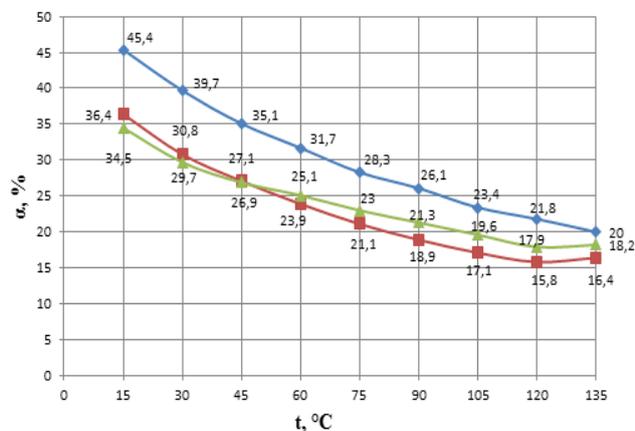


Рис. 3. Активность катализатора от времени активации для различных температур

Таблица 1. Характеристика синтезированных образцов феррита марганца

Fe·Mn											
№	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Время прокаливания, час	3	3	3	3	3	3	3	3	6	9	3
Температура прокаливания, °C	200	300	400	500	600	700	800	900		1000	

*Говоруха Евгения Романовна*, студентка 4 курса факультета Технологии неорганических веществ РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

*Винникова Светлана Андреевна*, студентка 4 курса факультета Технологии неорганических веществ РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

*Петров Антон Юрьевич*, старший преподаватель кафедры Стандартизации и инженерно-компьютерной графики РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

*Нефедова Наталья Владимировна*, к.т.н., доцент факультета Технологии неорганических веществ РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

#### Литература

1. Razumovskii S.D., Zaikov G.E. Ozone and its Reactions with Organic Compounds. Elsevier, Amsterdam, 1984, 402 p.
2. Sinha A., Imre D., Goble H.J. et al. // J. Chem. Phys. – 1986. – V. 84 – № 11. – P. 6108.
3. Atkinson R., Garter W.P.L. // Chem. Rev. – 1984. – V. 84 – № 5. – P. 437.
4. Popovich M.P., Samoilovich V.G., Filippov Y. V. // News. Mosk. Univ. Ser. Chemistry. MSU publishing house – 1966. – №. 5. – P.7.

*Govoruha Evgenia Romanovna\**, *Vinnikova Svetlana Andreevna*, *Petrov Anton Yurievich*, *Nefedova Natalia Vladimirovna*

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

\* e-mail: eugenia.govoruha@yandex.ru

#### FINISHING NEUTRALIZATION OZONE IN THE GAS CLEANING SYSTEM

##### Abstract

To explore the possibility of neutralizing the ozone at the stage of finish cleaning the tunnels deep-lying samples investigate of the catalysts based on manganese ferrite. Synthesis of samples was carried out from the oxalates of iron and manganese as a gumboil was chosen oxalate, carbonate and tartrate of ammonium. Studies the activities of the synthesized catalysts in the reaction of detoxification of ozone were carried out on samples in the temperature range from 200 to 1000°C. Study the activity of the synthesized samples in the neutralization of ozone was in the range 25-80°C.

**Key words:** gas cleaning system, detoxification ozone, neutralization of ozone, ferrite catalysts, catalytic activity

УДК 66.097:539.21:628

Е.В.Карлова\*, Е.С. Подбельникова, В.П. Луничкина, Т.В. Конькова

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

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

\* e-mail: karl.elen@yandex.ru

## ПОРИСТЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ОТ КРАСИТЕЛЕЙ

В реакции окислительной деструкции азокрасителя кармуазина в водных растворах высокую эффективность показали железосодержащие катализаторы на основе мезопористых  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  систем, полученных золь-гель методом. С увеличением содержания алюминия в составе алюмосиликатных носителей стабильность катализаторов к вымыванию ионов железа в раствор во время катализа возрастает. Синтезированные катализаторы являются перспективными материалами для очистки сточных вод от примесей органических красителей.

**Ключевые слова:** мезопористые алюмосиликаты, золь-гель метод, каталитическое окисление, азокрасители, очистка сточных вод.

В сточных водах пищевой и текстильной промышленности присутствует большое количество загрязняющих веществ органического ряда. Наиболее опасными, с точки зрения токсичности, считаются азокрасители. Для удаления их из сточных вод могут быть использованы, как неструктурные методы, при которых происходит концентрирование органических компонентов без их разложения, так и деструктивные, когда имеет место разложение органических веществ с образованием газообразных или низкомолекулярных продуктов реакции. Окисление органических веществ, в том числе красителей, пероксидом водорода с помощью гетерогенных катализаторов типа Фентона, является одним из перспективных способов обезвреживания сточных вод промышленных предприятий [1,2]. Гетерогенные катализаторы, по сравнению с гомогенными позволяют проводить каталитический процесс в более широком интервале pH. В качестве носителей катализаторов для окислительной деструкции органических токсикантов в водных растворах исследователи применяют различные пористые материалы: углерод, цеолиты, слоистые алюмосиликаты, оксиды алюминия и кремния. Однако развитие подобных технологий очистки сточных вод тормозит нестойкость синтезированных систем в процессе катализа и вымывание активного компонента в раствор. Следовательно, поиск активных и стабильных катализаторов является актуальной задачей.

Цель данной работы состояла в золь-гель синтезе аморфных алюмосиликатов, исследовании их текстурных свойств и адсорбционной активности, оценке активности и стабильности железосодержащих катализаторов на их основе в реакции окисления органических красителей пероксидом водорода в водных растворах. Объектом исследования и каталитической деструкции служил органический азокраситель анионного типа кармуазин (азорубин), широко применяемый в пищевой и фармацевтической промышленности.

Синтез  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  систем проводили золь-гель методом по модифицированной методике [3]. В качестве источников кремния и алюминия использовали тетраэтоксисилан и изопропоксид алюминия, растворителем служил изопропиловый спирт. Вследствие большой разницы в скорости гидролиза алкоксидов алюминия и кремния, приготовление золь осуществляли отдельно, проводя кислотно-катализируемый гидролиз в присутствии соляной кислоты при комнатной температуре. Для уменьшения скорости гидролиза изопропоксида алюминия добавляли хелатный агент этилацетат. Полученные золи смешивали и выдерживали при  $60^\circ\text{C}$  в течение часа под действием ультразвука, затем еще 12 часов в его отсутствие, в результате чего происходило гелеобразование.

После сушки образцов при  $100^\circ\text{C}$  в течение 12 ч, осуществляли прокалывание в муфельной печи в течение 2 ч при  $600^\circ\text{C}$  со скоростью нагрева  $5^\circ/\text{мин}$ . Температура прокалывания была выбрана на основании термогравиметрического и дифференциально-термического анализов, который проводили на дериватографе марки Q-1500 D в интервале  $20 - 1000^\circ\text{C}$  в атмосфере воздуха со скоростью нагрева  $5^\circ/\text{мин}$ . В результате были получены алюмосиликаты с различным мольным соотношением  $\text{Si:Al} = 4:1, 3:2$ , чистый оксид кремния и оксид алюминия, все они обладают мезопористой структурой.

Импрегнирование активного компонента железа проводилось пропиткой по влагеомкости раствором нитрата с последующим прокалыванием при температуре  $600^\circ\text{C}$  для прочной фиксации катализатора на носителе. После нанесения железа величина удельной поверхности всех материалов несколько уменьшилась, также произошло перераспределение размеров пор. В результате объем пор силикагеля и оксида алюминия уменьшился, а алюмосиликатов увеличился.

Таблица 1. Текстульные характеристики синтезированных материалов.

№	Образец	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_s$ , см <sup>3</sup> /г	$V_{ми}$ , t-метод; см <sup>3</sup> /г	D ме, нм
1	SiO <sub>2</sub>	376	1,434	0,011	17,5
2	Fe/(SiO <sub>2</sub> )	320	1,125	0,002	20,8
3	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	207,8	0,716	0	3,8; 6,5
4	Fe/(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	196,3	0,670	0	4,5; 10,3
5	SiO <sub>2</sub> : Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Si:Al = 4:1)	112	0,328	0,023	3,8
6	SiO <sub>2</sub> : Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Si:Al = 3:2)	213	0,776	0,015	26,7; 24,93
7	Fe/ SiO <sub>2</sub> : Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Si:Al = 4:1)	110	0,350	0,017	3,0; 39,0
8	Fe/ SiO <sub>2</sub> : Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Si:Al = 3:2)	196	1,367	0,011	24,6; 40,5

При проведение процесса Фентона имеет место образование ОН-радикалов на поверхности катализатора, в то время, как окисление органики происходит в растворе по радикальному механизму. Однако, не исключена адсорбция красителя на поверхности катализатора и представляло интерес выяснить адсорбционную составляющую в снижении его концентрации в растворе. Из рис. 1 видно, что адсорбция кармуазина на алюмосиликатах идет гораздо лучше, чем на чистом оксиде кремния, несмотря на то, что он обладает

большой удельной поверхностью, но хуже, чем на оксиде алюминия. Вероятно это обусловлено зарядом поверхности материалов. Данные табл. 2. свидетельствуют, что поверхность катализаторов заряжена отрицательно. С увеличением количества оксида алюминия в составе носителя  $\xi$ -потенциал возрастает и переходит из отрицательной области значений в положительную, вместе с этим возрастает и каталитическая активность образцов.

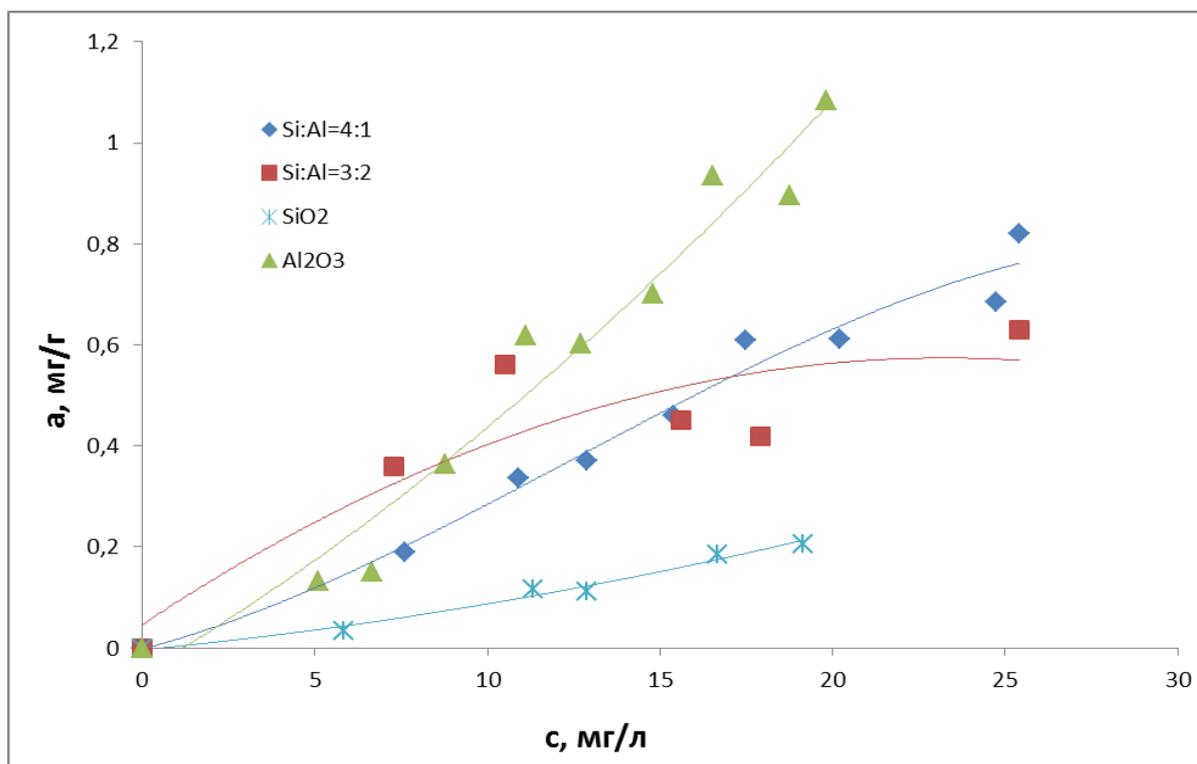


Рис. 1. Изотермы адсорбции кармуазина из водного раствора на образцах алюмосиликатов, оксиде кремния и оксиде алюминия.

Таблица 2. Активность и устойчивость катализаторов при окислении кармуазина пероксидом водорода.

№	Образец	$\xi$ , мВ	Конверсия кармуазина за 30 мин, %	Концентрация Fe <sup>3+</sup> в растворе, мг/л	Степень вымывания Fe <sup>3+</sup> , %
1	Fe/(SiO <sub>2</sub> )	-16,5	90	1,5	3,08
2	Fe/(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	+0,406	97	0,3	0,4
3	Fe/ SiO <sub>2</sub> :Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Si:Al = 4:1)	-13,4	92	0,78	1,6
4	Fe/ SiO <sub>2</sub> :Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Si:Al = 3:2)	-4,83	95	0,06	0,07

Результаты исследования активности и стабильности железосодержащих катализаторов на основе синтезированных образцов в реакции окислительной деструкции кармуазина пероксидом водорода, представлены в таблице. Окисление проводили в кислой среде при pH=3-4, температуре 60°C, концентрации катализатора 3 г/л, концентрации кармуазина 20 мг/л.

Полученные данные показывают, что независимо от характеристик и состава пористой структуры, образцы проявляют высокую каталитическую активность в окислении органического красителя пероксидом водорода. За 30 минут конверсия составила 90-97%. Устойчивость катализаторов в отношении вымывания активного компонента (железа) в раствор в процессе катализа оказалась высокой для всех образцов и не превысила 2 масс.% от исходного его содержания в системе. При этом в последнем случае концентрация ионов железа в растворе была меньше нормы ПДК (0.3 мг/л), для катализатора Fe/(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) концентрации равна ПДК. По мере увеличения содержания алюминия в носителе наблюдается тенденция повышения стабильности систем к вымыванию железа в

раствор, но при этом с оксида алюминия вымывается большее количество ионов железа, чем с алюмосиликата с мольным соотношением Si:Al = 3:2. Образование высокодисперсной фазы α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при наличии в составе носителя оксида алюминия обеспечивает более прочное сцепление оксида железа с их поверхностью, в отличие от оксида кремния, где идет формирование крупных частиц оксида железа. Зародыши наночастиц оксида железа образуются в результате ионного обмена протонов, связанных с тетраэдрическим алюминием на ионы Fe<sup>3+</sup>. Кроме того, образованием нанодисперсной фазы оксида железа можно объяснить несколько большую скорость протекания реакции окислительной деструкции красителя на образцах, содержащих преимущественно оксид алюминия. В целом, при обесцвечивании раствора адсорбция кармуазина не превышает 25%.

Из результатов данного исследования следует, что железосодержащие катализаторы на основе мезопористых алюмосиликагелей являются перспективными материалами для очистки сточных вод от примесей органических азокрасителей.

*Карлова Елена Владимировна, студентка 3 курса кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д.М. Менделеева.*

*Подъельникова Екатерина Сергеевна, студентка 3 курса кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д.М. Менделеева.*

*Луничкина Валерия Павловна, студентка 3 курса кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д.М. Менделеева.*

*Конькова Татьяна Владимировна, кандидат технических наук, доцент кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д.М. Менделеева.*

### Литература

1. Kon'kova T.V., Katalevich A. M., Gurikov P. A., Rysev A. P., Men'shutina N. V. Heterogeneous Fenton Catalysts Based on Mesoporous Silica Gels Prepared by Drying in Supercritical Carbon Dioxide Russian // Journal of Physical Chemistry B. 2014. V. 8. № 8. P. 1-5.
2. Конькова Т.В., Просвирин И.П., Алехина М.Б., Скорникова С.А. Кобальтсодержащие катализаторы на основе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> для окислительной деструкции органических красителей в водной фазе // Кинетика и катализ. 2015. Том. 56. №2. С. 207-213.
3. Hernandez C., Pierre A.C. Evolution of the texture and structure of SiO<sub>2</sub>- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> xerogels and aerogels as a function of the Si to Al molar ratio // Journal of sol-gel science and technology. 2001. V. 20. P. 227-243.

*Karlova Elena Vladimirovna\*, Podieelnikova Ekaterina Sergeyevna, Lunichkina Valeriya Pavlovna, Kon'kova Tatyana Vladimirovna*

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

\* e-mail: karl.elen@yandex.ru

## POROUS NANOMATERIALS BASED ON SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> FOR PURIFICATION WATER FROM THE DYES

### Abstract

Iron contained catalysts on base mesoporous SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> systems prepared by the sol-gel method, have shown high efficiency in the reaction of azodye karmuazin oxidative degradation in aqueous solutions. Stability of catalysts to leaching of iron ions in the solution during catalysis increases with increasing alumina content in the aluminosilicate carrier. The synthesized catalysts are promising materials for the purification of waste water from the impurities of organic dyes.

**Key words:** mesoporous aluminosilicate,, sol-gel method, catalytic oxidation, azodyes, waste water purification.

УДК 661.865.5:66.097.5

Е.А. Конева<sup>1</sup>, Е.Ю. Либерман<sup>1</sup>, И.В. Загайнов<sup>2</sup><sup>1</sup> Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия  
125047, Москва, Миусская площадь, дом 9<sup>2</sup> Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН  
119991, г. Москва, Ленинский пр., д.49

\* e-mail: lenakoneva2009@yandex.ru

**НАНОДИСПЕРСНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ M/Gd<sub>0.1</sub>Ti<sub>0.1</sub>Zr<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.7</sub>O<sub>2</sub>, где M - Pt, Pd, Pt-Pd  
ДЛЯ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ СО**

Синтезированы нанодисперсные катализаторы M/Gd<sub>0.1</sub>Ti<sub>0.1</sub>Zr<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.7</sub>O<sub>2</sub>, где M- Pt, Pd, Pt-Pd. Проведена идентификация полученных материалов методами РФА, ПЭМ, адсорбции азота. Показано, что образцы проявляют высокую активность в реакции окисления СО. Исследована возможность применения их в качестве носителей для платиновых металлов.

**Ключевые слова:** диоксид церия, твердые растворы, окисление СО.

Одна из главных проблем человечества на сегодняшний день – защита окружающей среды от воздействия вредных веществ. Главное место среди загрязнителей воздуха занимают выхлопные газы, которые увеличиваются из-за роста числа автомобилей. В состав выхлопной смеси входят органические вещества – кислоты, различные углеводороды и т.д.; токсичные неорганические вещества – соединения серы, оксиды азота, углерода; металлы и металлоорганические соединения. Одним из наиболее эффективных методов снижения влияния вредных веществ является каталитическая очистка, в которой используются катализаторы, нейтрализующие сразу три составляющих – угарный газ, оксиды азота и углеводороды. В последнее время разрабатываются катализаторы на основе церия, которые позволяют снизить содержание благородных металлов, а также дают возможность полностью заменить их на оксиды менее дорогих металлов. Допированные твердые растворы на основе кристаллической решетки CeO<sub>2</sub> являются наиболее перспективными катализаторами детоксикации. Промотирование ионами d- и f-элементов приводит к образованию многочисленных дефектов решетки (как поверхностных, так и объемных), создавая тем самым возможности для высокой мобильности кислорода и, следовательно, для повышенной каталитической активности. Введение небольших изовалентных катионов, таких как Zr<sup>4+</sup> и Ti<sup>4+</sup>, в решетке повышает OSC путем создания объемных вакансий кислорода, тем самым увеличивая подвижность кислорода путем окислительно-восстановительного перехода Ce<sup>3+</sup> → Ce<sup>4+</sup>. В то время как легирование катионами Gd<sup>3+</sup> повышает OSC главным образом за счет поверхностных вакансий кислорода.

Цель данной работы – синтез и исследование каталитических свойств M/Gd<sub>0.1</sub>Ti<sub>0.1</sub>Zr<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.7</sub>O<sub>2</sub>, где M - Pt, Pd, Pt-Pd в реакции окисления СО.

Для проведения исследований катализаторы синтезировали методом соосаждения с последующей термообработкой. В качестве предшественников металлов были использованы нитраты церия (III), цирконила, гадолиния и хлорид титана (IV). Соответствующие количества солей растворяли в 500 мл дистиллированной воды, содержащей азотную кислоту (pH = 2) с получением конечных концентраций

0,04 M. Затем осаждение проводили путем добавления водного раствора аммиака при 30 ° С при перемешивании до достижения pH=10. Обработка ультразвуком (частота 35 кГц, мощность 150 Вт, сапфир УЗВ-4,0) использована при растворении соли в дистиллированной воде (10 мин) и осадка (10 мин). Полученный осадок отфильтровывали, промывали дистиллированной водой (H<sub>2</sub>O / C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH = 9 об.), сушили при 150 ° С в течение 12 ч, и прокаливали при нагревании со скоростью 4 ° С / мин от комнатной температуры до 500 ° С и выдерживали при 500 ° С в течение 1 ч в муфельной печи.

Для импрегнирования платиноидов на поверхность носителя использовали ацетилацетонаты Ru, Pt, Pd (Aldrich, чистота 97%+). Расчетное количество прекурсора растворяли в хлористом метиле. Смесь носителя и раствора металлоорганического комплекса выдерживали при температуре кипения растворителя (38°C), постоянно перемешивали до полного удаления растворителя. Затем образцы прокаливали в атмосфере воздуха при температуре 300 °С в течение 2 ч.

Исследования фазового состава проводили методом рентгеновской дифракции. Для исследований использовали дифрактометр (ДРОН-3М, Россия) с CuKα излучением. Размер частиц рассчитывали по уравнению Шеррера, количественный анализ фазы - по методу Ритвельда.

Текстурные характеристики катализаторов определяли по адсорбции азота при 77К (TriStar 3000 Micromeritics). Образцы дегазировали при 120 ° С в течение 5 ч перед измерением. Удельную поверхность Суд рассчитывали по методу БЭТ. Для определения параметров пористой структуры использовали метод ВЖН.

Исследования дисперсных характеристик проведены методом электронной микроскопии на JEOL-912AB LEO с ускоряющим напряжением 100 кВ, а также на TescanVEGAII LEO 1420 с ускоряющим напряжением 20 кВ, оборудованном рентгеновским спектрометром (EDS) INCA Energy 300.

Каталитическая активность синтезированных образцов в реакции окисления СО была определена проточным методом при атмосферном давлении. Процесс проводили в кварцевом U-образном реакторе в газовой часовой объемной скорости 1800 (2400) ч-1 в диапазоне температур 20-500 °С. Температура

измерялась с помощью термопары, помещенной в центре каталитического слоя. Модельная газовая смесь имела следующий состав, об. %: CO - 4,2; O<sub>2</sub> - 9,6; N<sub>2</sub> - баланс или CO - 1,8; CH<sub>4</sub> - 1,6; O<sub>2</sub> - 9,6; N<sub>2</sub> - баланс. Концентрации окиси углерода, метана, кислорода и азота были измерены на газовом хроматографе Konik-TechHRGC 5000B.

Анализ дифрактограмм показал, что рефлексы соответствуют кубической фазе CeO<sub>2</sub> (Fm3m, JCPDS-34-0394), это указывает на образование твердых растворов и внедрение соответствующих ионов легирующей примеси в решетку CeO<sub>2</sub>. Введение легирующих примесей в диоксид церия приводит к небольшому уменьшению параметра ячейки, с увеличением содержания легирующих примесей в смешанном оксиде.

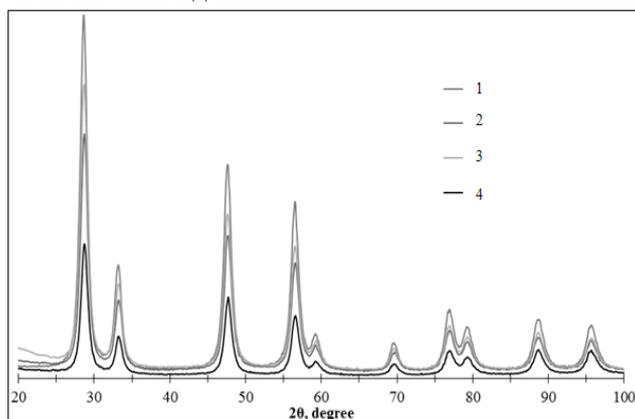


Рис.1 Дифрактограмма  $Gd_{0,1}Ti_{0,1}Zr_{0,1}Ce_{0,7}O_2$

По данным электронной микроскопии в образце присутствуют агломерированные наноструктуры, состоящие из частиц неправильной формы. Образцы состояли из больших плит монокристаллических агрегатов. Элементный анализ поверхности (EDS) показал соответствие стехиометрическому составу композитов.

Показана перспективность применения данных катализаторов в реакции окисления монооксида углерода в исходной газовой смеси CO – 4.2 об.%; O<sub>2</sub> – 9.6; N<sub>2</sub> – баланс или его избирательного окисления в CO – 1.8 об.%; CH<sub>4</sub> – 1.6; O<sub>2</sub> – 9.6; N<sub>2</sub> – баланс. Температура полной конверсии CO составляла 260-270°C, а при селективном окислении – 320-350°C. Сдвиг температуры в сторону более высоких температур, по-

видимому, связан с конкурирующими процессами окисления монооксида углерода и метана. Окисление метана в области температур 250 – 500 °C не наблюдалось, что, возможно, связано с образованием прочных адсорбционных комплексов на поверхности катализатора, что приводит к уменьшению количества доступных активных центров и, как следствие, к снижению каталитической активности.

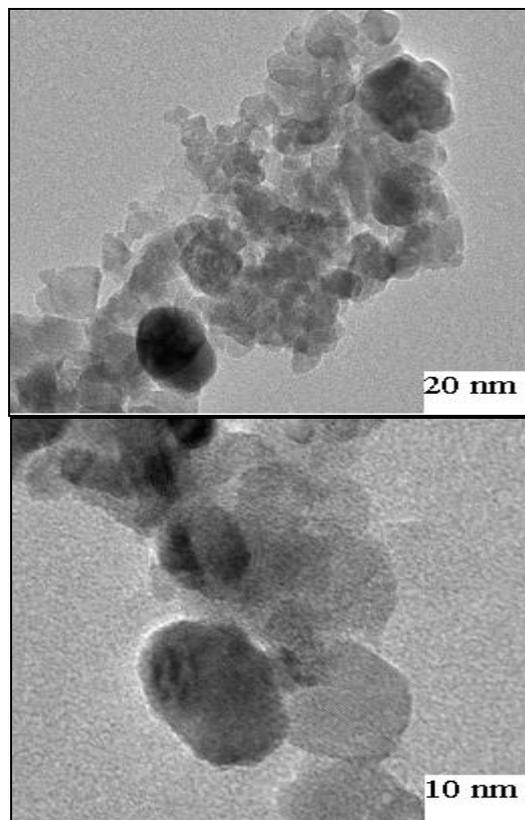


Рис.2 Электронно-микроскопические снимки катализатора

Синтезированные образцы также были исследованы в качестве носителей для платиновых металлов: палладия, платины, платины-палладия. Исследованные материалы проявляют достаточно высокую активность в процессах окисления CO и углеводородов, сажи и CO+NO.

*Конева Елена Александровна студентка гр. Н-41 каф. ТНВ РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва*  
*Загайнов Игорь Валерьевич, научный сотрудник ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН, Россия, Москва*  
*Либман Елена Юрьевна к.х.н., доцент кафедры ТНВ РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва*

*Koneva Elena Alexandrovna<sup>1</sup>, Elena Yur'evna Liberman<sup>1</sup>, Zagainov Igor Valer'evich<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>. D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

<sup>2</sup>. A.A. Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Moscow, Russia

\* e-mail: [lenakoneva2009@yandex.ru](mailto:lenakoneva2009@yandex.ru)

## NANOSIZED CATALYSTS M / $Gd_{0,1}Ti_{0,1}Zr_{0,1}Ce_{0,7}O_2$ , WHERE M - Pt, Pd, Pt-Pd FOR THE OXIDATION REACTION OF CO

**Abstract.** Nanosized catalysts are synthesized M/ $Gd_{0,1}Ti_{0,1}Zr_{0,1}Ce_{0,7}O_2$ , where M – Pt, Pd, Pt-Pd. Identification of the received materials by methods of the XRD, TEM, nitrogen adsorptions is carried out. It is shown that exemplars show high activity in oxidizing reaction of CO. The possibility of their application as carriers for platinum metals is investigated.

**Key words:** cerium dioxide, solid solutions, the oxidation of CO

УДК 544.478:66.097:661.865

Луничкина В.П.\*, Подъельникова Е.С., Карлова Е.В. Либерман Е.Ю., Белова И.А.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия, 125480, ул. Героев Панфиловцев, д. 20, УЛК

\*Lunichkinavp@bk.ru

**КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНОЕ ПОКРЫТИЕ М-Се-Pr-O/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ВПЯМ, ГДЕ М – Gd, Y, ДЛЯ ОКИСЛЕНИЯ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА**

Предложены катализаторы М-Се-Pr-O/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ВПЯМ, где М – Gd, Y, для очистки газовых выбросов от монооксида углерода. Нанесение активного компонента М-Се-Pr-O проводили из растворов гидрозолей кислородсодержащих соединений соответствующих металлов. Для исследованных катализаторов характерна высокая активность в реакции окисления монооксида углерода, что позволяет сделать вывод о целесообразности использования гидрозолей для нанесения каталитически активного покрытия.

**Ключевые слова:** каталитическое окисление, каталитически активное покрытие, гидрозоль.

В настоящее время в связи с ростом промышленности и широким использованием автомобилей одной из самых актуальных проблем человечества является загрязнение окружающей среды, а именно в атмосферу выбрасывается большое количество CO, NO<sub>x</sub>, C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>. Для решения данной проблемы применяют способ каталитической нейтрализации токсичных веществ до CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O.

Особый интерес вызывают каталитические системы, являющиеся нанесенными катализаторами на основе высокопористого ячеистого носителя (ВПЯН), которые представляют собой керамический каркас цилиндрической формы, образующейся в результате выжигания пенополиуретановой губчатой матрицы. После формирования каркаса на поверхность ВПЯМ наносится вторичный носитель – пористый слой  $\gamma$  – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, что приводит к увеличению пористости и удельной поверхности и способствует равномерному нанесению каталитически активного компонента (соединений оксидов d- и f- элементов и платиновых металлов).

Керамические сетчато-ячеистые структуры используют в промышленности для фильтрации расплавленных металлов, и привлекают все больше внимания как носители катализаторов благодаря высокой термической стабильности, высокой проницаемости ( $10^{-9}$  м<sup>2</sup>) и структуре, обеспечивающей турбулентность газовых потоков, в результате чего существенно увеличивается эффективность работы каталитических композиций на их основе, которые могут использоваться, в частности, при очистке газовых выбросов промышленных производств и автотранспорта.

Для импрегнирования каталитически активного слоя на основу были впервые синтезированы многокомпонентные гидрозоли кислородсодержащих соединений Y, Ce, Gd и Pr из водных растворов нитратов (чистоты 99,9% по РЗМ) и гидроксида аммония (марки х.ч.) без стабилизации системы.

Гидрозоли синтезированы по методике, описанной в работе [1]. Для синтеза гидрозоля в большой объем дистиллированной воды наливали определенное количество нитратов иттрия, церия и празеодима в соотношении 4:1:1, и гадолиния, церия, празеодима в соотношении 5:2:2. Для получения наименьшего размера частиц дисперсной фазы резко приливали рассчитанное количество разбавленного водного раствора аммиака при постоянном перемешивании в течении времени до образования осадка. Удаление избытка электролита проводили путем промывки дистиллированной водой с помощью центрифуги. Отмыв осуществлялся до постоянного значения электропроводности промывных вод. Затем отмытый осадок подвергали диспергированию в ультразвуковом поле до получения опалесцирующего золя. При этом происходило формирование гидрозолей кислородсодержащих соединений Y, Ce, Gd и Pr.

Все синтезированные золи имеют pH дисперсионной среды 8.0. Концентрации полученных золь составили: для Y, Ce, Pr – 1,64 %масс. (расчет на оксиды) и для Gd, Ce, Pr – 0,52 % масс.. Исследуемые системы агрегативно устойчивы в течении более трех месяцев.

Заключительным этапом получения высокопористого ячеистого катализатора является нанесение на ВПЯН активного компонента. Нанесение осуществлялось методом пропитки из золь кислородсодержащих соединений Y-Ce-Pr и Gd-Ce-Pr в несколько слоев. Для этого ВПЯН предварительно нагревали в течении 30 минут при 110°C. После чего на водяной бане осуществляли пропитку активным компонентом в течении часа. Затем образец сушили в течении 2 часов при 110°C. Прокаливание осуществляли в муфельной печи при 600°C в течении 3 часов. Морфологию и химический состав каталического покрытия определяли методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на электронном микроскопе высокого разрешения JEOL JEM-2100 (Япония) (разрешение – 0,18 нм, напряжение – 200 кВ) и с

помощью сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения Supra VP 50 (LEO, Германия, 2003) с системой микроанализа INCA Energy+ Oxford.

Проведенные исследования морфологии химического состава каталитического покрытия показали, что в процессе нанесения с применением золь-гель технологии происходит формирование более дисперсного каталитического слоя. Как видно

из рис. 1, для покрытия характерно полидисперсное распределение. Средний размер частиц покрытия составляет 3,5 мкм. Наблюдаемое неоднородное распределение частиц по размерам, возможно, обусловлено высокой Температурой прокаливания образца, вследствие которой происходит укрупнение частиц нанесенной фазы. По-видимому, можно рекомендовать снижение температуры термообработки.

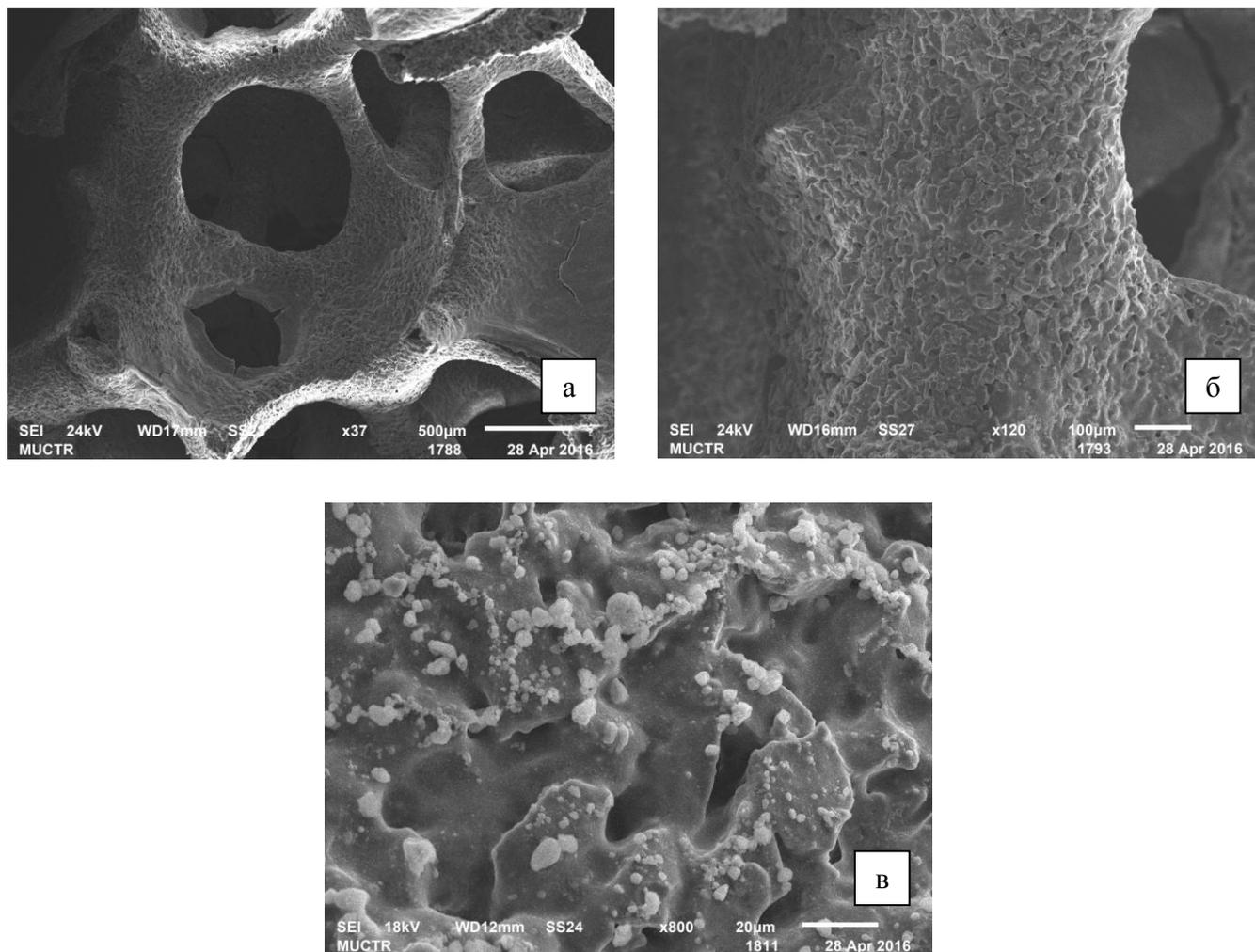


Рис.1 Электронно-микроскопические снимки катализатора: а) увеличение в 37 раз, б) увеличение в 120 раз, в) увеличение в 800 раз.

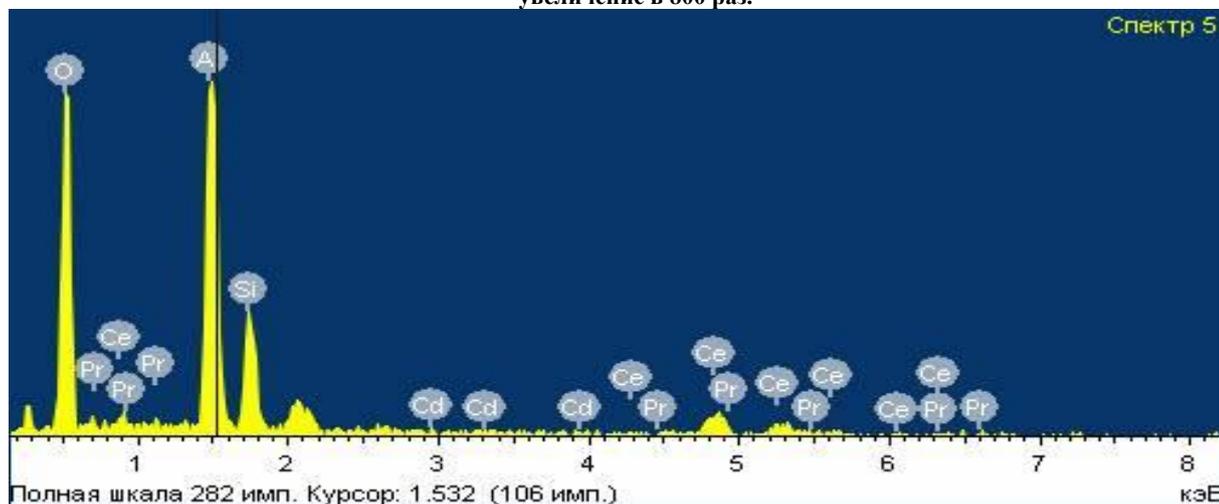


Рис.2 Элементный состав каталитического слоя

Каталитическую активность катализаторов исследовали проточным методом. Состав модельной газовой смеси: CO – 29,93 г/м<sup>3</sup>, NO – 0,02 г/м<sup>3</sup>, N<sub>2</sub> – баланс. Измерения проводили на газоанализаторе КАСКАД-Н при интервале температур 300 - 600°С и объемном расходе газовой смеси 2 л/мин. Степень конверсии оксида углерода (II) α рассчитывали по формуле:

$$\alpha = \frac{[CO]_{исх} - [CO]_{тек}}{[CO]_{исх}} \cdot 100\%$$

где [CO]<sub>исх</sub> – начальная концентрация CO в исходной смеси, об.%, [CO]<sub>тек</sub> – текущая концентрация CO, об.%.

Результаты измерений каталитической активности приведены в табл.1

Табл.1 Свойства синтезированных образцов

№	Состав активной фазы катализатора	Δm, %	T <sub>конв.макс.</sub> , °С	X <sub>конв.</sub> , %
				CO
1	Y-Ce-Pr	1,53	393	99
2	Y-Ce-Pr	0,43	293	94
3	Y-Gd-Ce-Pr	1,80	293	63

На основании проведенных исследований можно сделать вывод о перспективности использования в качестве каталитически активного покрытия соединений оксидов редкоземельных элементов из гидрозоль соответствующих металлов.

*Луничкина Валерия Павловна, студентка 3 курса кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д.И. Менделеева.*

*Подъяельникова Екатерина Сергеевна, студентка 3 курса кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д.И. Менделеева.*

*Карлова Елена Владимировна, студентка 3 курса кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д.И. Менделеева.*

*Либерман Елена Юрьевна, кандидат технических наук, доцент кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д.И. Менделеева.*

*Белова Ирина Александровна, кандидат химических наук, доцент кафедры коллоидной химии РХТУ им. Д.И. Менделеева.*

### Литература

1. Белова И.А., Киенская К.И., Гродский А.С., Назаров В.В. Синтез и коллоидно-химические свойства гидрозоль оксогидроксида иттрия // Коллоид. журн. - 2008. - Т. 70. - № 5. - С. 601-606.
2. Либерман Е.Ю., Конькова Т.В., Грунский В.Н., Малютин А.В., Кошкин А.Г., Михайличенко А.И., Румянцева О.В. Высокопористые ячеистые катализаторы для решения экологических проблем // Экология и промышленность России – 2013 – апрель – с.16-19

*Lunichkina Valeriya Pavlovna, Podieelnikova Ekaterina Sergeyevna, Karlova Elena Vladimirovna, Liberman Elena Ur'evna, Belova Irina Alexandrovna.*

### CATALYTICALLY ACTIVE COATING M-Ce-Pr-O/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HPCM, WHERE M IS Gd, Y, FOR THE OXIDATION OF CARBON MONOXIDE

#### Abstract

The proposed catalysts M-Ce-Pr-O/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HPCM, where M is Gd, Y, for purification of gas emissions of carbon monoxide. The application of active component of M-Ce-Pr-O was performed from solutions of the hydrosol oxygen-containing compounds of the respective metals. For the studied catalysts characterized by high activity in the oxidation of carbon monoxide that allows to make a conclusion about expediency of use of hydrosols for applying a catalytically active coating.

**Key words:** catalytic oxidation, catalytically active coating, hydrosol

УДК 661.865.5:66.097.5

Т. С. Малышева\*, Е.Ю. Либерман, Т.В. Конькова

<sup>1</sup> Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия  
125047, Москва, Миусская площадь, дом 9

\* e-mail: malish2501@yandex.ru

**СИНТЕЗ НАНОДИСПЕРСНОГО ТВЕРДОГО РАСТВОРА SnO<sub>2</sub> - CeO<sub>2</sub>**

Синтезирован нанодисперсный твердый раствор SnO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>. Проведена идентификация методами РФА, ПЭМ, адсорбции азота. Показано, что образование нанодисперсного твердого раствора происходит при использовании в качестве исходных веществ: нитрата церия и хлорида олова (II), при этом осаждение проводится в водно-органической среде. Исследована возможность применения синтезированного материала в качестве носителей для платиновых металлов для реакций экологического катализа

**Ключевые слова:** диоксид церия, оксид олова, твердый раствор

Создание эффективных катализаторов очистки продуктов сгорания топлива от таких экологически опасных загрязнений, как монооксид углерода, углеводороды, оксиды азота, является актуальной проблемой. Наиболее перспективным и развитым методом нейтрализации выхлопных газов автотранспорта и отходящих газов промышленности является каталитическое окисление CO и углеводородов, совмещенным восстановлением оксидов азота. В качестве таких катализаторов используются металлы платиновой группы (Pt, Pd) нанесенные на носитель CeO<sub>2</sub>.

Следует отметить важную роль диоксида церия в таких катализаторах, в частности, уникальную способность CeO<sub>2</sub> накапливать кислород в окислительной среде за счет перехода Ce<sup>3+</sup> в Ce<sup>4+</sup> и высвободить его для участия в реакциях в восстановительной среде путем обратного перехода Ce<sup>4+</sup> в Ce<sup>3+</sup> обеспечивает высокую конверсию токсикантов в обоих процессах, независимо от концентрации кислорода в газовой фазе.

Благодаря этому переходу широкое применение в промышленности получили композитные материалы CeO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> и CeO<sub>2</sub>-SnO. Оксиды олова(IV) и (II) оказывают влияние на данное равновесие (Ce<sup>3+</sup> ⇌ Ce<sup>4+</sup>), а также повышают термическую стабильность и коэффициент пропускания в видимой области спектра оксида церия(IV).

Каталитические материалы CeO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> проявляют активность в процессах окисления диоксида серы, понижают температуру каталитического горения пропаново-бутановой смеси, перспективны для использования в автомобильных нейтрализаторах, поскольку обладают сероустойчивостью.

Целью данной работы являлось получение нанодисперсного твердого раствора SnO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>

Материал синтезировали методом соосаждения с последующей термообработкой. В качестве предшественников металлов были использованы нитрат церия (III), хлориды олова (II) и (IV).

Метод I. Соответствующие количества нитрата церия и хлорида олова (IV) растворяли в 500 мл

дистиллированной воды с получением конечных концентраций 0,5 М. Затем осаждение проводили путем добавления водного раствора аммиака при перемешивании до достижения pH 11. Полученный осадок выдерживали под слоем маточного раствора в течение 30 мин, отфильтровывали, промывали водно-органической смесью (H<sub>2</sub>O / C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH = 9 об.), сушили при 90 °С в течение 20 ч, и прокачивали при нагревании со скоростью 5 °С / мин от комнатной температуры до 600 °С.

Метод II. При получении исходных растворов нитрата церия и хлорида олова (II) в качестве растворителя использовали изопропиловый спирт. Осаждение проводили концентрированным раствором аммиака. Для старения осадок выдерживали 30 мин, промывали, центрифугировали, сушили при 90 °С в течение 20 ч, и прокачивали при нагревании со скоростью 5 °С / мин от комнатной температуры до 600 °С.

Метод III. В качестве исходного раствора применяли раствор хлорида олова (IV) (растворитель – изопропиловый спирт).

Для импрегнирования платиноидов на поверхность носителя использовали ацетилацетонаты Pt, Pd (Aldrich, чистота 97%+). Расчетное количество прекурсора растворяли в хлористом метиле. Смесь носителя и раствора металлоорганического комплекса выдерживали при температуре кипения растворителя (38°С), постоянно перемешивали до полного удаления растворителя. Затем образцы прокачивали в атмосфере воздуха при температуре 300°С в течение 2 ч.

Фазовый состав катализаторов исследовали методом рентгеновской дифракции на установке D2 PHASER (Bruker) с монохроматическим CuKα-излучением с шагом 0,05° в режиме накопления, с целью регистрации рефлексов фаз, содержащихся в малых количествах. Идентификацию фазового состава проводили с помощью (использовали картотеку) JCPDC.

Исследование пористой структуры и определение удельной поверхности проводили методом низкотемпературной адсорбции азота на

анализаторе NOVA 1200e (Quantachrome, США). Дегазацию образцов проводили при температуре 200°C в течение 4 часов. Расчет текстурных характеристик проводили с использованием программного обеспечения анализатора.

Дисперсные свойства катализаторов определяли методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на электронном микроскопе высокого разрешения LEO912 AB OMEGA (разрешение – 0,2-0,34 нм). Для устранения агломерации частиц проводили предварительное ультразвуковое диспергирование в изопропиловом спирте в течение 10 мин. Затем после чего 10 мкл полученной суспензии наносили на специальную сетку с аморфной углеродной пленкой.

Анализ дифрактограмм показал, что рефлексы образца, синтезированного методами I и III, содержат рефлексы, соответствующие диоксидам церия и олова. Это позволяет сделать вывод о том, что происходит кристаллизация двух фаз. В то время, как при проведении синтеза по методу II, наблюдается формирование твердого раствора на

основе кубической решетки диоксида церия (Fm3m, JCPDS-34-0394).

Данные ПЭМ подтверждают вышесказанное. На рис. 2 а приведен ПЭМ-снимок образца синтезированного по методу I, на котором видно присутствие кристаллов двух разных типов: пластинок размером 50-100 нм и сферических частиц размером 8-10 нм. Размер частиц образца 2 составляет 2 нм. Анализ снимков указывает на то, что проведение процесса по методу II позволяет получить нанодисперсный твердый раствор SnO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>. При этом происходит формирование высокодисперсной фазы, средний размер частиц которой составляет порядка 2 нм. Проводимая ультразвуковая обработка осадка, к сожалению, не дала желаемого результата, что, возможно, связано с усилением агломерации частиц.

Проведенные исследования позволяют сделать вывод о целесообразности применения для получения нанодисперсного материала SnO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> соединений Sn (II). Осаждение рекомендуется проводить в водно-органической среде.

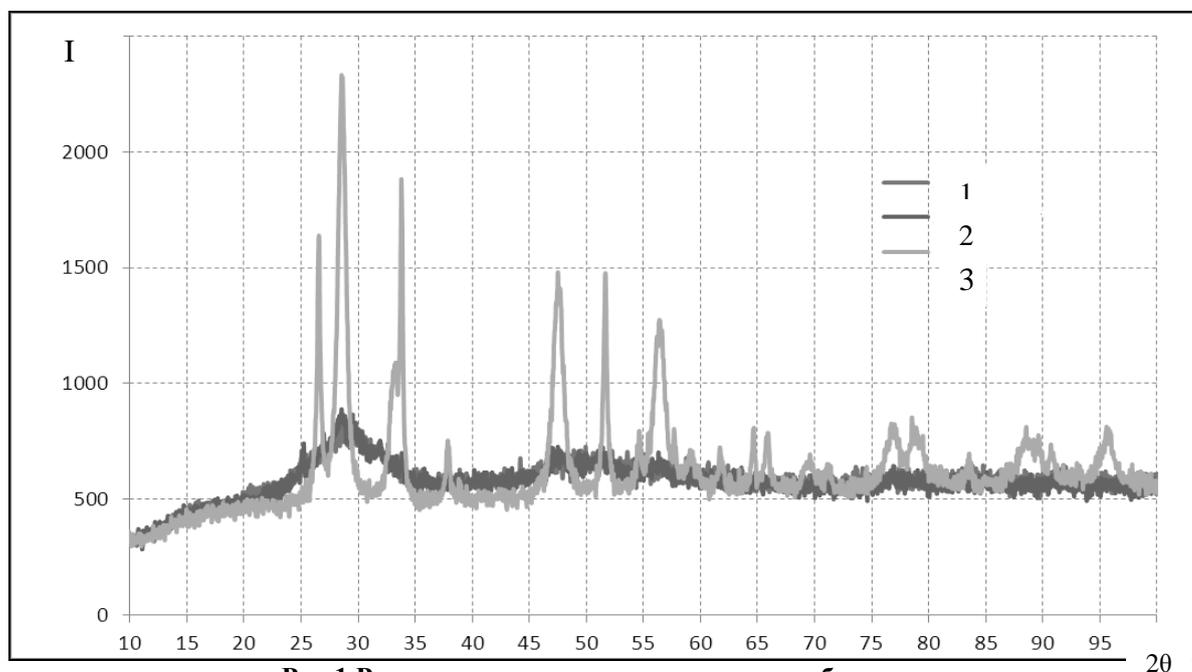


Рис.1 Рентгенограмма синтезированных образцов

Таблица 1. Текстурные характеристики синтезированных образцов

Соотношение компонентов	Удельная поверхность $S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	Общий объем $V_{\Sigma}$ , см <sup>3</sup> /г	Объем V микропор	Диаметр, D, нм
<b>Водная среда</b>				
Sn(IV):Ce 25:75	19	0,106	0,002	12 17,3
Sn(IV):Ce 50:50	18	0,101	0	33,2
Sn(IV):Ce 75:25	23	0,144	0	20,3
<b>Водно-органическая среда</b>				
Sn(II):Ce Ультразвуковая обработка осадка	17,2	0,007	4,1	0,002
Sn(IV):Ce	50,3	0,170	6,95	0
Sn(II):Ce	33,1	0,218	3,8	0

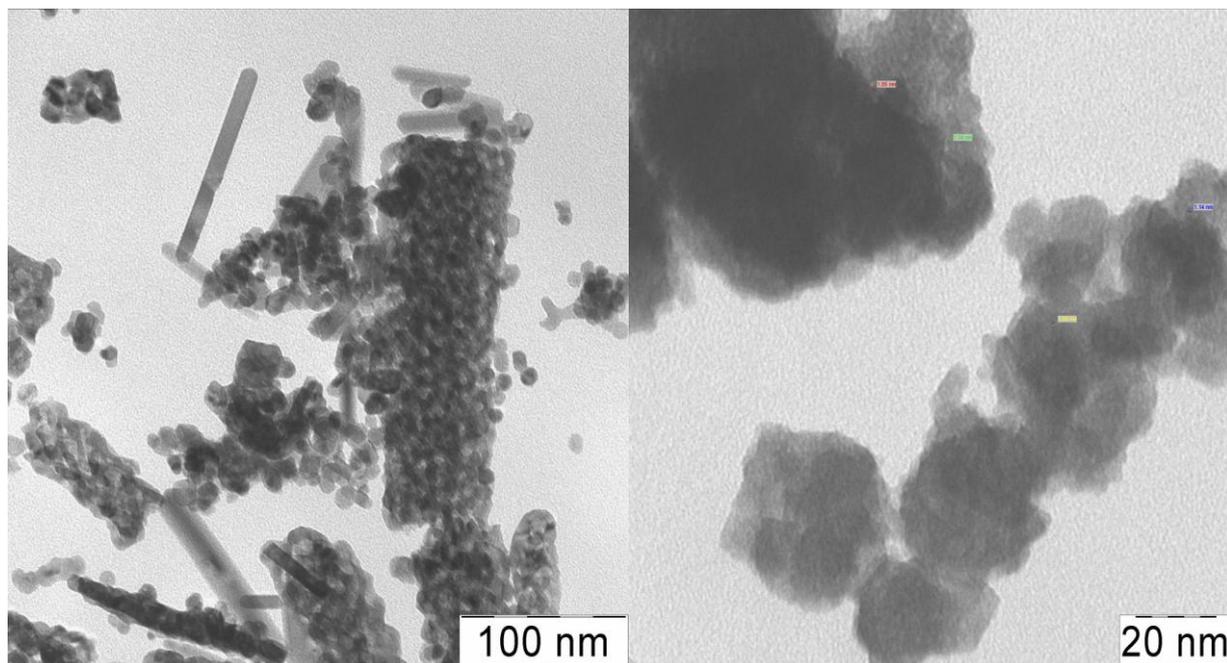


Рис.2 Электронно-микроскопические снимки катализатора

*Малышева Татьяна Николаевна студентка гр. Н-41 каф. ТНВ и ЭП РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва*

*Либерман Елена Юрьевна к.х.н., доцент кафедры ТНВ и ЭП РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва*

*Конькова Татьяна Владимировна к.т.н., доцент кафедры ТНВ и ЭП РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва*

*Tatiana Nikolaevna Malysheva<sup>1</sup>, Elena Yur'evna Liberman<sup>1</sup>, Tatiana Vladimirovna Kon'kova,*

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

\* e-mail: malish2501@yandex.ru

## SYNTHESIS OF NANOSIZED SOLID SOLUTION of SnO<sub>2</sub> - CeO<sub>2</sub>

### Abstract

Synthesized nanosized solid solution of SnO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>. Were identified by means of XRD, TEM, nitrogen adsorption. It is shown that the formation of nanosized solid solution occurs when using as starting materials: cerium nitrate, and tin chloride (II), wherein the deposition is carried out in an aqueous-organic medium. Investigated the possibility of using synthesized material as carriers for platinum group metals for reactions environmental catalysis

**Key words:** cerium dioxid, tin oxide, solid solutions

УДК 661.865.5:66.097.5

Симакина Е.А., Либерман Е.Ю., Конькова Т.В.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия  
125047, Москва, Миусская площадь, дом 9  
\* e-mail: katenoksim@mail.ru

## НАНОРАЗМЕРНЫЕ Mn-Ce-O КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ДЕТОКСИКАЦИИ ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ ОТ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА (II)

Синтезированы нанодисперсные катализаторы  $MnO_x$ - $CeO_2$  для детоксикации газовых выбросов от монооксида углерода. Рассмотрено влияние методов синтеза на фазовый состав  $MnO_x$ - $CeO_2$ . Показано, что использование гидроксидного метода обеспечивает формирование монофазного продукта при соотношении Mn:Ce = 1:1. Проведены исследования термической устойчивости синтезированных материалов.

**Ключевые слова:** диоксид церия, оксид марганца, твердые растворы, наноматериалы.

Приоритетным направлением экологического катализа является создание высокоэффективных катализаторов детоксикации газовых выбросов промышленности и автотранспорта от техногенных загрязнителей. Несмотря на успехи, достигнутые в области создания высокоэффективных катализаторов, до сих пор ведутся активные работы, направленные на поиск новых и совершенствование уже существующих катализаторов. Одним из путей решения является применение в качестве носителей активных компонентов высокодисперсного диоксида церия, что обусловлено наличием собственной каталитической активности, легкостью редокс-превращения  $Ce^{3+} \rightarrow Ce^{4+}$ . В последние годы сильно возросла стоимость редкоземельных металлов, в частности диоксида церия, что привело к тенденции, направленной на снижение содержания церия в катализаторах. Примером таких соединений являются нанодисперсные бикомпонентные системы  $MnO_x$  -  $CeO_2$ , проявляющие активность в реакциях низкотемпературного окисления CO, дожигания дизельной сажи, каталитического восстановления NO аммиаком при низких температурах и в ряде других реакций, что обусловлено наличием большого количества анионных вакансий, способствующих активации и транспорту поверхностного кислорода посредством протекающих редокс-превращений  $Mn^{4+}/Mn^{3+}$  и  $Ce^{4+}/Ce^{3+}$ . Согласно правилу благоприятных объемов Юм-Розери, при различии в радиусах ионов более 15% наблюдается ограниченная растворимость в бикомпонентных системах. В литературных источниках приводятся противоречивые данные о возможном предельном соотношении Mn:Ce, при котором наблюдается формирование однофазного продукта. Так, авторами [1], был сделан вывод о том, что образование твердого раствора возможно при мольной доле Mn не более 0,3. Однако формирование наблюдалось и при соотношении  $Mn/(Mn+Ce) = 0.5$ .

Целью данной работы является исследование особенностей формирования и термической стабильности нанодисперсных бикомпонентных систем  $MnO_x$  -  $CeO_2$ .

Высокодисперсный носитель  $MnO_x$  -  $CeO_2$  синтезировали методом соосаждения малорастворимых соединений соответствующих металлов с последующим термолизом. Для приготовления исходного раствора использовали 0,5-молярные растворы нитратов церия (III), хлорид марганца (II). Растворы солей с концентрациями 0,5 моль/л смешивали в соотношении 1:1. Осаждение проводили растворами гидроксида аммония, карбоната аммония, аммиака и щавелевой кислоты. В гидроксидном методе соосаждение соединений церия и марганца проводили при температуре 40°C, в карбонатном - при комнатной температуре, в оксалатном - при 70°C. При этом pH среды гидроксидного способа составляло 9-10, карбонатного и оксалатного - 6-7. В процессе синтеза добавляли раствор пероксида водорода (35 масс.%) в мольном соотношении  $H_2O_2/(Mn+Ce) = 1$ . Следует отметить, что вышеуказанные условия синтеза соответствуют полному осаждению ионов церия и марганца. Полученные осадки выдерживали под слоем маточного раствора для старения в течение 1 часа без перемешивания. Затем осадки отфильтровывали, промывали до отрицательной реакции на нитрат-ионы, сушили при 100°C в течение 20 часов, прокаливали при температуре 500°C в течение 3 часов.

Фазовый состав катализаторов исследовали методом рентгеновской дифракции на установке D2 PHASER (Bruker) с монохроматическим  $CuK_{\alpha}$ -излучением и шагом 0,05° в режиме накопления, с целью регистрации рефлексов фаз, содержащихся в малых количествах. Идентификацию фазового состава проводили с помощью (использовали картотеку) JCPDC. Размер микрокристаллитов определяли из физического уширения дифракционного максимума 111  $CeO_2$ . Расчет проводили по уравнению Селякова-Шерера.

Пористую структуру образцов исследовали методом низкотемпературной адсорбции азота на установке NOVA 1200e. Каталитическую активность полученных образцов в реакции окисления СО исследовали проточным методом. Модельная газовая смесь имела следующий состав (об.%): оксид углерода (II) – 4,1; кислород – 8,0; азот – 87,9. Измерение концентраций оксида углерода (II) и кислорода проводили на газовом хроматографе Chrom-5. Разделение компонентов смеси проходило на сорбенте - молекулярные сита 13 X. Испытания проводили при объемной скорости газовой смеси 1800 ч<sup>-1</sup> в интервале температур 100-300°С. Обработка хроматографических пиков проводилась с помощью программы «Экохром».

Результаты исследований, проведенные методом рентгеновской дифракции, показали, что при содержании Mn не более 50 мол.% наблюдается образование монофазного продукта, имеющего кристаллическую решетку диоксида церия (пространственная группа Fm3m, JCPDS 34-0394) (кривые 1-4, рис.1). При более высокой концентрации Mn наблюдается появление рефлексов, соответствующих кислородсодержащим соединениям марганца (Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (кривая 5, рис.1). Средний размер

частиц кристаллитов диоксида церия, рассчитанный по формуле Селякова-Шерера, составляет 11 нм, а для MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> – 2 нм.

Результаты ПЭМ – исследований показали, что частицы диоксида церия имеют форму близкую к пластинчатой, средний размер которых составляет 9 нм. Частицы MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> – 5-6 нм. Анализ данных электронной дифракции позволяет констатировать присутствие в синтезированных образцах только одной фазы – диоксида церия. Косвенным признаком формирования твердого раствора MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> является увеличение величины удельной поверхности. Так, для чистых оксидов церия и марганца удельная поверхность составляет 65 и 16 м<sup>2</sup>/г соответственно, в то время как при введении марганца до 50 мол.% происходит рост до 115 м<sup>2</sup>/г. Следует отметить, что образование монофазного продукта наблюдалось только в случае синтеза гидроксидным методом. Для материалов, синтезированных карбонатным или оксалатным способами, помимо основной фазы – диоксида церия, отмечено присутствие оксидов марганца. Это позволяет сделать вывод о том, что использование гидроксидного метода является более предпочтительным.

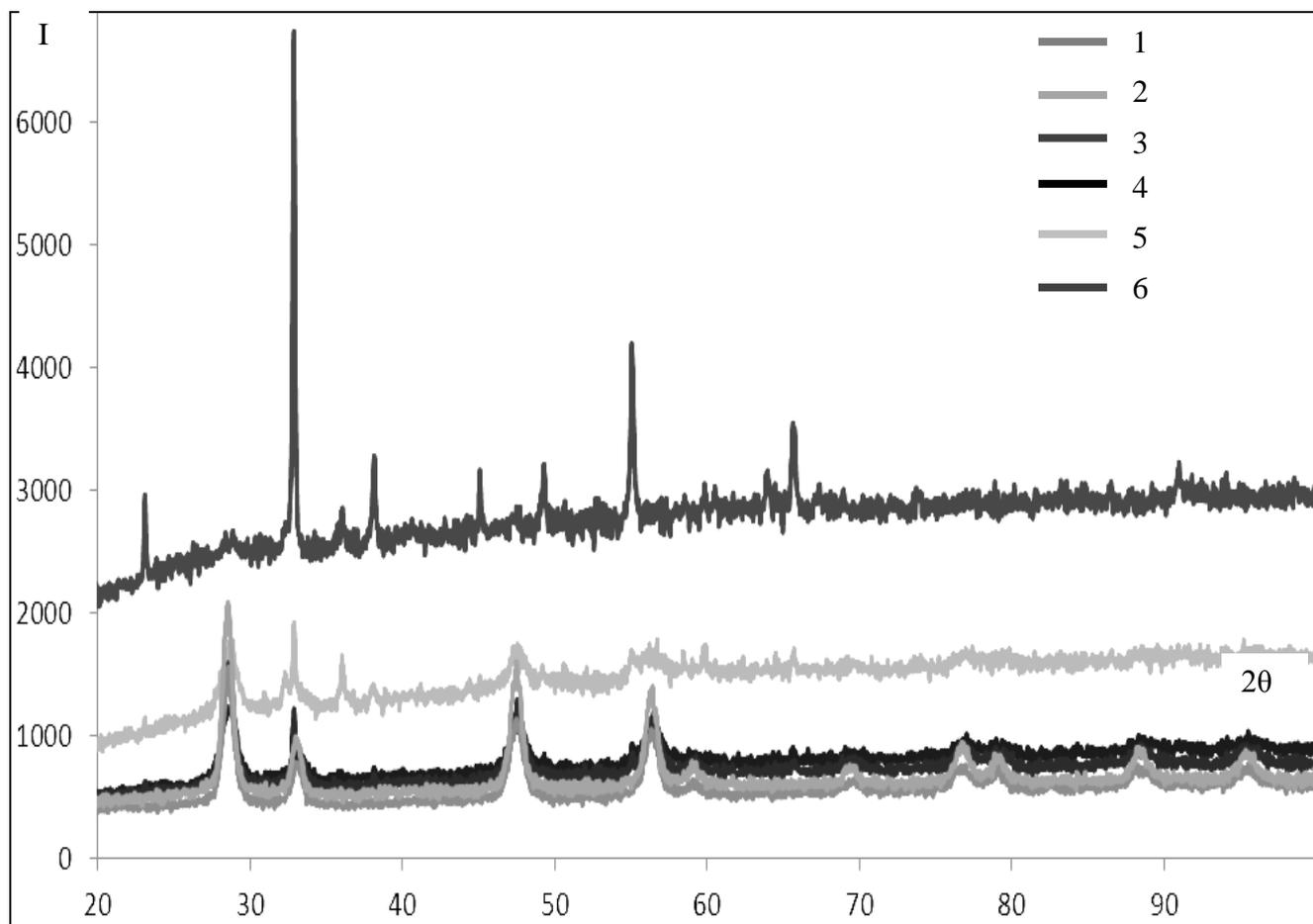


Рис.1. Рентгенограмма синтезированных образцов: 1 – диоксид церия, 2 – 10 мол.%, 3 – 20 мол.%, 4 – 50 мол %, 5- 60 мол %, 6 – 100 Mn%.

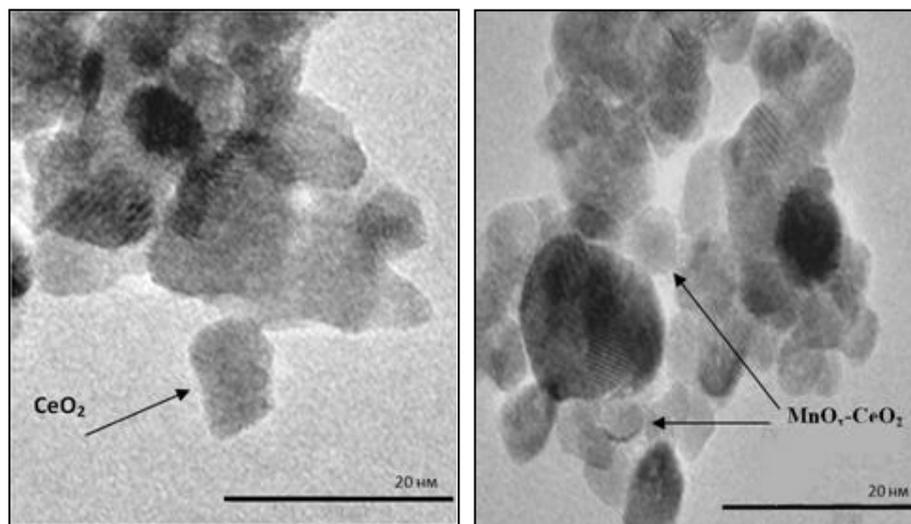
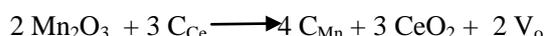


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки синтезированных образцов: диоксида церия и  $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ .

Катализаторы проявляют достаточно высокую активность в реакции окисления монооксида углерода, что обусловлено образованием высокодефектной структуры в результате внедрения ионов марганца в кристаллическую решетку диоксида церия. При этом происходит образование большого количества анионных вакансий:



где  $\text{Mn}$  – ион марганца;  $\text{C}_{\text{Ce}}$  и  $\text{C}_{\text{Mn}}$  – ионы церия и марганца в позиции церия в кристаллической

решетке оксида церия,  $\text{V}_\text{o}$  – кислородная вакансия. Однако синтезированные образцы имеют низкую термическую устойчивость. Так, при увеличении температуры прокаливания до  $800^\circ\text{C}$  происходит уменьшение удельной поверхности до  $25 \text{ м}^2/\text{г}$ , что обусловлено протекающим процессом спекания и укрупнения частиц материала. Таким образом, на основании проведенных исследований можно сделать вывод о целесообразности эксплуатации катализаторов  $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$  в низкотемпературной области.

*Симакина Екатерина Александровна студентка гр. Н-41 каф. ТНВ и ЭП РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва*

*Либерман Елена Юрьевна к.х.н., доцент кафедры ТНВ и ЭП РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва*

*Конькова Татьяна Владимировна, к.т.н., доцент кафедры ТНВ и ЭП РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва*

*Simakina Ekaterina Alexandrovna, Liberman Elena Yur'evna, Kon'kova Tatyana Vladimirovna*

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

\*e-mail: katenoksim@mail.ru

## NANOSIZED Mn-Ce-O CATALYSTS FOR DETOXIFICATION GAS EMISSIONS FROM CARBON MONOXIDE (II)

### Abstract

Nanosized  $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$  catalysts for detoxification of gas emissions from a carbon monoxide are synthesized. Influence of methods of synthesis on phase structure of  $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$  is considered. It is shown that use of a hydroxide method provides formation of a monophasic product at Mn:Ce ratio = 1:1. Researches of thermal stability of the synthesized materials are conducted.

**Key words:** cerium dioxide, manganese oxide, solid solutions, nanomaterials.

УДК 661.865.5:66.097.5

С.А. Медведева, Е.Ю. Либерман

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

125047, Москва, Миусская площадь, дом 9

\* e-mail: sone4ka.deg@mail.ru

**СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ МЕТОДОВ СИНТЕЗА ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО ДИОКСИДА ЦЕРИЯ**

Синтезированы образцы диоксида церия с высокоразвитой поверхностью различными методами. Проведены исследования методами РФА, ПЭМ, низкотемпературной адсорбции азота. Рассмотрено влияние природы осадителя на морфологию частиц и текстурные характеристики.

**Ключевые слова:** диоксид церия, размер частиц, осаждение, каталитическая активность

Выбросы автотранспорта занимают одно из первых мест среди загрязнителей воздуха. В развитых странах проводятся мероприятия по ужесточению норм выброса вредных веществ в атмосферу. Для снижения количества опасных веществ в выхлопных газах могут быть использованы различные методы, наиболее эффективным из которых является каталитическая очистка. В современных автомобилях используются так называемые «3-х функциональные» катализаторы, обеспечивающие одновременную конверсию основных токсичных компонентов: CO, NO<sub>x</sub> и CH<sub>x</sub>. Ключевым компонентом вышеуказанных катализаторов является диоксид церия CeO<sub>2</sub>, введение которого в состав катализаторов очистки выхлопных газов в качестве промотора или в качестве носителя, значительно улучшает их работу. Диоксид церия способствует более равномерному распределению благородного металла по поверхности носителя, являясь текстурным промотором, увеличивает термическую стабильность носителя за счет образования алюмината CeAlO<sub>3</sub>, препятствующего переходу γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Введение диоксида церия обеспечивает стабильную работу катализатора во время колебаний состава выхлопной смеси благодаря способности быстро менять степень окисления от +4 до +3 и обратно, при этом происходит аккумуляция кислорода в бедных смесях (соотношение топливо/воздух < 1), и освобождение из решетки в богатых смесях (соотношение топливо/воздух > 1).

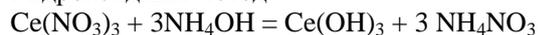
**Экспериментальная часть**

Получение высокодисперсного диоксида церия является многостадийным процессом, состоящим из нескольких стадий: осаждения малорастворимых соединений церия (гидроксида, карбоната, оксалата и др.), промывки, сушки и термического разложения синтезированного прекурсора. Несомненно, что каждая из вышеперечисленных стадий оказывает непосредственное влияние на дисперсные и структурные характеристики полученного соединения. Однако стадия синтеза прекурсора определяет морфологию частиц, от которой во многом зависят каталитические свойства материала.

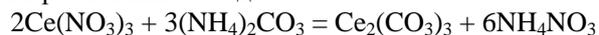
Для проведения исследований в качестве осадителей были использованы гидроксид, карбонат и оксалат аммония. Также был использован метод гомогенного осаждения (с применением карбамида аммония).

В процессе синтеза протекали следующие реакции:

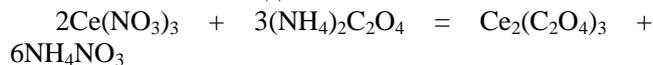
Гидроксидный метод



Карбонатный метод

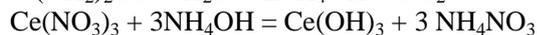
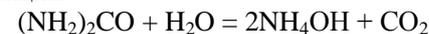


Оксалатный метод



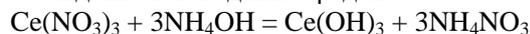
Метод гомогенного осаждения

Процесс проводили при температуре 95 °С в течение 4 часов. При этом протекали следующие реакции:



Как известно, при осаждении из водных растворов происходит образование агломерированных структур, что приводит к снижению удельной поверхности. С целью снижения агломерации проводили синтез в смешанных водно-органических средах.

Осаждение в неводных средах



Нитрат церия растворяли в изопропиловом спирте. В качестве осадителя использовали концентрированный раствор гидроксида аммония.

Полученные осадки отфильтровывали и сушили при 100 °С в течение 20-24 часов. Затем прокаливали в муфельной печи при 400 °С в течение 2 часов.

Дисперсные свойства катализаторов определяли методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на электронном микроскопе высокого разрешения JEOL JEM-2100 (Япония) (разрешение – 0,18 нм, напряжение – 200 кВ) и с помощью сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения Supra VP 50 (LEO, Германия, 2003) с системой микроанализа INCA Energy + Oxford. Удельную поверхность полученных материалов определяли на анализаторе NOVA 1200e (Quantachrome, США). Каталитическую

активность полученных образцов в реакции окисления CO измеряли проточным методом. Модельная газовая смесь имела следующий состав (об.%): CO – 3,4; O<sub>2</sub> – 9,6; N<sub>2</sub> – баланс. В U-образной кварцевый реактор загружали 1 см<sup>3</sup> катализатора. Измерения каталитической активности проводили при объемной скорости газовой смеси 3600 ч<sup>-1</sup> в интервале температур 0 - 100 °С. Для определения концентраций оксида углерода (II) и кислорода использовали газовый хроматограф HRGC 5000B (Konik Tech Lab, Испания).

Как показали результаты исследований, размер и форма частиц определяется природой осадителя. Так, при использовании гидроксида аммония происходит формирование сферических частиц гидроксида церия размером 4 мкм. Применение

карбоната церия приводит к образованию пластинчатых частиц размером 20 мкм, при использовании оксалата аммония - 10 мкм. Применение метода гомогенного осаждения приводит к образованию более дисперсной системы - 4 мкм. При последующей термообработке происходит уменьшение размеров частиц диоксида церия, что связано с разложением веществ. Так, средний размер частиц диоксида церия, полученный гидроксидным методом, составляет порядка 11-12 нм, карбонатным – 12 нм, оксалатным – 14-15 нм, гомогенного осаждения – 11 нм. Проведение процесса осаждения в неводных средах позволило получить менее агломерированный продукт, средний размер частиц, в котором составляет 9 нм.

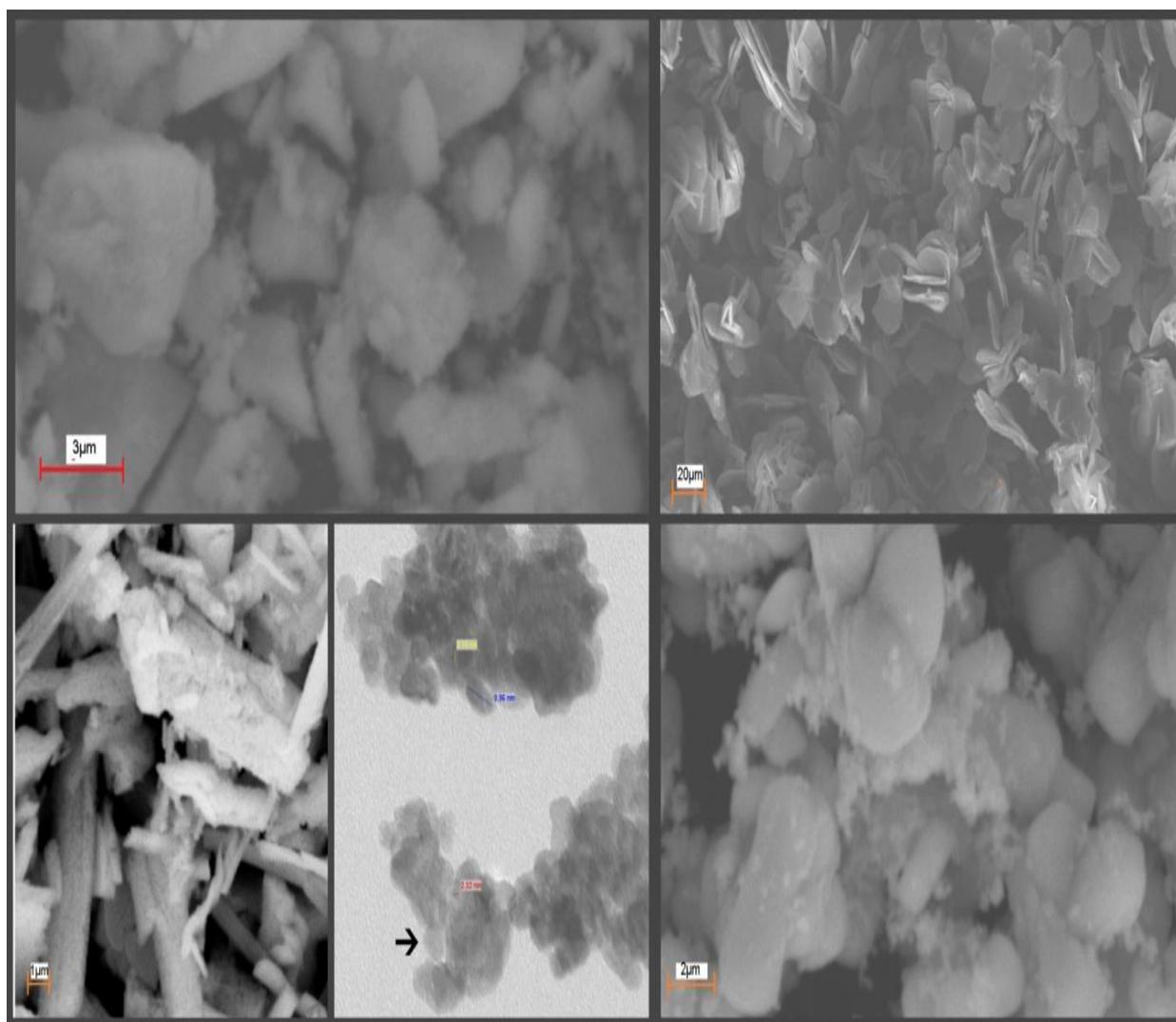


Таблица 1. Свойства синтезированных образцов

Метод получения	Форма частиц	Размер частиц, л, Нм	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Температура конверсии, °С	
				50 %	100 %
Прекурсор					
Гидроксидный	Сферические	4000		-	-
Карбонатный	Пластины	20000* 10000* 1500		-	-
Оксалатный	Пластины	10000* 2500*1000		-	-
Гомогенное осаждение	Сферические	4000		-	-
Диоксид церия					
Гидроксидный	Сферические	11	65	160	210
Карбонатный	Пластины	12	124	178	210
Оксалатный	Пластины	15	79	177	230
Гомогенное осаждение	Сферические	11	75	185	240
Метод получения в неводных средах	Сферические	9	98	151	205

Как показали проведенные исследования, свойства диоксида церия варьируется в зависимости от способа получения. Наибольшая удельная поверхность характерна для  $\text{CeO}_2$ , полученного карбонатным методом.

На основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Синтезированы образцы диоксида церия с высокоразвитой поверхностью методами гидроксидного, карбонатного, оксалатного, гомогенного осаждения и методом получения в неводных средах. Показано, что способ получения оказывает сильное влияние на свойства синтезированного диоксида церия.
2. Установлена зависимость морфологии частиц диоксида церия от природы осадителя. Так при осаждении гидроксидом аммония образуются

частицы сферической формы размером около 11 нм. При осаждении карбонатом аммония получаются частицы пластинчатой формы, средний размер которых 12 нм в длину. При осаждении оксалатным методом – частицы имеют форму квадратных пластин с размером 15 нм. Сферические частицы, полученные методом гомогенного осаждения, имеют размеры порядка 11 нм. Частицы, полученные в смешанных водно-органических средах, имеют сферическую форму с размером 9 нм. Величина удельной поверхности, оксида церия полученного гидроксидным методом практически в два раза меньше, чем у  $\text{CeO}_2$ , полученного карбонатным и методом. Наблюдаемое снижение удельной поверхности, видимо, вызвано агломерацией частиц.

*Медведева Софья Алексеевна студентка гр. Н-31 каф. ТНВ и ЭП РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва*

*Либерман Елена Юрьевна к.х.н., доцент кафедры ТНВ РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва*

*Medvedeva Sofia Alekseevna, Elena Yur'evna Liberman*

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

\* e-mail: [sone4ka.deg@mail.ru](mailto:sone4ka.deg@mail.ru)

## THE COMPARATIVE ANALYSIS OF METHODS OF HIGHLY DISPersed CERIUM DIOXID SYNTHESIS

### Abstract

The samples of cerium dioxid with highly developed surface have been synthesized in various ways. The researches were conducted by methods of XRD, TEM, low-temperature nitrogen adsorption. The influence of the nature of the precipitant on particle morphology and texture characteristics was described.

**Key words:** cerium dioxid, particle size, precipitation, catalytic activity

УДК 666.11.01.113.2:546.657.76

Е.М. Колобкова\*, И.В. Степанова, О.Б. Петрова

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

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

\* e-mail: [kolobkovaevg@gmail.com](mailto:kolobkovaevg@gmail.com)**ВИСМУТГЕРМАНАТНЫЕ СТЁКЛА, ЛЕГИРОВАННЫЕ d- И f-ЭЛЕМЕНТАМИ**

В работе синтезированы стекла с различным соотношением оксидов висмута и германия и с добавлением  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  или  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ . Показано, что изменение содержания оксида висмута в большей степени влияет на диэлектрические свойства, характеристические температуры стекол, по сравнению с влиянием легирующих добавок.

**Ключевые слова:** висмутгерманатное стекло, оксид хрома, оксид неодима, электрические свойства

В системе оксид висмута - оксид германия существуют несколько соединений, кристаллы которых обладают ценными практическими свойствами:  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  - материал для регистрации электронов и  $\gamma$ -излучения,  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  - электрооптический и акустооптический материал,  $\text{Bi}_2\text{GeO}_5$  - нелинейно-оптический материал [1]. Перечисленные кристаллические фазы можно синтезировать путем направленной кристаллизации стекла  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{GeO}_2$  [2], при этом вариация соотношений исходных оксидов способствует образованию в стекле заданных фаз. Кроме того, висмутгерманатные стекла прозрачны в видимом и ближнем ИК-диапазоне спектра, что позволяет использовать их как матрицу для легирования d- и f-элементами.

Введение оксида хрома сказывается на окраске стекла (жёлто-зелёная, оттенки зелёного), кроме того, он усиливает кристаллизацию и может способствовать выделению кристаллической фазы в стекле. Добавление оксида хрома к стеклянной матрице  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{GeO}_2$  влияет на магнитную восприимчивость: стекло становится парамагнитным в определенном диапазоне температур [3].

Ионы  $\text{Nd}^{3+}$  оказывают существенное влияние на спектральные и люминесцентные свойства материалов, поэтому их часто используют в качестве ионов-активаторов в лазерных кристаллах и стеклах. Также введение неодима в состав стекла изменяет

такие характеристики стёкол как: значения характеристических температур, плотность и устойчивость стекол к кристаллизации, вязкость стекол и их расплавов, микротвердость и показатель преломления стекол и стеклокристаллических образцов [4].

Целью исследований является изучение влияния исходной матрицы стекла, добавок оксидов хрома или неодима на свойства висмутгерманатных стекол разных составов.

В ходе работы было синтезировано и исследовано 15 образцов стёкол хорошего качества. Составы всех стекол приведены в таблице 1. Стекла с различным соотношением оксидов висмута и германия обозначили как «матричные».

Стекла получали плавлением смеси исходных оксидов при температуре  $1100^\circ\text{C}$  и последующим отливом на подложку. Диэлектрические характеристики измеряли с помощью мостовой схемы Е7-12 с частотой 1 МГц в диапазоне температур  $25$ - $620^\circ\text{C}$ .

Выявлено, что рост концентрации хрома в стекле способствует кристаллизации, тогда как оксид неодима улучшает стеклование висмутгерманатных составов.

На рис.1 приведены температурные зависимости диэлектрических характеристик для стекол с хромом и неодимом.

Таблица 1. Составы синтезированных стекол

№	Состав «матричного» стекла $\text{Bi}_2\text{O}_3$ : $\text{GeO}_2$ , мол. %	Соотношение оксидов «матричного» стекла $\text{Bi}_2\text{O}_3$ : $\text{GeO}_2$ , моль	Легирующий элемент	Содержание легирующего элемента (сверх стехиометрии), мол. %
1	50:50	1:1	-	-
2	45:55	4,5:5,5	-	-
3	40:60	2:3	-	-
4	50:50	1:1	Cr	0,01
5	50:50	1:1	Cr	0,1
6	45:55	4,5:5,5	Cr	0,01
7	45:55	4,5:5,5	Cr	0,1
8	40:60	2:3	Cr	0,01
9	40:60	2:3	Cr	0,1
10	50:50	1:1	Nd	0,1
11	50:50	1:1	Nd	1
12	45:55	4,5:5,5	Nd	0,1
13	45:55	4,5:5,5	Nd	1
14	40:60	2:3	Nd	0,1
15	40:60	2:3	Nd	1

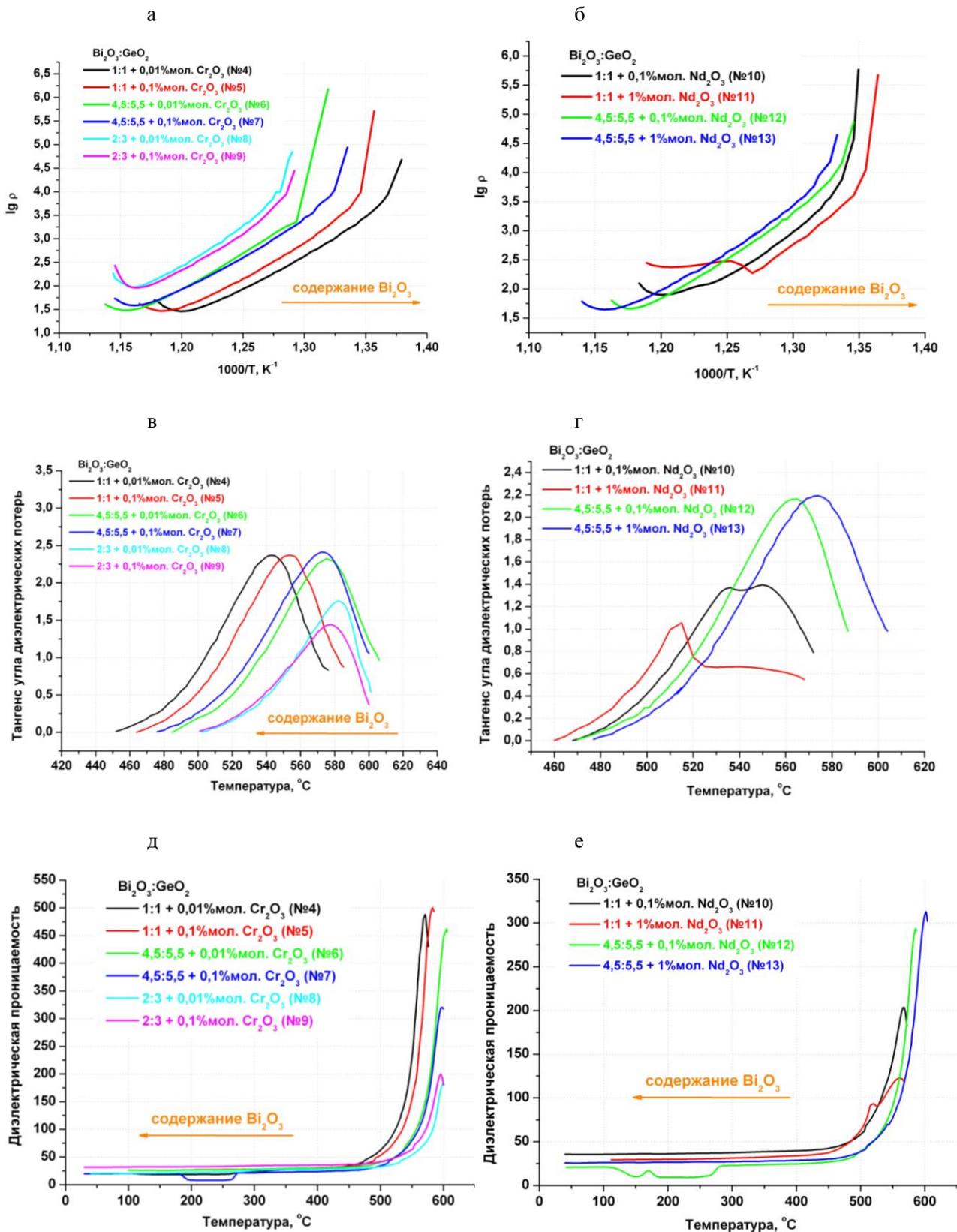


Рис.1. Зависимость логарифма удельного сопротивления (а, б), тангенса угла диэлектрических потерь (в, г) и диэлектрической проницаемости (д, е) от температуры для стекол с хромом (а, в, д) и неодимом (б, г, е)

Увеличение концентрации оксида висмута приводит к снижению удельного сопротивления для всех исследованных образцов. Известно, что в висмутгерманатных стеклах носителями заряда являются ионы кислорода [5]. Вероятно, в стеклах с большим количеством висмута содержится и большее количество ионов кислорода, что приводит к снижению сопротивления образцов. Рост концентрации неодима или хрома слабо изменяет значения диэлектрических характеристик.

По данным диэлектрических измерений определены характеристические температуры (табл.2). Уменьшение содержания оксида висмута в стекле приводит к увеличению температуры стеклования и температуры максимальной кристаллизации и для образцов с оксидом хрома, и для образцов с оксидом неодима. Отмечено, что для стекол с одинаковым «матричным» составом характер изменений в этих свойствах связан не только с концентрацией, но и с типом легирующей добавки. Так, в матрице 1:1 с ростом содержания

легирующего оксида для образцов с хромом характеристические температуры увеличиваются, когда как для образцов с неодимом – уменьшаются. Прямо противоположная зависимость наблюдается в легированных стеклах с матрицей 4,5:5,5.

**Таблица 2. Характеристические температуры синтезированных стекол**

№ образца из табл.1	Температура стеклования $T_g, ^\circ\text{C}, \pm 3$	Температура максимальной кристаллизации $T_x, ^\circ\text{C}, \pm 3$
4	571	561
5	583	572
6	605	595
7	598	588
10	568	560
11	560	560
12	585	577
13	602	591

*Колобкова Евгения Михайловна, студентка магистратуры факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

*Степанова Ирина Владимировна, ассистент кафедры химии и технологии кристаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

*Петрова Ольга Борисовна, к.х.н., доцент кафедры химии и технологии кристаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

#### Литература

1. A.B. Kaplun, A.B. Meshalkin. Stable and metastable phase equilibrium in system  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$  // J. Cryst. Growth. – 1996. Vol. 1-2. №167. — P.171-175.
2. Pengpat K., Holland D. Glass-ceramics containing ferroelectric bismuth germanate ( $\text{Bi}_2\text{GeO}_5$ ) // J. Eur. Ceram. Soc. - 2003. №23. — P. 1599-1607.
3. I. Ardelean, M. Peteanu, V. Simon, C. Bob, S. Filip. // J. Mater. sci. — 1998. Vol 3. № 33. — P. 357-362.
4. Ворончихина М.Е. Кристаллизация стекол в системах  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  и  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ : Автореф. дис. соиск. уч. степени канд. хим. наук. — Москва, 2010.—18 с.
5. B. Kusz, K. Trzebiatowski, R. J. Barczynski. Ionic conductivity of bismuth silicate and bismuth germanate glasses // Solid State Ionics. - 2003. Vol. 3-4. №159. — P. 293-299.

*Kolobkova Evgeniya Michailovna\*, Stepanova Irina Vladimirovna, Petrova Olga Borisovna*

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

\* e-mail: kolobkovaevg@gmail.com

## BISMUTH-GERMANIUM GLASSES DOPED WITH d- AND f-ELEMENTS

### Abstract

The glasses containing various bismuth oxide and germanium oxide ratio and doped with  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  or  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  were synthesized in this research. As shown, the dielectric properties and characteristic temperatures were mainly affected by bismuth oxide variation in comparison with dopants.

**Key words:** bismuth-germanium glass, chromium oxide, neodymium oxide, electric properties

УДК 546.824-31

А.В. Денисенко\*, Н.В. Пекарева, А.Н. Морозов, А.И. Михайличенко

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

125047, Москва, Миусская площадь, дом 9

\*e-mail: [andreydenisenko92@gmail.com](mailto:andreydenisenko92@gmail.com)

## ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ФТОРИД-ИОНОВ НА МОРФОЛОГИЮ ПЛЕНОК TiO<sub>2</sub>, ПОЛУЧАЕМЫХ АНОДИРОВАНИЕМ ТИТАНА В ВОДНОЭТИЛЕНГЛИКОЛЕВЫХ РАСТВОРАХ

Получены высокоупорядоченные пленки, состоящие из нанотрубок TiO<sub>2</sub>, методом анодирования титана в растворе на основе этиленгликоля, содержащем H<sub>2</sub>O (4 мас.% ) и NH<sub>4</sub>F (0,05-1,5 мас.%). Массивы нанотрубок TiO<sub>2</sub> обладают плотной гексагональной упаковкой и узким распределением по размерам. Внутренний диаметр нанотрубок составляет 115 нм, толщина стенки – около 20 нм, длина – от 12,47 до 28,50 мкм. С помощью растровой электронной микроскопии изучено влияние концентрации NH<sub>4</sub>F на процесс образования нанотрубок TiO<sub>2</sub>.

**Ключевые слова:** нанотрубки, диоксид титана, анодирование титана, пленки диоксида титана, фторид аммония.

Пленочные фотокатализаторы на основе диоксида титана являются весьма популярным объектом исследования. Особый интерес к данным системам обусловлен возможностью их применения в процессах фотокаталитической очистки воды и воздуха от токсичных органических примесей [1], в синтезе водорода с помощью фотолиза воды [2], а также в процессе получения углеводов из CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O, так называемом процессе «обратного горения» (reverse combustion) [3]. Значительный интерес вызывает использование в качестве фотокатализатора нанотрубчатых пленок (НТП) TiO<sub>2</sub>, получаемых анодированием металлического титана во фторидсодержащих растворах [4]. Геометрическими параметрами отдельных нанотрубок TiO<sub>2</sub>, из которых состоят пленки, можно управлять на наноуровне в узком диапазоне, варьируя условия их получения [5], что открывает возможность создания материала с управляемой фотокаталитической активностью. Образование нанотубулярной структуры диоксида титана происходит в результате химического взаимодействия фторид-ионов и TiO<sub>2</sub> в виде плотного слоя, сформированного в процессе электрохимического окисления титана. Поэтому концентрация фторид-ионов в растворе анодирования является одним из критических факторов, определяющих морфологию пленок TiO<sub>2</sub>. В связи с этим исследование влияния концентрации фторид-ионов в растворе анодирования на структурные особенности образующихся пленок TiO<sub>2</sub> с целью получения наноструктур с управляемыми свойствами и функциями является актуальным.

В настоящей работе представлены экспериментальные данные о морфологии пленок диоксида титана, полученных анодированием металлического титана в водноэтиленгликолевых растворах фтористого аммония.

Процесс получения пленок TiO<sub>2</sub> осуществляли анодированием титана в двухэлектродной ячейке в потенциостатическом режиме при 60 В и температуре 20°C. Исходным материалом для окисления служили пластинки металлического

титана марки ВТ – 1.00 размером 20×20×0,3 мм. Продолжительность анодирования составляла 3 часа. В качестве противоэлектрода использовали платиновую фольгу. Анодирование титана проводили в растворе на основе этиленгликоля, содержащем 4 мас. % воды и различное количество фтористого аммония (0,05 – 1,5 мас. %).

Морфологию образцов исследовали с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) в режиме детектирования вторичных электронов на микроскопе JSM-6510 LV («JEOL», Япония), установленного в центре коллективного пользования имени Д.И. Менделеева. Напряжение на ускоряющем электроде составляло 20 кВ. Максимальное увеличение при съемке микрофотографий достигало ×80000.

На рисунке 1 представлены микрофотографии РЭМ поверхности и скола НТП TiO<sub>2</sub>, иллюстрирующие зависимость морфологии полученных образцов от концентрации NH<sub>4</sub>F в растворе. Из микрофотографии поверхности образцов видно (рисунок 1), что образец, полученный в электролите с содержанием фтористого аммония 0,05 мас.%, не обладает упорядоченной нанотрубчатой структурой. Согласно данным РЭМ (рисунок 1а), структура данного образца является мезопористой. При увеличении концентрации фторид-ионов в растворе на поверхности титана происходит формирование пленок из отдельных нанотрубок TiO<sub>2</sub>. Формирование мезопористой пленки TiO<sub>2</sub> при содержании NH<sub>4</sub>F 0,05 мас.%, вероятно, обусловлено низким содержанием фторид-ионов в растворе. Скорее всего, вследствие низкой концентрации фторид-ионов не происходит растворение диоксида титана в пространстве между порами с дальнейшим формированием нанотрубок, в результате чего образуется мезопористая пленочная структура TiO<sub>2</sub>. Увеличение концентрации фторид-ионов в растворе приводит к интенсивному растворению плотной пленки TiO<sub>2</sub>, образованной в процессе электрохимического окисления металлической пластинки титана, что приводит к формированию отдельных нанотрубок TiO<sub>2</sub>.

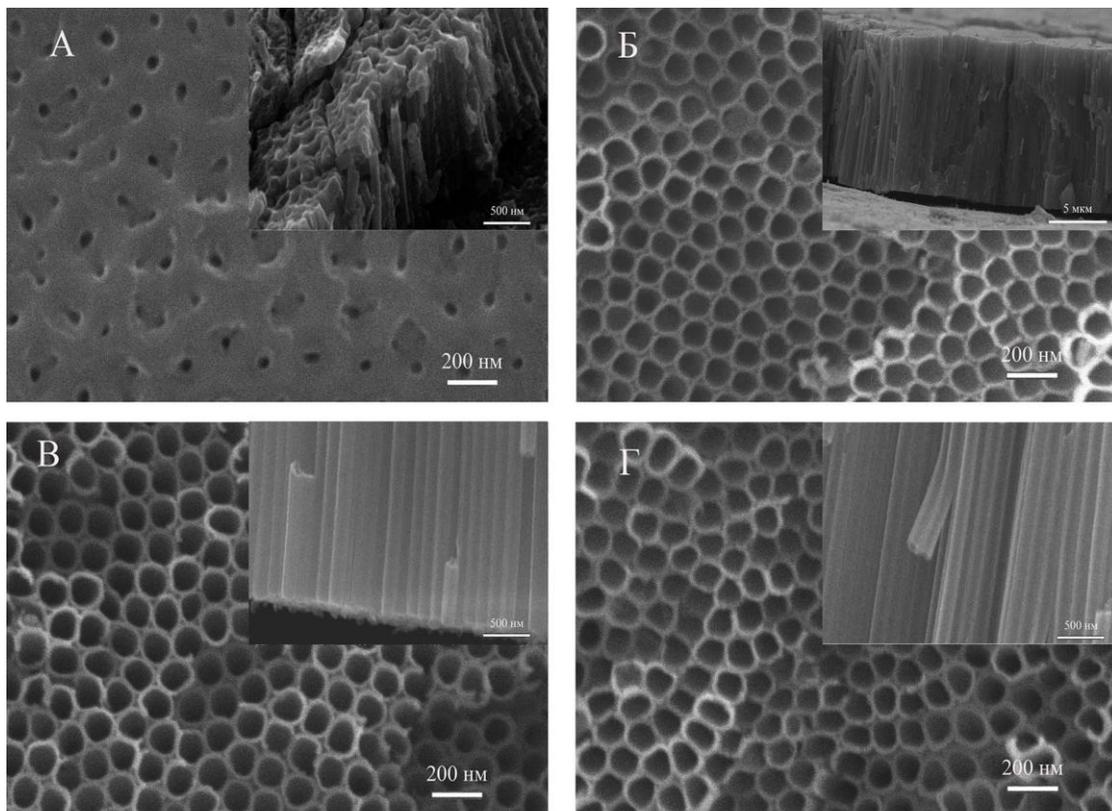


Рис. 1. Микрофотографии поверхности и скола образцов пленок  $\text{TiO}_2$ , полученных анодированием титана при 60 В и продолжительности синтеза 3 часа в этиленгликоле, содержащем 4 мас.%  $\text{H}_2\text{O}$  и различное количество  $\text{NH}_4\text{F}$ , (мас. %): (а) – 0,05, (б) – 0,5, (в) – 1 и (г) – 1,5

При тщательном анализе микрофотографии скола образца пленки (рисунок 1а), полученной в растворе с концентрацией  $\text{NH}_4\text{F}$  0,05 мас.%, можно выделить несколько трубчатых форм  $\text{TiO}_2$ . Таким образом, можно предположить, что более длительное воздействие фторид-ионов под действием электрического поля может привести к формированию нанотрубок  $\text{TiO}_2$  даже при низких концентрациях фторид-иона в растворе анодирования. Структура пленок, образующихся при концентрации  $\text{NH}_4\text{F}$  в интервале 0,25 – 0,75 мас.%, во всех случаях представляет собой упорядоченную матрицу из отдельных нанотрубок  $\text{TiO}_2$ . При этом нанотрубки располагаются строго перпендикулярно металлической основе и параллельно друг другу по всей толщине пленки, что соответствует высокой степени их упорядоченности. Кроме того, наблюдается гексагональная локальная самоорганизация нанотрубок, которые обладают весьма узким распределением по размерам. Согласно микрофотографиям скола образцов НТП  $\text{TiO}_2$  (рисунок 1б-г) внешняя поверхность стенки нанотрубок является абсолютно гладкой. Основываясь на наших предыдущих исследованиях [6], можно предположить, что основополагающим фактором в образовании ребристой структуры внешней поверхности стенок нанотрубок  $\text{TiO}_2$  является концентрация воды в этиленгликоле.

По микрофотографиям, полученных с помощью РЭМ, для пленок с нанотрубчатой структурой  $\text{TiO}_2$  были оценены длина и среднее значение

внутреннего диаметра нанотрубок. Результаты исследования представлены в таблице 1.

Таблица 1. Геометрические размеры нанотрубок  $\text{TiO}_2$ , синтезированных в растворе электролита с различным содержанием  $\text{NH}_4\text{F}$

Концентрация $\text{NH}_4\text{F}$ в растворе электролита, мас. %	Внутренний диаметр, нм	Длина нанотрубок, мкм
0,25	116	12,47
0,50	115	17,24
0,75	116	20,10
1,00	113	28,50
1,25	114	17,89
1,50	115	19,86

Из экспериментальных данных (таблица 1) видно, что варьирование концентрации  $\text{NH}_4\text{F}$  в растворе анодирования в диапазоне 0,25 – 1,5 мас. % не оказывает влияния на величину среднего значения внутреннего диаметра нанотрубок, который составляет 115 нм. Рост концентрации  $\text{NH}_4\text{F}$  в диапазоне 0,25 – 1 мас. % приводит к росту длины нанотрубок с 12,47 мкм до 28,50 мкм. Дальнейшее увеличение концентрации  $\text{NH}_4\text{F}$  в растворе до 1,5 мас.% приводит к уменьшению длины нанотрубок.

В настоящей работе с помощью метода РЭМ продемонстрировано, что содержание фторид-ионов в растворе анодирования является критическим фактором, определяющим морфологию получаемых

анодированием титана пленок  $\text{TiO}_2$ . Показано, что при низкой концентрации  $\text{NH}_4\text{F}$  (0,05 мас.% и менее) в растворе происходит формирование мезопористой структуры с диаметром пор до 30 нм. Увеличение содержания  $\text{NH}_4\text{F}$  в диапазоне 0,25 – 1,50 мас.% приводит к образованию высокоупорядоченных пленок из нанотрубок  $\text{TiO}_2$ . Характерной особенностью полученных нанотрубок является узкое распределение по размерам. Впервые установлено, что при анодировании титана в этиленгликоле, содержащем 4 мас.% воды, концентрация фторид-ионов не оказывает влияния на величину внутреннего диаметра нанотрубок, но существенно влияет на их длину. При этом в исследуемом диапазоне концентраций  $\text{NH}_4\text{F}$  (0,25 – 1,50 мас.%) длина нанотрубок имеет экстремальную зависимость от концентрации  $\text{NH}_4\text{F}$  с максимальным значением длины 28,5 мкм при содержании  $\text{NH}_4\text{F}$  в растворе 1 мас.% (таблица 1). Вероятно, что увеличение содержания  $\text{NH}_4\text{F}$  в растворе с 0,25 мас.% до 1 мас.% создает значительный градиент

концентрации фторид-ионов по толщине пленки, что под действием электрического поля способствует растворению плотной пленки  $\text{TiO}_2$  и, соответственно, приводит к увеличению длины нанотрубок от 12,47 мкм до 28,50 мкм. Однако по мере роста длины нанотрубок возникают значительные диффузионные ограничения по миграции фторид-ионов во внутреннем пространстве нанотрубок. Поэтому при дальнейшем увеличении концентрации  $\text{NH}_4\text{F}$  создается значительный избыток фторид-ионов на межфазовой границе пленка/раствор, что приводит к растворению открытых концов нанотрубок  $\text{TiO}_2$  и, как следствие, к снижению их длины (таблица 1).

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-33-00507 мол\_а по теме: «Разработка и получение композитного катализатора на основе нанотрубок диоксида титана для процессов фотокаталитической очистки воздушной и водной среды».

*Денисенко Андрей Викторович аспирант кафедры ТНВиЭП РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва*

*Пекарева Надежда Владимировна студентка 4 курса кафедры ТНВиЭП РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва*

*Морозов Александр Николаевич к.х.н., главный специалист ЦКП им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва*

*Михайличенко Анатолий Игнатьевич д.х.н., профессор кафедры ТНВиЭП РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва*

#### Литература

1. Е.Н.Савинов Фотокаталитические методы очистки воды и воздуха // Соросовский Образовательный Журнал, том 6, № 11, 2011. С. 52-56
2. Rong Hao, Baojiang Jiang, Mingxia Li, Ying Xie and Honggang Fu Fabrication of mixed-crystalline-phase spindle-like  $\text{TiO}_2$  for enhanced photocatalytic hydrogen production // Sci China Mater 2015, 58: 363–369
3. Wilaiwan Chanmanee, Mohammad Fakrul Islam, Brian H. Dennis, and Frederick M. MacDonnell Solar photothermochemical alkane reverse combustion // PNAS Early Edition, 2016
4. Морозов А.Н., Михайличенко А.И. Исследование влияния геометрических размеров нанотрубок  $\text{TiO}_2$  на их фотокаталитическую активность // Химическая промышленность сегодня. 2013. № 10. С. 3-9.
5. Михайличенко А.И., Морозов А.Н. Получение высокоупорядоченных нанотрубчатых пленок из диоксида титана // Перспективные материалы. 2013. № 5. С. 74-78
6. Денисенко А.В., Морозов А.Н., Михайличенко А.И. Получение покрытий из нанотрубок  $\text{TiO}_2$  методом анодирования титана в электролитах на основе этиленгликоля с различным содержанием воды // Успехи Химии и Химической Технологии, Том 29, 2015, № 3, С.71-73

*Denisenko Andrey Victorovich\*, Pekareva Nadezhda Vladimirovna, Morozov Alexander Nickolaevich, Michailichenko Anatoliy Ignatevich*

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

\*e-mail: [andreydenisenko92@gmail.com](mailto:andreydenisenko92@gmail.com)

## INFLUENCE OF THE CONCENTRATION OF FLUORIDE-IONS ON THE MORPHOLOGY OF $\text{TiO}_2$ FILMS OBTAINED USING ANODIZATION TITANIUM IN SOLUTIONS BASED ETHYLENE GLYCOL AND WATER

### Abstract

In present work highly ordered films consisting from  $\text{TiO}_2$  nanotubes were prepared using anodization titanium method in an electrolyte comprised of water (4 wt.%),  $\text{NH}_4\text{F}$  (0,05-1,5 wt.%), and ethylene glycol. The titania nanotube arrays possess hexagonal close-packed and narrow size distribution. The inner diameter of the nanotubes is 115 nm, wall thickness - about 20 nm, length - from 12.47 to 28.5  $\mu\text{m}$ . The influences of concentration  $\text{NH}_4\text{F}$  on the formation of  $\text{TiO}_2$  nanotubes were examined by scanning electron microscopy.

**Key words:** nanotubes, titanium dioxide, anodizing, titanium dioxide films, ammonium fluoride.

УДК 66.08:628.16

П. А. Афонин, Н. Е. Пудова

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

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

\* e-mail: AfoninPA@mail.ru

## ВЫБОР УСЛОВИЙ ОСАЖДЕНИЯ КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ ДЛЯ ОЦЕНКИ ЭФФЕКТИВНОСТИ АНТИСКАЛАНТОВ

Показано, что ранее разработанная методика осаждения карбоната кальция при её использовании для оценки эффективности антискалантов имеет ряд недостатков, в частности, высокое значение pH, не характерное для питьевой и промышленной воды. Рассмотрена возможность изменения условий образования осадка карбоната кальция путем варьирования концентрации примесного компонента, а также значения pH с выбором условий, приемлемых для оценки эффективности антискалантов, подавляющих данный процесс.

**Ключевые слова:** карбонат кальция; образование осадка; обратный осмос; антискаланты

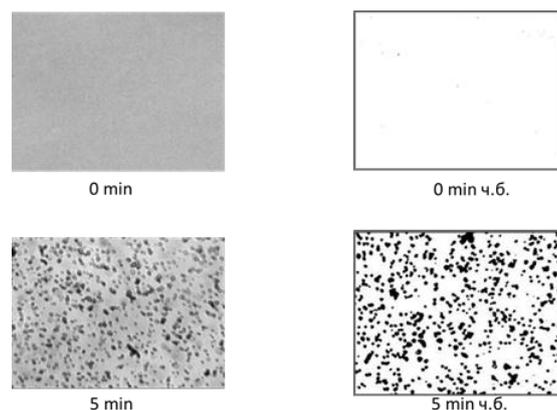
Карбонат кальция является наиболее распространенной примесью при обратноосмотической обработке воды и может выпадать в осадок даже при сравнительно небольших концентрациях в исходной воде [1,2]. Для предотвращения его осаждения используются антискаланты или ингибиторы осадкообразования [3]. Для оценки их эффективности нами разработана методика, суть которой состоит в создании условий, способствующих образованию осадков малорастворимых соединений. Для этого получают пересыщенные по соответствующим соединениям растворы, и оценивается возможность подавления осаждения использованием антискалантов и варьированием их концентраций с микроскопическим контролем процесса [4,5]. Методика оказалась весьма эффективной для многих малорастворимых соединений, но для  $\text{CaCO}_3$  возникли определённые сложности, вызванные особенностями влияния на процесс карбонатного равновесия [2,3]. Выбранные [4,5] условия осаждения карбоната кальция, указанные в таблице 1, отличаются высоким значением pH, не характерным для питьевой и промышленной воды [2,3]. Поэтому нахождение иных, более приемлемых условий образования осадка  $\text{CaCO}_3$  явилось целью нашей работы.

**Таблица 1. Ранее выбранные условия образования осадка карбоната кальция [4,5]**

№	Параметры	
1	Метод исследования	микроскопический
2	Исходные реагенты	$\text{Na}_2\text{CO}_3$ (Ч.), $\text{CaCl}_2$ (ЧДА.)
3	Состав осадка	$\text{CaCO}_3$ ( $c=3,3$ ммоль/л)
4	pH	10,3
5	Время съёмки	10 минут
6	Перемешивание	30 секунд лопастной мешалкой при 300 об/мин

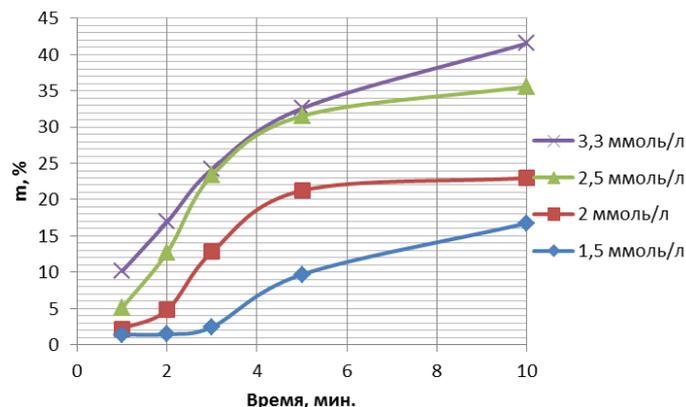
Первоначально проведенные исследования были направлены на изучение осаждения  $\text{CaCO}_3$  при меньших концентрациях данного компонента. Выбранный нами метод исследования позволяет делать фотографии полученного осадка через

различные промежутки времени после начала эксперимента [4-5] (рис.1). Фотографии полученного осадка мы переводили в черно-белую палитру и с помощью программы Apfill ink определяли % заполнения фотографии цветом. Именно этот показатель выбран как параметр, характеризующий количество образовавшегося осадка.



**Рис. 1. Фотографии осадка карбоната кальция через различные промежутки времени**

Зависимость показателя  $m$  от времени для различных концентраций  $\text{CaCO}_3$  указана на рис. 2.



**Рис. 2. Зависимость количества осадка карбоната кальция при различных концентрациях**

Как следует из представленной зависимости, уменьшение концентрации исследуемого компонента с 3,3 до 1,5 ммоль/л также позволяет четко фиксировать процесс образования осадка, что является важным

фактором для исследования эффективности антискалантов по подавлению протекания данного процесса.

Другим немаловажным фактором, влияющим на количество осадка карбоната кальция, является значение pH. В наших исследованиях снижение значения pH достигалось использованием в качестве исходного реагента бикарбоната натрия с добавлением гидроксида натрия и дальнейшим смешением с раствором хлорида кальция.

Путем варьирования количества добавляемой щелочи нам удалось установить зависимость количества осадка от времени, которая приведена на рисунке 3.

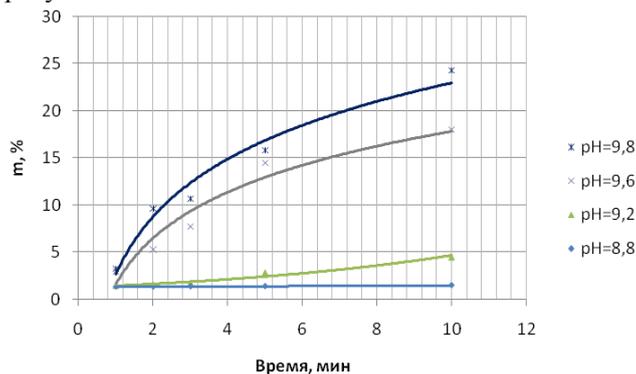


Рис. 3. Зависимость количества осадка карбоната кальция концентрацией 3,3 ммоль/л от времени при разных значениях pH

Из данной зависимости следует, что при исследуемой нами концентрации  $\text{CaCO}_3$  значение pH

удаётся снизить лишь до 9,4. Другие исследования по снижению значения pH при более низких концентрациях компонентов показали, что уменьшение данного параметра даже на 0,2 приводит к резкому снижению количества осадка, что в нашем случае является отрицательным фактором для дальнейших исследований эффективности антискалантов. Поэтому нами были выбраны условия проведения эксперимента, представленные в таблице 2.

Таблица 2. Новые условия образования осадка карбоната кальция

№	Параметры	
1	Метод исследования	микроскопический
2	Исходные реагенты	$\text{NaHCO}_3$ (Ч), $\text{CaCl}_2$ (ЧДА.)
3	Состав осадка	$\text{CaCO}_3$ (с=2ммоль/л)
4	pH	9,8
5	Время съёмки	10 минут
6	Перемешивание	30 секунд лопастной мешалкой при 300 об/мин

Выводы:

1. Проведены эксперименты по изучению выпадения осадка карбоната кальция при различных концентрациях и значении pH. Показано, что даже небольшое снижение pH ведет в резкому снижению количества осадка.
2. Выбраны новые условия проведения осаждения  $\text{CaCO}_3$  для оценки эффективности антискалантов.

*Афонин Петр Александрович, студент 4 курса кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

*Пудова Наталья Евгеньевна, аспирантка кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

#### Литература

1. О.В. Силос, Е.Н. Фарносова, Г.Г. Каграманов. Мембранная технология очистки воды. Том XXV. 2011 №(11),
2. Пантелеев А. А., Рябчиков Б.Е., Хоружий О.В.. Технологии мембранного разделения в промышленной водоподготовке.- М.: ДеЛи плюс, 2012-429с
3. Десятков А.В., Баранов А.Е., Баранов Е.А., Какуркин Н.П., Казанцева Н.Н., Асеев А.В.. Опыт использования мембранных технологий для очистки и опреснения воды. Под ред. акад. А.С. Коротеева.- М.:Химия, 2008 - 240 с.
4. Жога А.В., Пудова Н.Е., Какуркин Н.П. Разработка методики оценки эффективности антискалантов // Успехи в химии и химической технологии, сб. науч. тр. Том XXVII, №7 (147) – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2013. – с.129 – 132.
5. Жога А.В., Багаутдинова З.Р., Пудова Н.Е. Совершенствование микроскопической методики определения оптимального типа и дозы антискаланта для предотвращения образования осадка на обратноосмотических мембранах, Успехи в химии и химической технологии.

*Aphonin Petr Alexandrovich, Pudova Nataliya Evgenievna*

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

\* e-mail: AfoninPA@mail.ru

#### THE CHOICE OF PRECIPITATED CALCIUM CARBONATE TO EVALUATE THE EFFECTIVENESS ANTISCALANT

Abstract. It is shown that the previously developed technique of precipitation of calcium carbonate when its use for assessing the effectiveness of antiscalant has several disadvantages, in particular, high pH is not typical for drinking and industrial water. The possibility of changes in calcium carbonate precipitation conditions by varying the concentration of the impurity component, as well as the pH value with a choice of conditions suitable for assessing the effectiveness of antiscalant, suppress this process.

**Key words:** calcium carbonate; sedimentation; reverse osmosis; antiscalants

УДК 66.08:628.16

Е. А. Бывальцев, Н. Е. Пудова

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

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

\* e-mail: ByvaltsevEA@mail.ru

**ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ АНТИСКАЛАНТОВ НА ОСАЖДЕНИЕ СУЛЬФАТА БАРИЯ**

Выполнена оценка влияния вида и дозы антискаланта на процесс образования осадка сульфата бария из пересыщенных растворов. Найдено, что большинство антискалантов эффективно подавляют осаждение указанного примесного компонента. Проведены дополнительные исследования по выбору наиболее эффективного антискаланта. Показано, что ингибитор осадкообразования Энергософт является наиболее подходящим в данном процессе.

**Ключевые слова:** сульфат бария; образование осадка; водоподготовка; обратный осмос; антискаланты.

Одной из примесей, обладающих малой растворимостью и способной отлагаться на поверхности обратноосмотических мембран является сульфат бария ( $IP_{BaSO_4} = 1,1 \cdot 10^{-10}$  моль<sup>2</sup>/л<sup>2</sup>)[1]. Для предотвращения образования осадков малорастворимых соединений используются антискаланты или ингибиторы осадкообразования[2]. Для выбора наиболее эффективного антискаланта и контроля процесса осадкообразования сульфата бария нами была использована ранее разработанная методика оценки эффективности антискалантов [3-4]. Ее суть состоит в создании условий, способствующих образованию осадков малорастворимых соединений. Для этого создаются пересыщенные по соответствующим соединениям растворы, и оценивается возможность подавления осаждения с использованием антискалантов и варьированием их концентраций. При выборе условий осаждения  $BaSO_4$  готовились его растворы с различными степенями пересыщения путем одновременного сливания в стехиометрическом соотношении сульфата калия и хлорида бария и перемешиванием раствора в течение 30 секунд с помощью двухлопастной мешалки при 300 об/мин. Фотографии полученного осадка переводили в черно-белую палитру и с помощью программы Arfillink определяли % заполнения фотографии цветом. Данный показатель (m, %) был выбран как параметр, характеризующий количество образовавшегося осадка. На рисунке 1 представлена зависимость показателя m, % от концентрации раствора сульфата бария.

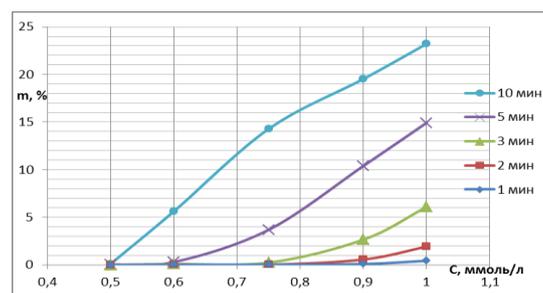


Рис. 1. Зависимость количества осадка от концентрации раствора  $BaSO_4$  от времени

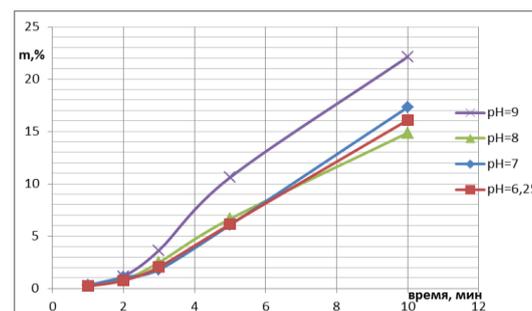


Рис. 2. Зависимость количества осадка сульфата бария от времени при различных значениях pH.

Проведенные опыты по осаждению сульфата бария при различных значениях pH, показали, что в интервале pH 6-8 данный параметр незначительно влияет на количество осадка (рис.2).

В результате проведенных экспериментов были выбраны условия получения осадка и контроля процесса микроскопическим методом, представленные в таблице 1.

Дальнейшим этапом работы явилось изучение влияния доступных для нас антискалантов, характеристика которых представлена в таблице 2, на осаждение сульфата бария.

Таблица 1. Выбранные условия контроля процесса осадкообразования.

№	Параметр	Значение параметра	№	Параметр	Значение параметра
1	Состав осадка	$BaSO_4$	4	Степень увеличения микроскопа	220
2	Концентрация	0,375 ммоль/л	5	Предварительное перемешивание	30 сек
3	pH	6,25	6	Время съёмки	10 мин

Таблица 2. Состав и основные характеристики использованных антискалантов.

Марка	Состав	Плотность, при 20 °С, г/мл	рН	
			Исходного раствора	Рабочего раствора
АКВА-ИС-1/2	Водный раствор натриевых солей нитрилотриметилфосфоновой (НТФ) кислоты с добавлением синергетической смеси сополимеров поликарбоксилатов	1,19	5,5	6,0
АКВА-ИС-3	Водный раствор (25%) гептанатриевой соли, органические производные фосфоновой кислоты	1,30	9,8-10,2	8,5
Genesys LF	органические производные фосфоновой кислоты	1,32-1,34	9,8-10,2	8,5
АКВА-ИС-1/3 (н)	Водный раствор нитрилотриметилфосфоновой кислоты с добавлением сополимеров – поликарбоксилатов в качестве дисперсантов, а также биоцида	1,15-1,25	2,0-3,0	6,1
АКВАРЕЗАЛТ 1030	смесь фосфоната - РВТСА и частично гидролизованного малеинового ангидрида	1,33	- 0,02	5,8
Энергософт	фосфорорганические в-ва (не менее 57,1%), минеральные в-ва (1,3%), железо (масс. 0,004%), карбоксилсодержащие органические в-ва (2,2%)	1,45	0	6,5

Данные исследования проводились при концентрации, наиболее часто используемой при обратноосмотической очистке воды - 4 мг/л (рис. 3).

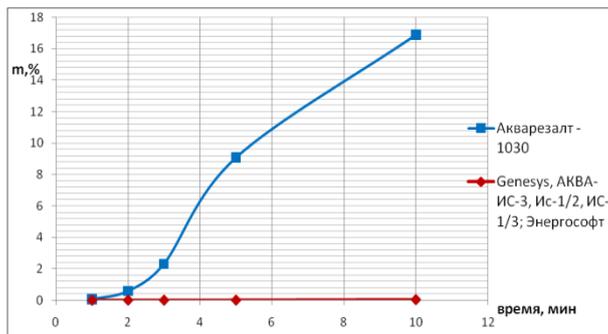


Рис.3. Зависимость количества осадка сульфата бария от времени при концентрации антискалантов 4 мг/л

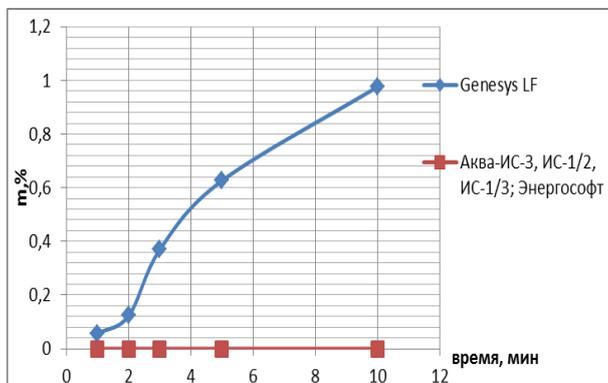


Рис.4. Зависимость количества осадка сульфата бария от времени при концентрации антискалантов 2 мг/л

Как следует из представленных зависимостей, все изученные ингибиторы, за исключением антискаланта Акварезалт 1030, при их концентрации 4 мг/л полностью предотвращают осаждение сульфата бария.

Для определения наиболее эффективного из изученных ингибиторов проводились аналогичные опыты при меньшей концентрации антискалантов - 2 мг/л (рис.4).

Однако и в этом случае ряд антискалантов показал возможность полного подавления образования осадка сульфата бария в выбранных условиях. При дальнейшем снижении концентрации антискалантов до 1 мг/л наибольшую эффективность по подавлению образования осадка сульфата бария в выбранных условиях показал ингибитор солеотложения «Энергософт» (рис.5).

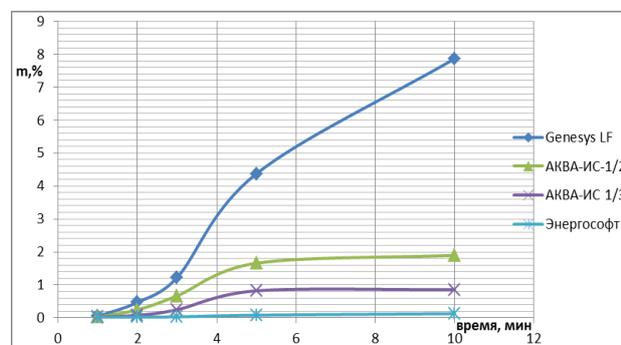


Рис.5. Зависимость количества осадка сульфата бария от времени при концентрации антискалантов 1 мг/л

**Выводы:**

1. Выбраны условия получения осадка сульфата бария и предложена методика, позволяющая фиксировать его образование микроскопическим методом.
2. Изучена эффективность некоторых антискалантов по подавлению образования осадка сульфата бария.

Показано, что при концентрации 4 мг/л антискаланты фирмы «АКВА-КЕМИКАЛ» (Аква-ИС-1/3, Аква-ИС-1/2 и Аква-ИС-3), GenesysLF и «Энергософт» полностью предотвращают осаждение сульфата бария из пересыщенного раствора. При минимальной концентрации исследуемых антискалантов наиболее эффективным оказался препарат «Энергософт».

*Бывальцев Евгений Александрович, студент 4 курса факультета Технологий неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

*Пудова Наталья Евгеньевна, аспирантка факультета Технологий неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

**Литература**

1. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии: Справ. Изд. – 6е изд., перераб. И доп. – М.: Химия, 1989. – 448с.
2. Пантелеев А. А., Рябчиков Б.Е., О.В. Хоружий. Технологии мембранного разделения в промышленной водоподготовке.- М.: ДеЛи плюс, 2012 – 429с.
3. Жога А.В., Пудова Н.Е., Какуркин Н.П. Разработка методики оценки эффективности антискалантов // Успехи в химии и химической технологии, сб. науч. тр. Том XXVII, №7 (147) – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2013. – с.129 – 132.
4. Жога А.В., Багаутдинова З.Р., Пудова Н.Е. Совершенствование микроскопической методики определения оптимального типа и дозы антискаланта для предотвращения образования осадка на обратноосмотических мембранах, Успехи в химии и химической технологии.

*Byvaltsev Evgeniy Alexandrovich, Pudova Nataliya Evgenievna*

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

\* e-mail:ByvaltsevEA@mail.ru

**STUDY OF THE INFLUENCE ON PRECIPITATION ANTISKALANTBARIUM SULFATE**

**Abstract**

The estimation of the influence of the type and dose of antiscalant in the process of formation of barium sulfate precipitate from supersaturated solutions was investigated. We found that most of antiscalant effectively suppress deposition of said impurity component. Carried out additional research on the most effective antiscalant. It is shown that precipitation inhibitor Energosoft is most appropriate in the process.

**Key words:** barium sulfate; water treatment; precipitation; reverse osmosis; antiscalants.

УДК 543.068.52:546.264.41

Кекин П.А., Горбачева Д.Н., Почиталкина И.А.\*

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

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

\* e-mail: pochitalkina@list.ru

## ОЦЕНКА РАЗМЕРА ЧАСТИЦ ОБРАЗУЮЩЕЙСЯ ФАЗЫ В ПРОЦЕССЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СОЛЕЙ КАЛЬЦИЯ

Представленная работа посвящена методологическому подходу к экспериментальному изучению кинетики процессов кристаллизации по твердой фазе. Сущность методологии заключается в оценке двумя независимыми инструментальными методами размеров образующихся частиц в диапазоне 0.8 нм - 0.1 мкм. Полученные зависимости размера частиц от времени позволяют определить кинетические параметры и энергетические характеристики отдельных стадий процесса кристаллизации. Точность метода оценена путем сопоставления результатов определения размеров частиц методами динамического светорассеяния и оптической микроскопии на примере пересыщенных водных растворов карбоната кальция.

**Ключевые слова:** кристаллизация, размер частиц, лазерный анализатор, микроскопический метод анализа.

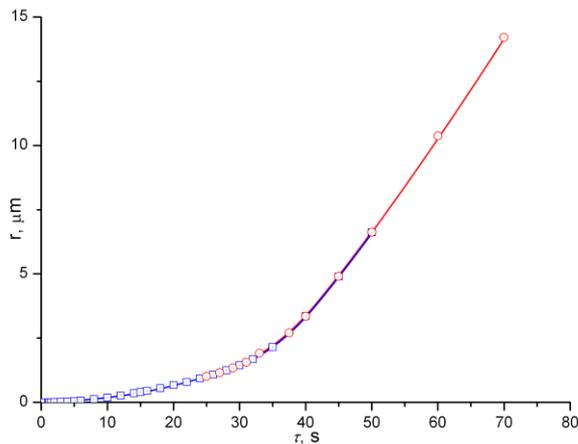
Большинство работ, посвященных исследованию процесса кристаллизации карбонатов кальция, магния и других солей ограниченной растворимости, например,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{Ca}(\text{HPO}_4)_2$ , из растворов, выполнялось преимущественно анализом жидкой фазы комплексометрическим [1-3], ионометрическим [4-5], кондуктометрическим [6] методами или их комбинированием [7-12]. Попытки исследования кинетики кристаллизации по твердой фазе нефелометрическим методом приводили к большим погрешностям (до 100%) [7], а ошибка определения порога спонтанного снятия пересыщения фотометрическим методом составляла порядка 30%. На наш взгляд, методологически более интересно судить о процессе кристаллизации путем оценки величины размеров частиц образующейся твердой фазы. Использование лазерного анализатора и оптического микроскопа для этой цели позволяет получать более точные данные (в пределах 10%) [9].

В качестве объекта исследования выбран карбонат кальция, т.к. он как он является одним из весьма распространенных, но при этом сложных объектов ввиду его полиморфизма, причиной которого являются условия формирования структуры зародыша. Образование карбоната кальция представляет собой многостадийный процесс, на ранней стадии которого возможно образование геля с последующим осаждением различных полиморфных модификаций карбоната кальция и метастабильного гидрата. Кинетические параметры процесса зависят от многих факторов: способа проведения смешения, степени пересыщения, pH, наличия примесей, воздействия полей различной природы и т.д. Карбонат кальция

получали путем смешения стехиометрических количеств водных растворов  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  при постоянстве ионной силы раствора. Варьируемые параметры: температура ( $t = 25; 35; 45^\circ\text{C}$ ) и степень пересыщения раствора ( $X = 2-6$ ) относительно  $c^*_{\text{лит}}(\text{CaCO}_3) = 5.6 \cdot 10^{-4}$  моль/л при  $25^\circ\text{C}$  [4, 5, 9, 10]. В исследуемом диапазоне пересыщение снимается достаточно медленно.

Процесс кристаллизации исследовали в изотермических условиях, поддерживаемых термостатом LT 300 (ЛИОР, РФ) с точностью  $\pm 0.05^\circ\text{C}$ , аналитическая часть обеспечивалась с помощью лазерного анализатора частиц Nanotrac ULTRA и оптического микроскопа МИН-8. Опыты проводились в цилиндрической кювете объемом 100 мл. Сложность изучаемой системы заключается в медленном наступлении равновесия в системе Г-Ж:  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$ . С целью минимизации поглощения углекислого газа из воздуха в реакторе над зеркалом раствора поддерживалось минимальное пространство. Коэффициент заполнения кюветы

По усредненным экспериментальным данным трех параллельных опытов каждого из выбранных методов, строили кинетическую зависимость  $g(\tau) = f(\tau)$  (рис. 1), область, на которой красным и синим цветом показан диапазон (1.0-6.5 мкм) определения размера частиц и методом светорассеяния, и методом оптической микроскопии. Совпадение точек в указанной области свидетельствует о том, что оба метода дают на границах диапазонов сопоставимые результаты и, следовательно, методы пригодны для комбинирования.



**Рис. 1. Изменение размера частиц карбоната кальция в процессе кристаллизации из водных растворов: синий цвет – данные, полученные с помощью лазерного анализатора частиц, красный цвет – данные, полученные с помощью оптического микроскопа.**

Предложенный подход, заключающийся в комбинировании двух независимых инструментальных методов, представляет интерес для оценки влияния различных физико-химических факторов на процесс кристаллизации, поиска путей его регулирования, повышения эффективности реагентной водоподготовки, в мембранных модулях, а также теплоэнергетике.

### Литература

- Nielsen A.E., Toft J.M. Electrolyte crystal growth kinetics // J. Cryst. Growth. 1984. V. 64. P. 289.
- Denis Gebauer, Antje Volkel, Helmut Colfen. Stable Prenucleation Calcium Carbonate Clusters. // Science. 2008. V. 322. P. 1819.
- Хорошилов. А.В., Семенова И.В., Симонова С.В. Закономерности образования кальцита при щелочной обработке воды. // Энергосбережение и водоподготовка. 2004. № 3 (30). С. 20.
- Почиталкина И.А., Кекин П.А., Петропавловский И.А. Определение растворимости и спонтанного снятия пересыщения в водных растворах карбоната кальция. Вода, химия и экология № 2. 2015. с. 72-76.
- Почиталкина И.А., Морозов А.Н. Исследование растворимости сульфата кальция в системе  $\text{CaCl}_2\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  ионометрическим методом. Успехи в химии и хим. технологии: сб. науч. тр. РХТУ. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2011. Т. XXV, №8, 2011.-с. 69-72.
- Gunn D.J., Murthy M.S. Kinetics and mechanisms of precipitations // Chem. Eng. Sci. 1972. V. 27. № 6. P. 1293.
- Мясников С.К., Чипрякова А.П., Кулов Н.Н. Кинетика, энергетические характеристики и интенсификация кристаллизационных процессов при химическом осаждении ионов жесткости. // Теоретические основы химической технологии. 2013. - Т. 47, № 5. С. 483.
- Чипрякова А.П., Мясников С.К., Кулов Н.Н. Интенсификация реагентного осаждения ионов магния, меди и никеля при очистке воды. // Инновационные химические технологии и биотехнологии материалов и продуктов. // II Международная конференция Российского химического общества им. Д.И. Менделеева : тезисы докладов. - М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева 2010. С. 85-87.
- Кекин П.А., Почиталкина И.А., Петропавловский И.А. Изучение свойств твердой фазы в процессе кристаллизации карбоната кальция. // Успехи в химии и химической технологии. 2014. Т. 28. № 5 (154). С. 111.

## FORMED PHASE PARTICLES SIZE ESTIMATION DURING CALCIUM SALT CRYSTALLIZATION

The methodological approach to the experimental study of the crystallization kinetics for the solid phase was devoted of the work. The essence of the methodology is to evaluate two independent instrumental methods produced particle sizes in the range of 0.8 nm - 0.1 mm. The resulting particle size depending on time allows determining the kinetic parameters and the individual stages crystallization process energy characteristics. Accuracy of the method is estimated by comparing the results of determination of particle size by dynamic light scattering and light microscopy for example supersaturated aqueous solution of calcium carbonate.

УДК 661.152.3'12'2

И.А. Филенко, И.А. Почиталкина\*, И.А. Петропавловский

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

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

\* e-mail: pochitalkina@list.ru

**ПОЛУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ УДОБРЕНИЙ ИЗ БЕДНОГО ФОСФАТНОГО СЫРЬЯ**

В целях поиска путей переработки полпинского фосфорита на комплексные удобрения изучены свойства минерального сырья и исследованы основные стадии процесса: кислотное разложение, фильтрация, аммонизация, введение солей калия. Выбраны условия повышения эффективности рассматриваемых стадий и способы повышения концентрации питательных веществ в готовых продуктах. Проведен химический и физико-химический анализ полученных образцов удобрений. Показана возможность производства NPK-удобрений стандартных марок с характеристиками, соответствующими ГОСТ.

**Ключевые слова:** фосфатное сырьё; кислотное разложение; реологические свойства; аммонизация.

Промышленная переработка фосфатного сырья, главным образом фосфоритов, с низким содержанием  $P_2O_5$  представляет собой перспективную задачу на фоне неуклонного истощения кондиционных фосфатных месторождений. Проблема процесса переработки фосфоритов заключается в значительном содержании сопутствующих примесей, которые представлены, в основном, карбонатами, полуторными оксидами и нерастворимым остатком. Карбонаты обуславливают вспенивание в ходе кислотного вскрытия [1], глинистые примеси и полуторные оксиды ухудшают фильтруемость суспензий [2], а последние к тому же снижают качество продукта за счет процессов ретроградации фосфора [3], наличие нерастворимых примесей увеличивает долю балласта в готовом продукте. На кафедре ТНВ и ЭП РХТУ им. Менделеева проводятся систематические исследования, направленные на изучение свойств бедных фосфоритов и разработку технологии получения из них сложных и комплексных удобрений.

В качестве объекта исследования выбрана фосфоритная мука полпинского месторождения (ФМ), имеющая химический состав (масс. %):  $P_2O_5$  – 15,3; CaO – 27,4; MgO – 0,2;  $Fe_2O_3$  – 2,9;  $Al_2O_3$  – 1,3;  $CO_2$  – 5,0;  $SiO_2$  – 28,4; н.о. – 37,9 [4]. В процессе поиска путей переработки ФМ изучены свойства минерального сырья и выбраны условия повышения эффективности отдельных стадий процесса. Высокое содержание карбонатов обеспечивает фосфориту высокое пенообразование, снижения которого можно добиться за счет дискретной подачи разлагающего агента [1], высокая реакционная способность сырья дает возможность проведения процесса при температуре окружающей среды и

реализовать энергосберегающую технологию, а сравнительно низкое содержание полуторных оксидов – приемлемые реологические характеристики.

В качестве перспективных технологий переработки фосфоритов рассмотрены два варианта получения низко- и высококонцентрированных удобрений. Первый предполагает три стадии процесса и заключается в кислотном разложении фосфорита, аммонизации суспензии и введении хлорида калия ( $\Sigma NPK=27,4\%$ ). Второй вариант имеет дополнительную стадию - фильтрацию суспензии (после кислотного разложения фосфорита), что позволяет получать продукт с более высоким содержанием питательных компонентов, при комбинировании азотной (соляной) и фосфорной кислот на стадии разложения фосфорита суммарное содержание питательных веществ достигает 50%.

Предложенные варианты позволяют получать четыре марки удобрений. Продуктом азотнокислотной переработки (первого варианта) является удобрение с содержанием N:P:K=9,4:8,6:9,4, при азотнофосфорнокислотной переработке – обогащенное, с содержанием N:P:K=10,9:22:10,9. Продуктами второго варианта при азотно- и азотнофосфорнокислотной переработке – сложные NPK удобрения 16,9:9,0:16,9 и 16,2:17:16,2 соответственно.

Добавка сульфата калия на стадии разложения снижает вязкость пульпы и улучшает ее фильтруемость за счет связывания части кальция в дигидрат сульфата кальция  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  [5]. На рис. 1 показана зависимость вязкости пульпы от скорости сдвига для кислых пульп до и после введения добавки.

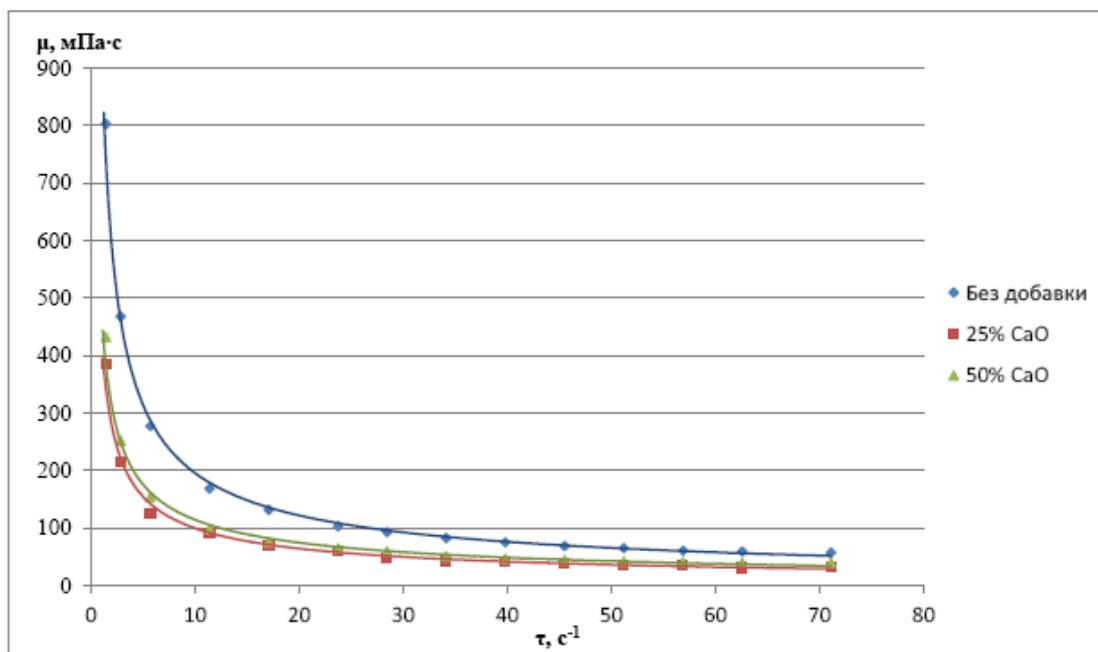
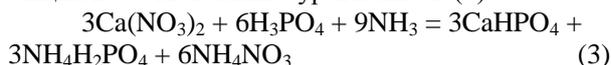


Рис. 1. Зависимость вязкости пульпы,  $\mu$ , мПа·с от скорости сдвига,  $\gamma$ ,  $\text{с}^{-1}$ , для кислых пульп до и после введения добавки.

Добавки вводились в количестве, равном 25 и 50% от стехиометрического количества CaO. Положительный эффект достигается уже при введении 25%. Получающийся в результате реакции нитрат калия переходит в фильтрат и практически не теряется с осадком.

На стадии аммонизации пульпа нейтрализуется газообразным аммиаком или же раствором аммиака. В ходе аммонизации происходит разогревание и загустевание пульпы. Получены зависимости вязкости пульпы от содержания в ней фосфорной кислоты и общего влагосодержания. Экспериментально определено влагосодержание, при котором вязкость пульп не превышает технологического регламента предельного допустимого значения, составляющего 1000 мПа·с при скорости сдвига  $10 \text{ с}^{-1}$  [6]. Так, для нефильтрованного обогащенного удобрения минимальное влагосодержание пульпы, при котором последняя сохраняет достаточную текучесть, составляет 41% масс.

ФМПМ содержит избыточное по отношению к  $\text{P}_2\text{O}_5$  количество CaO. Предлагается дополнительное обогащение продукта конверсией избытка нитрата кальция в соответствии с уравнением (3):

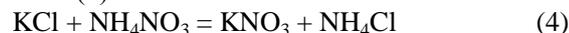


Получаемое таким способом удобрение дополнительно обогащено фосфором и азотом и не содержит балластного нитрата кальция.

Заключительными стадиями являются добавка дополнительных питательных компонентов, гранулирование и сушка продукта.

В качестве питательного компонента вводился порошкообразный хлорид калия, добавляемый в

количестве, необходимом для выравнивания баланса  $\text{K}_2\text{O}:\text{N} = 1:1$ . Добавка хлорида калия положительно влияет на реологические характеристики пульпы, приводя к снижению ее вязкости. При этом протекают обменные процессы в соответствии с уравнением (4):



Это подтверждается данными рентгенофазового анализа полученных удобрений.

Полученные удобрения гранулировались в барабанном грануляторе-сушилке при  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  в присутствии ретура. Продукт сушили при  $t=70-75 \text{ }^\circ\text{C}$ . Гранулы готового продукта имеют достаточную статическую прочность [7], составляющую 4,0 МПа для фильтрованного и 3,2 МПа для нефильтрованного удобрений, негигроскопичны и практически не слеживаются.

Был проведен химический и рентгенофазовый анализ NPK-удобрений. Согласно данным РФА-анализа, в готовых продуктах в качестве основных фаз присутствуют  $\text{CaHPO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{KNO}_3$ . Согласно данным химического анализа, готовые NPK-удобрения содержат  $\text{N}_{(\text{общ})}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_{5(\text{общ})}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  в пределах от 9,3:8,8:9,4% до 16,2:16,9:16,2% в зависимости от метода получения продукта. В продукте 9,3:8,8:9,4 доля  $\text{P}_2\text{O}_{5(\text{вод})}$  составила 69,7%, доля  $\text{P}_2\text{O}_{5(\text{усв})}$  – 85,6%. В продукте 16,2:16,9:16,2 доля  $\text{P}_2\text{O}_{5(\text{вод})}$  составила 56,9%, доля  $\text{P}_2\text{O}_{5(\text{усв})}$  – 99,0%. Таким образом, показана возможность получения широкой линейки удобрений, от неквалифицированных до концентрированных, с регулируемым содержанием питательных компонентов.

*Почиталкина Ирина Александровна* к.т.н., доцент кафедры ТНВ и ВМ РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

*Филенко Игорь Анатольевич*, аспирант кафедры ТНВ и ВМ РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

*Петропавловский Игорь Александрович* д.т.н., профессор кафедры ТНВ и ВМ РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

### Литература

1. Почиталкина И.А., Петропавловский И.А., Филенко И.А. Разложение высокореактивного фосфатного сырья в условиях дискретной подачи кислоты // Химическая технология. – 2015. – Т.16, №3. – с. 136-138.
2. Классен П.В., Суцев В.С., Кладос Д.К., Миронов В.Е. и др. Изучение возможности использования отечественных фосфоритов (на примере егорьевских) для получения ЭФК и фосфорсодержащих удобрений. Хим. пром-сть сегодня. 2010, №2, с. 24-31.
3. Технология фосфорных и комплексных удобрений / Под ред. С.Д. Эвенчика и А.А. Бродского. – М.: Химия, 1987. – 464 с.
4. Петропавловский И.А., Почиталкина И.А., Киселев В.Г., Кондаков Д.Ф., Свешникова Л.Б. Оценка возможности обогащения и химической переработки некондиционного фосфатного сырья на основе исследования химического и минералогического состава // Химическая промышленность сегодня. 2012, №4, с. 5-8.
5. Филенко И.А., Почиталкина И. А., Петропавловский И.А. Исследование свойств реакционных фосфатных пульп // Успехи в химии и химической технологии. ТОМ ХХІХ. 2015. № 3. – с. 117-119.
6. Малявин А.С., Казак В.Г., Бризицкая Н.М. Реологические свойства аммонизированных пульп, полученных с использованием низкосортного фосфатного сырья (Вятско-камск.). // Химическая технология. Т. 8. № 1. 2007. С. 23-24
7. ГОСТ 21560.2-82 вместо ГОСТ 21560.2-76. Удобрения минеральные. Метод определения статической прочности гранул.

*Filenko Igor Anatolievich, Pochitalkina Irina Aleksandrovna\**, *Petropavlovskiy Igor Alexandrovich*

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

\* e-mail: pochitalkina@list.ru

### THE OBTAINING OF COMPLEX FERTILIZER FROM LOW GRADE PHOSPHATE ORES

#### Abstract

In order to find the ways of processing of polpinsky phosphorite to complex fertilizers the properties of mineral ores have been investigated. Describes the main stages of the process: acid decomposition, filtration, ammoniate, potassium supplement. Conditions of the considered stages efficiency increase and ways of nutrients concentration in ready-made products increase are chosen. Carried out the chemical and physico-chemical analysis of the samples of fertilizers. The possibility of standard grades NPK-fertilizers production with characteristics corresponding to State Standard is shown.

**Key words:** phosphate raw; acid's decomposition; rheological properties; ammoniate.

УДК 547.1'13: 535.372: 666.11.002.34

М.О. Анурова\*, Е.В. Ермолаева, И.В. Тайдаков, А.В. Хомяков, О.Б. Петрова

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

125047, Москва, Миусская площадь, дом 9

\* e-mail: maria\_anurova93@mail.ru

## АНАЛИЗ СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ ЕВРОПИЯ И ОКСИФТОРИДНОГО СТЕКЛА

Синтезированы гибридные материалы на основе фенантролиновых комплексов Eu (III) и легкоплавкого оксифторидного стекла  $80\text{PbF}_2\text{-}20\text{B}_2\text{O}_3$ . В спектрах фотолюминесценции гибридных материалов наблюдается широкая полоса 400-550 нм. Путем проведения синтеза гибридных материалов с отдельными лигандами и неорганического материала, активированного Eu(II), установлено, что эта полоса не принадлежит восстановленной форме Eu, а является следствием обменных реакций с образованием новых металлоорганических комплексов в стеклянной матрице.

**Ключевые слова:** гибридные материалы, Eu(III), Eu(II), металлоорганические комплексы, люминесценция

Гибридные материалы (ГМ) на основе органических люминофоров и неорганических стекол могут оказаться перспективными материалами для создания новых светоизлучающих устройств [1-2]. Неорганические стеклянные матрицы имеют ряд преимуществ по сравнению с органическими полимерами так как имеют большую стойкость при воздействии температур, коэффициент их термического расширения меньше, выше твердость, химическая и радиационная стойкость и стойкость к воздействию УФ-излучения, что увеличивает надежность защиты органических компонентов в условиях перепадов температур, влажности и солнечного света. Eu-комплексы являются популярными люминофорами красного цвета свечения благодаря высокой интенсивности и узкому спектру свечения, все линии которого сосредоточены в красной области [3].

ГМ синтезировали путем проведения высокотемпературной гетерофазной реакции между комплексами Eu (III) [2], и легкоплавким оксифторидным стеклом состава  $80\text{PbF}_2\text{-}20\text{B}_2\text{O}_3$ . В спектрах фотолюминесценции (ФЛ) полученных ГМ присутствуют как типичные узкие линии, связанные с f-f переходами в  $\text{Eu}^{3+}$ , так и широкая полоса 400-550 нм. Предположительно происходит обменная реакция в результате которой компоненты стеклянной матрицы связываются с органическими лигандами с образованием свинцовых комплексов, что на спектре характеризуется «широкой полосой». Однако существует вероятность восстановления  $\text{Eu}^{3+}$  до  $\text{Eu}^{2+}$  во время синтеза за счёт сгорания органических компонентов, а  $\text{Eu}^{2+}$  также имеет полосу ФЛ в области 400-500 нм (рис. 1 а) [4-5]. Определение принадлежности широкой полосы ФЛ к  $\text{Eu}^{2+}$  или металлоорганическому соединению стало целью данного исследования.

Для определения принадлежности широкой полосы в ГМ было синтезировано и отожжено в восстановительных условиях стекло состава  $79\text{PbF}_2\text{-}20\text{B}_2\text{O}_3\text{-}1\text{EuF}_3$  (рис. 1 б).

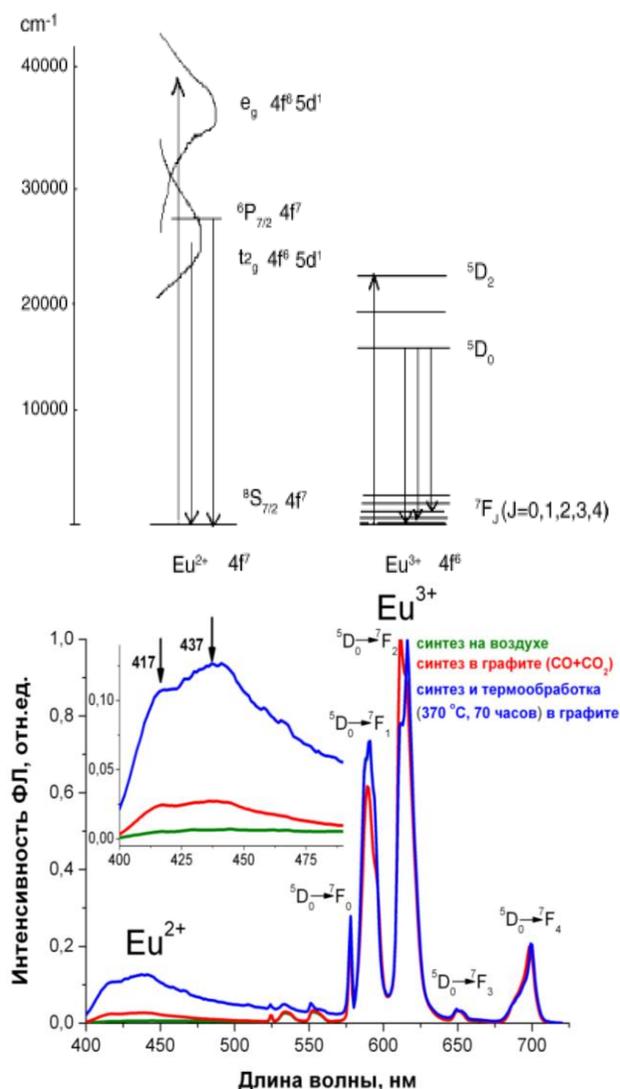


Рис. 1. а) Схема уровней  $\text{Eu}^{2+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$  [5]. б) Спектры ФЛ стекло состава  $79\text{PbF}_2\text{-}20\text{B}_2\text{O}_3\text{-}1\text{EuF}_3$ . Возбуждение 377 нм.

На врезке - увеличенный фрагмент коротковолновой части спектра

Анализ спектров ФЛ показал, что синтез и длительный (более 70 часов) отжиг в восстановительных условиях позволил восстановить часть  $\text{Eu}^{3+}$  до  $\text{Eu}^{2+}$ . Широкая полоса  $\text{Eu}^{2+}$  имеет два максимума на 417 и 437 нм, что лежит в более коротковолновой части спектра, чем широкая полоса в ГМ (480-500 нм). Длительная термообработка приводит к частичной кристаллизации стекла, при этом в спектре ФЛ  $\text{Eu}^{3+}$  наблюдается рост относительной интенсивности перехода  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ . Электрический дипольный переход  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  сверхчувствительный, а магнито-дипольный переход  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  нечувствителен к среде. В случае высокой centrosymmetry окружения  $\text{Eu}^{3+}$  переход  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  (~580 нм) является более интенсивным, а при низкой симметрии наиболее интенсивный переход  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  (~612 нм) [6].

Был синтезирован ряд ГМ, в которых в качестве органической части использовали отдельные лиганды с нафтильной и фенантролиновой группой (1,10-фенантролин (Phen) и 4,4,4-трифторо-1-(2-нафтил) бутан-1,3-дион (NTA)), а в качестве неорганической матрицы стекло  $80\text{PbF}_2\text{-}20\text{B}_2\text{O}_3$ . Синтез ГМ проводили также как и в [2]. Введение в не содержащие Eu стекла отдельных органических лигандов привело к получению люминесцирующих ГМ (рис. 2), при этом наблюдается широкая полоса ФЛ, охватывающая область 420-570 нм. Эта полоса никак не может быть связана с ионами Eu. Наиболее близким к коротковолновой части спектра люминесценции ГМ на основе  $\text{Eu}(\text{III})$ -комплексов является спектр ГМ с NTA-группой.

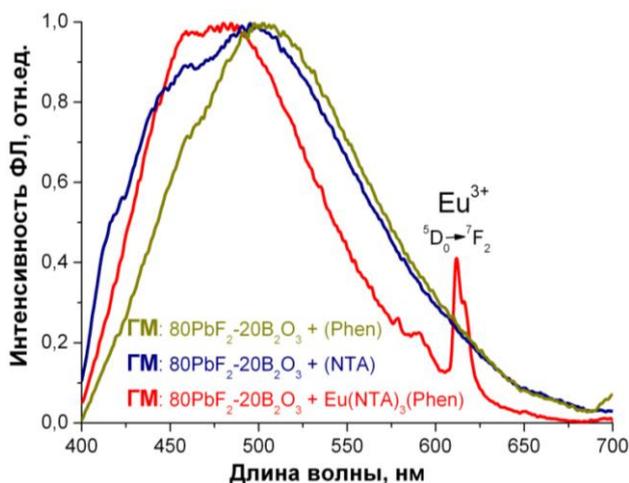


Рис. 2. Спектры ФЛ гибридных материалов. Возбуждение 377 нм.

Механизм высвечивания в ГМ может быть связан с образованием в матрице стекла комплексов между лигандами и элементами стекла (предположительно, свинцом [7]) либо с триплет-синглетными переходами в лигандах.

Для уточнения механизма были исследованы спектры возбуждения люминесценции (рис.3). Максимумы возбуждения ГМ с лигандами Phen и NTA лежат в области 330-336 нм, а максимум возбуждения  $\text{Eu}^{2+}$  значительно сдвинут в длинноволновую область (378 нм).

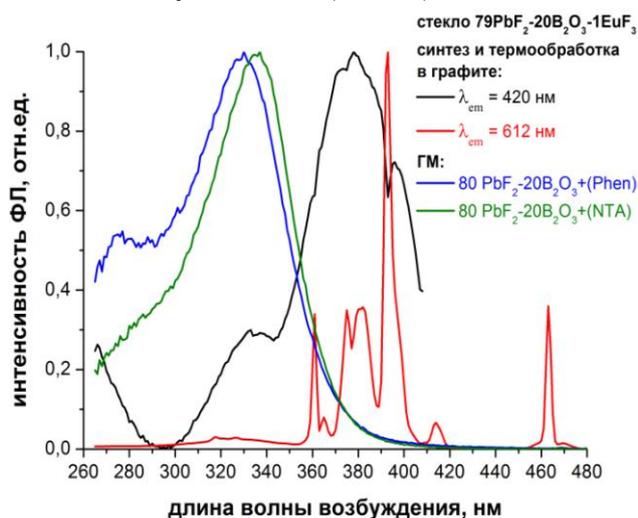


Рис.3. Спектры возбуждения люминесценции в стекле  $79\text{PbF}_2\text{-}20\text{B}_2\text{O}_3\text{-}1\text{EuF}_3$  (синтез и термообработка в графите) и в ГМ с лигандами Phen и NTA

Спектр возбуждения  $\text{Eu}^{3+}$  ( $\lambda_{\text{ex}}=612$  нм) значительно отличается от спектра  $\text{Eu}^{2+}$ . В спектре видны узкие полосы переходов с осинового состояния иона  $\text{Eu}^{3+}$   ${}^7\text{F}_0$  на возбужденные уровни  ${}^5\text{D}_2$ ,  ${}^5\text{D}_4$ ,  ${}^5\text{D}_3$  [8].

Таким образом, установлено, что в процессе синтеза ГМ не происходит восстановления  $\text{Eu}^{3+}$  до  $\text{Eu}^{2+}$  и широкая полоса люминесценции в зеленой области не связана с ионами европия.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант № 14-13-01074.

Анурова Мария Олеговна, аспирантка кафедры химии и технологии кристаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

Ермолаева Екатерина Владимировна, студентка кафедры химии и технологии кристаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

**Тайдаков Илья Викторович**, д.х.н., ведущий научный сотрудник кафедры химии и технологии кристаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

**Хомяков Андрей Владимирович**, ведущий инженер кафедры химии и технологии кристаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

**Петрова Ольга Борисовна**, к.х.н., доцент кафедры химии и технологии кристаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

### Литература

1. Petrova O., Taydakov I., Anurova M., Akkuzina A., Avetisov R., Khomyakov A., Mozhevitina E., Avetissov I. Luminescent hybrid materials based on an europium organic complex and borate glasses. // J. Non-Cryst. Solids. – 2015. – V. 429. – P. 213–218
2. Petrova O., Taydakov I., Anurova M., Akkuzina A., Avetisov R., Khomyakov A., Avetissov I. New fluorescent hybrid materials in oxyfluoride glass matrix. // Abstracts Book of 5th European Conference on Crystal Growth (ECCG-2015), Bologna, Italy (9-11 September 2015). – 2015. – S11-P16.
3. L. Pereira, Organic Light-Emitting Diodes: The Use of Rare-Earth and Transition Metals, Pan Stanford Publishing, 2012, p. 341.
4. Dorenbos, P. Energy of the first  $4f^7-4f^65d$  transition of  $\text{Eu}^{2+}$  in inorganic compounds. // J. Lum. – 2003. – V. 104. – P. 239–260.
5. Zhihong L., Jing W., Yuhua L., Shubin W., Qiang S. The reduction of  $\text{Eu}^{3+}$  to  $\text{Eu}^{2+}$  in air and luminescence properties of  $\text{Eu}^{2+}$  activated  $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$  glasses. // J. Alloys and Compounds. – 2007. – V. 430. – P. 257–261.
6. Weber M.J., Optical properties of ions in crystals; Crosswhite, H. M., Moose, H. W., Eds.; Interscience: New York, 1967, p. 467.
7. Marandi, F., Rutvand, R., Rafiee, M., Goh, J.H., Fun, H.-K. Synthesis, properties and crystal structures of new binuclear lead (II) complexes based on phenyl, naphthyl-containing fluorine  $\nu$ -diketones and substituted 2,2'-bipyridines. // Inorg. Chim. Acta. – 2010. – V. 363. – P. 4000–4007.
8. Пунтус Л.Н., Золин В.Ф., Кудряшова В.А., Царюк В.И., Легендзевич Я., Гавришевская П., Шостак Р. Полосы переноса заряда в спектрах возбуждения люминесценции  $\text{Eu}^{3+}$  в солях европия и изомеров пиридиндикарбоновых кислот. // Физика твердого тела. – 2002. – Т. 44. – №. 8. – С. 1380-1384.

*Anurova Maria Olegovna\**, *Ermolaeva Ekaterina Vladimirovna*, *Taydakov Ilya Viktorovich*, *Khomyakov Andrey Vladimirovich*, *Petrova Olga Borisovna*

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

\* e-mail: maria\_anurova93@mail.ru

## ANALYSIS OF THE SPECTRAL-LUMINESCENT PROPERTIES OF HYBRID MATERIALS BASED ON ORGANOMETALLIC COMPLEXES OF EUROPIUM AND OXYFLUORIDE GLASS

### Abstract

Synthesized hybrid materials based on phenanthroline complexes Eu (III) and fusible  $80\text{PbF}_2\text{-}20\text{B}_2\text{O}_3$  oxyfluoride glass. The photoluminescence spectra of hybrid materials show a broad band of 400-550 nm. By carrying out the synthesis of hybrid materials with individual ligands and inorganic material doped Eu (II), revealed that this band does not belong reduced form Eu, but is a consequence of exchange reactions involving the formation of new organometallic complexes in a glass matrix.

**Key words:** hybrid materials, Eu (III), Eu (II), europium, organometallic complexes, luminescence

УДК 666.266.6.016.2: 535.372

Е.В. Жукова\*, В.А. Сиротина, Т.С. Севастьянова, О.Б. Петрова

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

125047, Москва, Миусская площадь, дом 9

\* e-mail: [alenazhukova94@gmail.com](mailto:alenazhukova94@gmail.com)

## СВИНЦОВЫЕ ОКСИФТОРИДНЫЕ БОРОСИЛИКАТНЫЕ СТЕКЛА, АКТИВИРОВАННЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ

Синтезированы стекла в системе  $PbF_2 - B_2O_3 - SiO_2$ , активированные Pr, Eu и Er. Исследовано стеклование в данной системе, улетучивание компонентов из расплава при варке стекол, определены характеристические температуры стекол, их механические и оптические свойства. Установлено влияние замены бора на кремний на показатель преломления стекол и их спектры поглощения.

**Ключевые слова:** оксифторидные стекла, фторид свинца, редкоземельные ионы, боросиликатные системы.

Оксифторидные стекла являются перспективными прекурсорами для создания на их основе прозрачных стеклокристаллических материалов (СКМ), которые могут стать эффективными люминесцентными и лазерными материалами в случае введения в них редкоземельных активаторов. Такие СКМ могут совмещать люминесцентные свойства фторидных кристаллов, обладающих «коротким» (низкоэнергетическим) фоновым спектром, с технологичностью и высокой механической и химической стойкостью оксидных стекол. Применение  $PbF_2$  в качестве источника фтора и фторидной фазы, обеспечивает обширную область стеклования практически во всех практически важных стеклующихся системах - силикатных [1], боратных [2], германатных [3], телуридных [4], что позволяет менять свойства стекол в широких пределах. Высокое содержание  $PbF_2$  дает высокие значения показателя преломления и дисперсии - двух параметров, весьма важных в некоторых оптических приложениях, такие стекла обладают высокими плотностью, ионной проводимостью и диэлектрической проницаемостью, относительно низкими температурами синтеза и позволяют вводить большие концентрации редкоземельных (РЗ) активаторов [5]. Получение стекол с большой концентрацией  $PbF_2$  в боросиликатной системе [6] позволяет расширить возможности получения СКМ за счет более устойчивой к различным воздействиям матрицы.

Целью данной работы было исследовать механические и оптические свойства свинцовых боросиликатных стекол, полученных из шихты состава  $80 PbF_2 - x B_2O_3 - (20-x) SiO_2$  (где  $x = 0, 5, 10, 15$  и  $20$ ) и  $70 PbF_2 - x B_2O_3 - (30-x) SiO_2$  (где  $x = 0, 10, 20$  и  $30$ ) и активированных составов, в которых Pb частично замещен на Eu, Er или Pr в концентрациях от 1 мол.%. Навески для синтеза составляли по 10 г. Синтез проводили в закрытых корундовых тиглях в печи ПМ-12М1 при температурах от 950–1000°C на воздухе в течение 20 мин., затем расплав отливали в стальную форму.

Образцы для дилатометрического анализа отливали в специальную форму, позволявшую получать цилиндрические столбики стекла диаметром 6-8 мм и длиной 40-50 мм. Пластинки стекла отжигали при температуре 250°C в течение 4-10 часов, до полного исчезновения видимых на полярископе ПКС-500 областей напряжений, а затем шлифовали и полировали.

Исследования реального состава стекол проводили методом рентгеноспектрального микроанализа на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ, Tescan VEGA3-LMU) с рентгеноспектральным микроанализатором (EDS Oxford Instruments X-MAX-50). Состав кристаллической фазы в образцах, закристаллизовавшихся при застывании, исследовали рентгенофазовым методом (РФА) на дифрактометре D8 Advance (Bruker). Характеристические температуры и коэффициент линейного термического расширения измеряли дилатометрическим методом на кварцевом дилатометре. Показатели преломления измеряли методом Лодочникова со светофильтрами для длин волн 488, 540 и 619 нм, для ИК-области показатели рассчитывали по дисперсионному уравнению Зельмейера. Спектры поглощения снимали на спектрофотометре Varian 5000 Cary.

Среди исследуемых составов не удалось получить прозрачных, оптически качественных стекол в двух:  $70 PbF_2 - 20 B_2O_3 - 10 SiO_2$  и  $80 PbF_2 - 5 B_2O_3 - 15 SiO_2$ , образцы этих составов были исследованы РФА. В образцах присутствует большая доля стеклофазы (рис.1), что видно по обширным гало, и выпадает ромбическая модификация  $\alpha-PbF_2$ . Исследования реального состава стекол показали, что при синтезе улетучивается до 12 % фтора (от введенного в шихту), а алюминий входит в стекло в количестве 5-7 масс.% (табл. 1). Улетучивание фтора происходит как непосредственно в виде  $PbF_2$ , так и в виде  $BF_3$  и  $SiF_4$ . Анализ характеристических температур стекол показал, что как в системе с 70 моль.%, так и с 80 моль.%  $PbF_2$ , характеристические температуры

боросиликатных стекол выше, чем чисто силикатных и чисто боратных. Заметных тенденций в изменение  $T_g$  и КТР при замене бора на кремний не наблюдается.

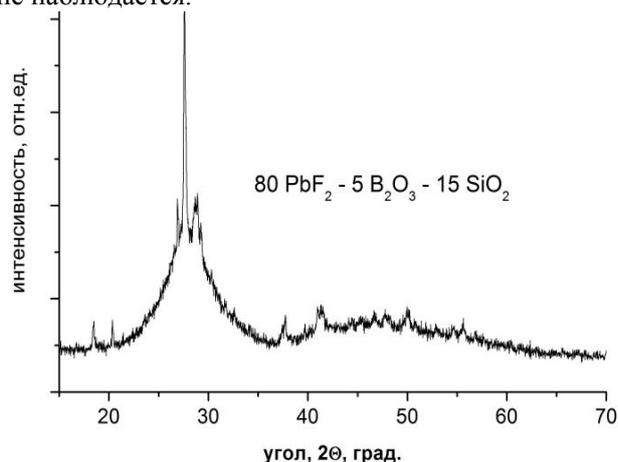


Рис. 1. Рентгенограмма закристаллизовавшегося при застывании состава. Пики соответствуют  $\alpha$ -PbF<sub>2</sub>

На спектрах пропускания стекол (рис.2) видны узкие полосы поглощения, характерные для переходов в ионе Er<sup>3+</sup> с основного состояния  $^4I_{15/2}$  на возбуждение уровни, и широкую полосу в ИК-

области, с максимумом поглощения 2940 нм (3400 см<sup>-1</sup>) связанную с колебаниями боратного мотива [BO<sub>3</sub>]-[BO<sub>4</sub>] [7], эта полоса закономерно уменьшается при замене бора на кремний в структуре стекла.

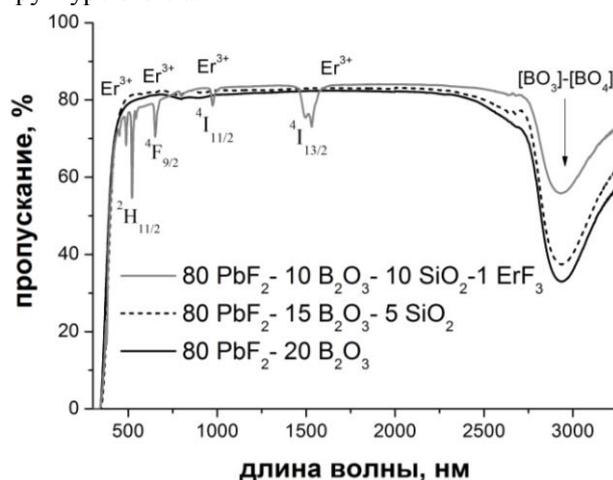


Рис. 2. Спектры пропускания стекол (толщина образцов 2 мм)

Таблица 1. Реальный состав и характеристические температуры стекол

Состав шихты	Внешний вид образца	Реальный состав, ±1 моль. %	% улетучивания F, ±2	Характеристические температуры, °C		КТР, ×10 <sup>6</sup> , К <sup>-1</sup>
				стеклования, T <sub>g</sub>	размягчения, T <sub>f</sub>	
70 PbF <sub>2</sub> – 30 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Прозрачное желтоватое стекло			252±5	308±5	13±1
70 PbF <sub>2</sub> – 10 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 20 SiO <sub>2</sub>	Прозрачное желтоватое стекло	60 PbF <sub>2</sub> – 4 PbO – 9 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 17 SiO <sub>2</sub> – 11 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8	300±8	350±5	15±2
70 PbF <sub>2</sub> – 20 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 10 SiO <sub>2</sub>	Поликристаллический слиток					
70 PbF <sub>2</sub> – 30 SiO <sub>2</sub>	Прозрачное желтоватое стекло			257±7	293±5	14±5
80 PbF <sub>2</sub> – 20 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Прозрачное желтоватое стекло	76 PbF <sub>2</sub> – 5 PbO – 11 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 8 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8	255±5	300±5	18±5
80 PbF <sub>2</sub> – 15 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 5 SiO <sub>2</sub>	Прозрачное желтоватое стекло	66 PbF <sub>2</sub> – 7 PbO – 12 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 3 SiO <sub>2</sub> – 12 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12	262±4	290±5	19±2
80 PbF <sub>2</sub> – 10 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 10 SiO <sub>2</sub>	Прозрачное желтоватое стекло	72 PbF <sub>2</sub> – 9 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 6 SiO <sub>2</sub> – 13 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	276±3	312±5	20±2
80 PbF <sub>2</sub> – 5 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 15 SiO <sub>2</sub>	Поликристаллический слиток	69 PbF <sub>2</sub> – 4 PbO – 4 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 9 SiO <sub>2</sub> – 14 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6			
80 PbF <sub>2</sub> – 20 SiO <sub>2</sub>	Прозрачное желтоватое стекло			254±6	285±4	18±2

Используя измеренные при различных длинах волн показатели преломления (табл. 2) по упрощенному дисперсионному уравнению Зельмейера:

$$\frac{1}{n^2 - 1} = A - \frac{B}{\lambda^2}, \quad (1)$$

где  $A$  и  $B$  – коэффициенты, описывающие дисперсионные свойства конкретной среды,  $n$  – показатель преломления,  $\lambda$  – длина волны (нм), были рассчитаны показатели преломления в других практически важных частях диапазона прозрачности стекол.

Средняя дисперсия рассчитана по формуле:

$$(n_F - n_C) \cdot 10^5, \quad (2)$$

где  $n_F$  – показатель преломления при 488,1 нм,  $n_C$  – при 653 нм. Коэффициент дисперсии (число Аббе) рассчитан по формуле:

$$v_d = \frac{n_d - 1}{n_F - n_C} \quad (3)$$

где  $n_d$  показатель преломления при 586,56 нм.

Таким образом, исследованные активированные оксифторидные боросиликатные стекла могут стать перспективными прокурорами для создания люминесцентных и лазерных СКМ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ грант № 14-13-01074.

Таблица 2. Показатели преломления и дисперсия показателя преломления стекол

Состав	Измеренные показатели преломления, $\pm 0,02$				Рассчитанные показатели преломления, $\pm 0,02$			Средняя дисперсия	Число Аббе
	488 нм	540 нм	582 нм	619 нм	653 нм	1000 нм	1500 нм		
80 PbF <sub>2</sub> –10 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –10 SiO <sub>2</sub>	1,96	1,94	1,93	1,90	1,91	1,88	1,87	4400	21
80 PbF <sub>2</sub> –15 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –5 SiO <sub>2</sub>	2,00	1,99	1,96	1,95	1,95	1,91	1,90	5100	19
80 PbF <sub>2</sub> –20 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,06	2,04	2,01	2,00	1,99	1,94	1,92	7100	14
70 PbF <sub>2</sub> –30 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,89	1,88	1,87	1,87	1,86	1,84	1,83	3100	28
70 PbF <sub>2</sub> –10 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –20 SiO <sub>2</sub>	1,86	1,84	1,82	1,82	1,81	1,78	1,77	4500	18

**Жукова Елена Владиславовна**, студент магистратуры кафедры химии и технологии кристаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

**Сиротина Виктория Алексеевна**, студент кафедры химии и технологии кристаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

**Севостьянова Татьяна Сергеевна**, аспирант кафедры химии и технологии кристаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

**Петрова Ольга Борисовна**, к.х.н., доцент кафедры химии и технологии кристаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

#### Литература

- Петрова О.Б., Хомяков А. В. Свинцово-фторосиликатные стеклокристаллические материалы, активированные Nd<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> и Yb<sup>3+</sup> // Оптика и спектроскопия. – 2013. – Т. 114. – № 6. – С. 962-966.
- Rao D.R., Baskaran G.S., Kumar R.V. Influence of sesquioxides on fluorescence emission of Yb<sup>3+</sup> ions in PbO-PbF<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glass system // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2013. – V. 378. – P. 265-272.
- Klimesz B., Dominiak-Dzik G., Zelechower M. Optical study of GeO<sub>2</sub>-PbO-PbF<sub>2</sub> oxyfluoride glass single doped with lanthanide ions // Optical Materials. – 2008. – V.30. – P. 1587-1594.
- Burtan B., Mazurak Z., Cisowski J. Optical properties of Nd<sup>3+</sup> and Er<sup>3+</sup> ions in TeO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub>-PbO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses // Optical Materials. – 2012. – V.34. – P. 2050-2054.
- Петрова О. Б., Попов А.В., Шукшин В.Е. Активированные ионами Nd<sup>3+</sup> свинцовоборатные оксифторидные стекла и прозрачные стеклокристаллические материалы на их основе // Оптический журнал. – 2011. – Т. 78. – № 10. – С. 30-35.
- Kobayashi K. Optical, thermomechanical and MOS properties of ZnO- and PbO-based glasses // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1994. – V.167. –P. 180-184.
- Simon V., Ardelean I., Milea I. Spectroscopic properties of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PbO-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses. // Modern Physics Letters B. – 1999. – V. 13. – № 24. – P. 879-884

*Elena Vladislavovna Zhukova\*, Viktoriya Alekseevna Sirotnina, Tatyana Sergeevna Sevostjanova, Olga Borisovna Petrova*

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

\* e-mail: [alenazhukova94@gmail.com](mailto:alenazhukova94@gmail.com)

## LEAD OXYFLUORIDE BOROSILICATE GLASS DOPED RARE EARTH ELEMENTS

### Abstract

Glasses in the system PbF<sub>2</sub>- B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - SiO<sub>2</sub>, doped Pr, Eu and Er, were synthesized. Vitrification in this system investigated the volatilization of components from the melt during cooking glasses determined, characteristic glass temperature, their mechanical and optical properties were received. The influence of the substitution of boron on silicon on refractive index and absorption spectra were investigated.

**Key words:** oxyfluoride glass, lead fluoride, rare earth ions, borosilicate system.

УДК 546.264.41:543.068.52

Коваленко А.Э., Машрюков М.В., Горбачева Д.Н., Кекин П.А., Почиталкина И.А.\*

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

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

\* e-mail: pochitalkina@list.ru

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОРОГОВОГО ЭФФЕКТА АНТИСКАЛАНТОВ В ПРОЦЕССЕ СПОНТАННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СОЛЕЙ КАЛЬЦИЯ

Представленная работа посвящена определению порогового эффекта антискалантов марок АГАС и АКВА-ИС-2 в водных растворах сульфата кальция. Влияние исследуемых антискалантов на процесс кристаллизации исследовали оценивая величины индукционного периода на экспериментальных кинетических зависимостях ( $C \text{ CaSO}_4 f(\tau)$ ) и сравнивая кривые с различным соотношением  $\text{CaSO}_4$ :Антискалант, с холостым раствором сульфата кальция. Определены минимальные концентрации антискалантов, обнаруживающие пороговый эффект. Показано, что при прочих равных условиях антискалант марки АКВА-ИС является более эффективным.

**Ключевые слова:** карбонат кальция, антискаланты, пороговый эффект, кристаллизация, комплексонометрический метод анализа.

Среди известных и хорошо изученных механизмов предотвращения роста кристаллов малорастворимых солей выделяют: механизм комплексообразования, механизм так называемого, «порогового эффекта» и механизм деформации кристаллов [1, 2].

Сущность механизма «порогового эффекта» заключается в следующем. При введении в воду ингибитора кристаллизации солей образуются его устойчивые комплексы с ионами кальция, которые за счет дипольного момента адсорбируются на поверхности зародыша кристалла, а ион кальция в составе комплекса занимает на поверхности кристалла положение, близкое к положению «нормального» иона. Вследствие этого над поверхностью кристалла располагается молекула ингибитора, что, в свою очередь, делает невозможным дальнейший рост кристалла в зоне расположения молекулы ингибитора.

Комплексоны с фосфоновыми группами относятся к веществам, имеющим "пороговый эффект" (например, оксиэтилидендифосфоновая, нитрилотриметилфосфоновая кислоты и т.п.). Комплексоны, присутствуя в растворе субстехиометрической концентрации (т.е. в 100-1000 раз меньше стехиометрического), препятствуют росту кристаллов осадкообразующих солей, а также видоизменяют форму кристаллов.

В механизме ингибирующего действия фосфоновых соединений эффект субстехиометрии определяется избирательной сорбцией органических молекул на активных центрах образующихся кристаллов. Эти комплексоны увеличивают удельную поверхностную энергию зародыша и его радиус путем уменьшения скорости зародышеобразования. Уникальная способность фосфоновых соединений ингибировать процесс кристаллизации сульфата кальция определяется близостью значений параметров их кристаллических решеток и фосфонат иона, который имеет форму искаженного тетраэдра с осью симметрии третьего порядка.

Эффективность ингибирования солеотложения зависит от строения и химического сродства компонентов, входящих в состав реагента, содержащего ингибиторы, в частности, от их природы, состава функциональных групп, молекулярной массы, адсорбционной способности и т.д. Выпадение солей происходит при повышении их концентрации в водном растворе свыше предела растворимости, который, в свою очередь, зависит от температуры и присутствия в воде примесей других солей.

Для определения влияния порогового эффектов исследуемых антискалантов на процесс кристаллизации сульфата кальция были приготовлены три группы модельных растворов: I группа - исходные растворы ( $\text{CaCl}_2$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) концентрацией 0,3588 моль/дм<sup>3</sup> на фоне начальной ионной силы, создаваемой 0,1 моль/дм<sup>3</sup> NaCl, без антискаланта; II группа – исходные растворы концентрацией 0,3588 моль/дм<sup>3</sup> на фоне ионной силы NaCl 0,1 моль/дм<sup>3</sup> с добавкой ингибитора осадкообразования марки АГАС, III группа – исходные растворы концентрацией 0,3588 моль/дм<sup>3</sup> на фоне ионной силы NaCl 0,1 моль/дм<sup>3</sup> с добавкой антискаланта марки АКВА-ИС-2. Рабочие растворы были приготовлены путем сливания исходных растворов в соответствующих количествах.

Определение концентрации исследуемых антискалантов проводили методом кислотно-основного титрования в пересчете на первую ступень диссоциации фосфорной кислоты [3]. Определение кальция осуществляли комплексонометрическим методом в присутствии индикатора хром темно синий [1].

На рисунке 1 представлены кривые спонтанного снятия пересыщения сульфата кальция из водных растворов в период начального этапа кристаллизации и их выход на равновесие при температуре 25 °С, соответственно. Диапазон мольных соотношений  $\text{CaSO}_4$ :Антискалант=1:200; 1:600;1:1000. Начальная концентрация сульфата кальция составляла 0,1794 моль/л (кратность пересыщения 12).

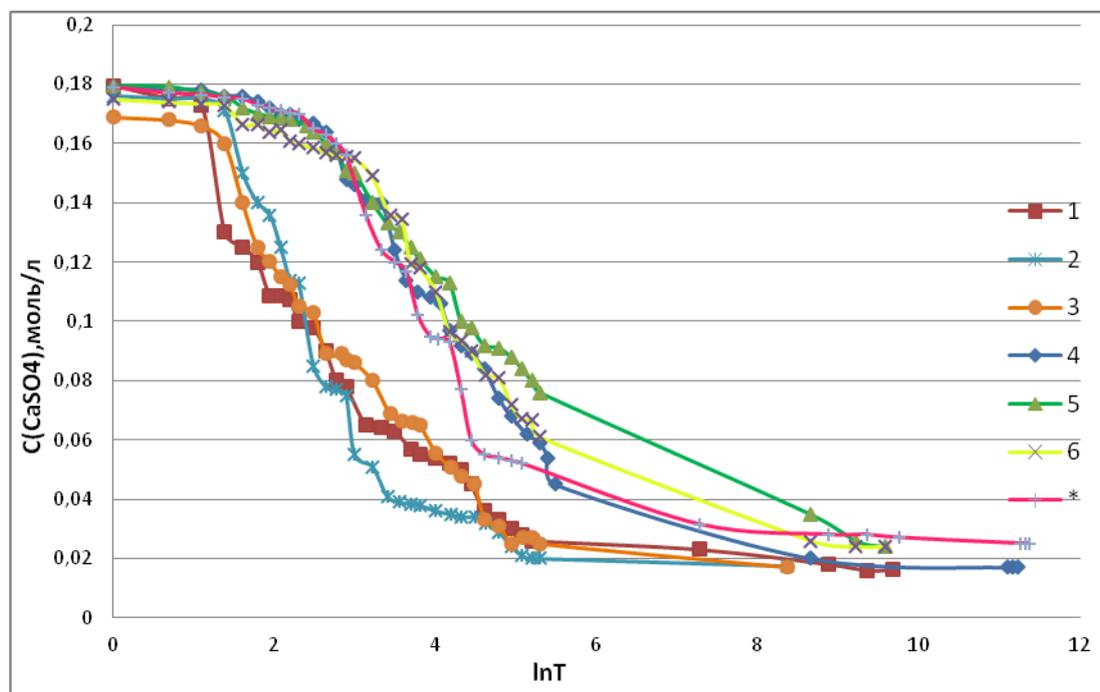


Рис. 1. Влияние антискалантов и их концентрации на процесс кристаллизации сульфата кальция: 1- $\text{CaSO}_4$ :АГАС=1:200; 2- $\text{CaSO}_4$ :АГАС=1:600; 3- $\text{CaSO}_4$ :АГАС=1:1000; 4- $\text{CaSO}_4$ :АКВАС-ИС-2=1:200; 5- $\text{CaSO}_4$ :АКВАС-ИС-2=1:600; 6- $\text{CaSO}_4$ :АКВАС-ИС-2=1:1000; \*- холостой раствор  $\text{CaSO}_4$  (степень пересыщения 12).

Из графиков видно, что присутствие антискалантов в системе до 0,1 % мол. по отношению к сульфату кальция увеличивает индукционный период и ускоряет процесс кристаллизации (рис. 1 кривые 6 и 3 соответственно), а увеличение количества антискаланта (до 0,5 % мол.) приводит к увеличению индукционного периода, резкому торможению процесса и перемещению этапа активной кристаллизации в область больших концентраций сульфата кальция (рис. 1, кривые 1, 2, 4, 5). Этот факт объясняется тем, что при введении органофосфоновых кислот или их солей в водную

фазу происходит их ионизация с образованием органофосфонатных ионов, взаимодействие которых, с присутствующими в воде ионами кальция, приводит к торможению процесса кристаллизации сульфата кальция. На графике 6 и 3 можно увидеть, что пороговый эффект антискалантов наблюдается при минимальном соотношении  $\text{CaSO}_4$ :Антискалант=1:1000, так как индукционный период кривой 6 больше, чем кривой 3, можно предполагать, что наиболее эффективным является ингибитор осадкообразования марки АКВА-ИС-2.

#### Литература

1. Химическая энциклопедия. Т.2.- М.: Химия.1990 г.
2. Дятлова Н. М., Темкина В. Я., Попов К. И. Комплексоны и комплексонаты металлов. М.: Химия, 1988 – 544 с.
3. М.Ю. Львов, А.Г. Тумановский, В.А. Купченко. Методические рекомендации по применению антинакипинов и ингибиторов коррозии ОЭДФК, АФОН 200-60 А, АФОН 230-23А, ПАФ-13А, ИОМС-1 и их аналогов, проверенных и сертифицированных в РАО "ЕЭС РОССИИ", на энергопредприятиях. М.: Российское акционерное общество энергетики и электрофикации "ЕЭС РОССИИ" ОАО РАО "ЕЭС РОССИИ", 2004 – 31 с.

#### DETERMINING ANTISCALANT THRESHOLD EFFECT IN CALCIUM SALT SPONTANEOUS CRYSTALLIZATION PROCESS.

##### Abstract

The definition of a threshold effect antiscalant brands Agas and AQUA-IS in calcium sulfate aqueous solutions was devoted this work. Impact studying antiscalant on the crystallization process was evaluated by kinetic dependences, describing the dependence of the calcium concentration-time largest induction period compared with the calcium sulphate model solution without antiscalant. The minimum concentration of antiscalant is determined exhibiting a threshold effect. It is shown that ceteris paribus antiscalant brand AQUA-IS is more efficient.

**Key words:** calcium sulphate, antiscalants, threshold effect, crystallization, complexometric method

УДК 661.874.8

О. А. Абу Амриа, М. Ю. Молодцова, С. В. Добрыднев\*

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Новомосковский институт (филиал), Новомосковск, Россия, 301665, Тульская область, Новомосковск, ул. Дружбы, д.8

\* e-mail: SDobrydnev@nirhtu.ru

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОСАЖДЕНИЯ ОСНОВНЫХ КАРБОНАТОВ НИКЕЛЯ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЕГО СОЛЕЙ**

Методом осаждения синтезирован основной карбонат никеля (ОКН) из водных растворов солей с помощью различных осадителей. Представлены кривые потенциометрического титрования, характерные для данного процесса. Проанализированы основные достоинства и недостатки описанных способов. Полученные осадки исследованы рентгенофазовым анализом и методом просвечивающей электронной микроскопии.

**Ключевые слова:** оксид никеля, основной карбонат никеля, потенциометрия, просвечивающая электронная микроскопия, рентгенофазовый анализ, термическое разложение, титрование, ультрадисперсный.

Ультрадисперсный оксид никеля обладает рядом функциональных свойств, благодаря которым находит широкое применение в различных областях науки и техники [1]. Существуют различные методы получения наноразмерных частиц оксида никеля, такие как, пиролиз с распылением при низком давлении, разложение кислородсодержащих солей никеля, простой жидкофазный процесс и др. [2]. Особое место занимает термическое разложение основных солей никеля, поскольку не требует применения дорогостоящего оборудования, использования глубокого вакуума или низких температур.

Цель работы: изучение процессов химического осаждения и термического разложения основного карбоната никеля.

В настоящей работе процесс осаждения ОКН из водных растворов нитрата никеля исследовали потенциометрическим методом с использованием рН-метра «Эксперт-001». В качестве датчика аналитического сигнала в установке применялся комбинированный стеклянный электрод ЭСК-10602.

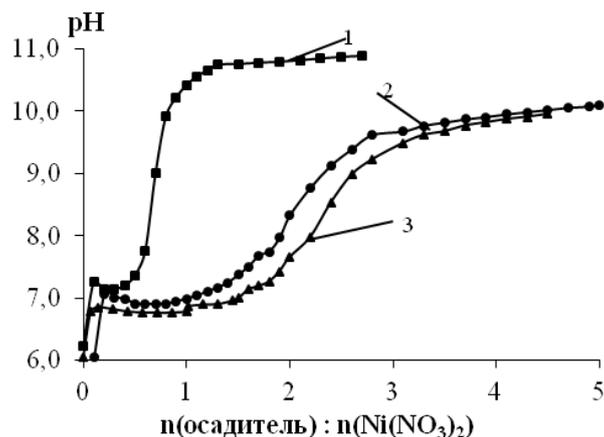
Для получения основного карбоната никеля в качестве реактивов использовали нитрат никеля ГОСТ 4055-78 (квалификации «ЧДА»), карбонат натрия ГОСТ 83-79 (квалификация «ЧДА»), гидрокарбонат натрия ГОСТ 2156-76 (квалификация «Ч») и гидрокарбонат аммония ГОСТ 3762-78 (квалификации «ХЧ»). В химический стакан объемом 100 мл вносили 10 мл 1М раствора нитрата никеля и прибавляли 40 мл дистиллированной воды, титрование проводили 1М раствором осадителя. Измерения заканчивались, когда значение рН достигало постоянного значения. Достоверность полученных данных оценивали статистически для серии опытов из пяти измерений (процент ошибки составил  $\pm 0,066$ ).

Идентификацию синтезированных осадков и продуктов термического разложения проводили методом рентгенофазового анализа (РФА). Съёмка образцов проводилась на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2 (Cu K $\alpha$  - излучение,  $\lambda=1,54$  Å, графитовый монохроматор на отражённом луче) со скоростью сканирования 2 град/мин.

Для проведения структурных исследований применялся просвечивающий электронный микроскоп JEM 2100 высокого разрешения, фирмы JEOL, Япония. Микроскоп JEM 2100 имеет разрешение по точкам 2,3 Å и по линиям – 1,4 Å,

максимальное ускоряющее напряжение 200 кВ и прямое увеличение составляет до 1,5 млн. раз. В качестве источника электронов используется катод LaB6. Все измерения проводятся при ускоряющем напряжении 200 кВ.

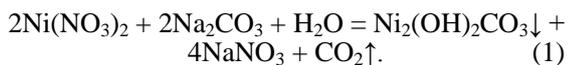
Результаты осадительного потенциометрического титрования представлены на рис. 1.



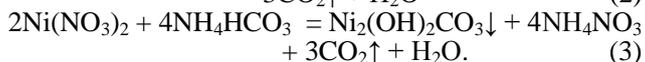
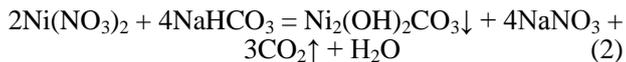
**Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования нитрата никеля растворами: 1 – карбоната натрия, 2 – гидрокарбоната натрия, 3 – гидрокарбоната аммония**

Из зависимости, показанной на рис. 1, кривая-1 имеет две точки перегиба, что связано со ступенчатым протеканием гидролиза карбоната натрия. При добавлении 0,1 моль карбоната натрия на 1 моль нитрата никеля (мольное отношение  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Ni}(\text{NO}_3)_2=0,1$ ) происходит увеличение значений рН до значения 7,2, что объясняется появлением гидроксид ионов в реакционной смеси, образованных в результате гидролиза карбоната натрия по первой ступени. В интервале значений рН = 7,2 - 9,8, что соответствует отношению  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Ni}(\text{NO}_3)_2=0,5-0,8$ , наблюдается выпадение осадка ОКН. Точка перегиба 1 (рис. 1, кривая-1) соответствует отношению 1,0, следовательно, соотношение реагентов эквимольно.

Таким образом, процесс осаждения ОКН из водных растворов нитрата никеля карбонатом натрия можно представить следующим уравнением реакции (1):



Процесс осаждения ОКН растворами гидрокарбонатов натрия и аммония, как видно из рис. 1 (кривые 2 и 3, соответственно) смещен в сторону более высоких значений отношения  $n$  (осадителя)/ $n$  ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ). Точки перегиба 2 и 3 соответствуют отношению 2:1, что меняет стехиометрию процесса образования основного карбоната никеля и уравнения реакций будут иметь вид (уравнения 2,3):



Идентификация образцов методом РФА осуществлялась с использованием базы данных JCPDS, согласно которой полученные осадки для всех осадителей представляют собой

дигидрокарбонат диникеля (№3807-14, формула  $\text{Ni}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ ).

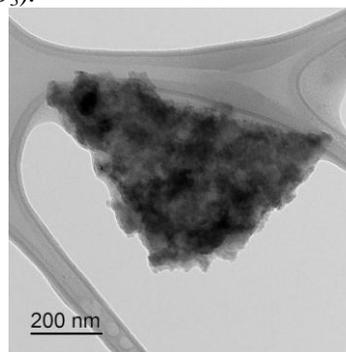


Рис. 2. Микрофотография частиц  $\text{Ni}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$

Полученные результаты РФА и ПЭМ и их совместная интерпретация позволили сделать выводы, что с технологической точки зрения в качестве осадителя предпочтительнее использовать гидрокарбонат аммония, поскольку позволяет избежать тщательной отмывки от ионов щелочных металлов.

*Абу Амриа Ольга Александровна, аспирант 2 курса факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

*Молодцова Мария Юрьевна, аспирант 4 курса Химико-технологического факультета НИРХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Новомосковск.*

*Добрыднев Сергей Владимирович, д.х.н., профессор, и.о. заместителя директора по учебной и научной работе НИРХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Новомосковск.*

### Литература

1. Baek Y.W., An Y.J. Microbial toxicity of metal oxide nanoparticles (CuO, NiO, ZnO, and Sb2O3) to Escherichia coli, Bacillus subtilis, and Streptococcus aureus // Science of Total Environment. — 2011. Vol. 409, № 8. — P. 1603-1608.
2. Патент РФ №2011141081/02, 10.10.2011 Килимник А.Б., Острожкова Е.Ю., Бакунин Е.С.. Способ получения ультрамикродисперсного порошка оксида никеля на переменном токе// Патент РФ №2503748.2014 Бюл. №1.

*Abu Amria Olga Aleksandrovna, Molodtsova Maria Yuryevna, Dobrydnev Sergey Vladimirovich\**

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Novomoskovsk Institute, Novomoskovsk, Russia.

\*e-mail: SDobrydnev@nirhtu.ru

## RESEARCH OF DEPOSITION PROCESSES BASIC NICKEL CARBONATE FROM AN AQUEOUS SOLUTION ITS SALTS

### Abstract

Synthesised by precipitation basic nickel carbonate (BNC) from aqueous solutions of various salts by using precipitants. Presents the curves of potentiometric titration specific to the process. It analyzes the main advantages and disadvantages of the described methods. The resulting precipitates were examined by X-ray analysis and by transmission electron microscopy.

**Key words:** nickel oxide, basic nickel carbonate, potentiometers, transmission electron microscopy, X-ray analysis, titration, ultrafine.

УДК 544.3

Д. М. Семеняко, О. А. Абу Амриа, М. Ю. Молодцова, С. В. Добрыднев\*

Новомосковский институт (филиал) Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева, Новомосковск, Россия, 301665, Новомосковск, ул. Дружбы, д. 8

\*e-mail: sdobrydnev@nirhtu.ru

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РЕАКЦИЙ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОКСИДОВ МЕТАЛЛА И СЕРОВОДОРОДА**

Проведен термодинамический анализ реакций взаимодействия оксидов металлов и сероводорода. Рассчитаны температурные зависимости изменения стандартных энергий Гиббса образования сульфидов металлов из оксидов термодинамическим методом для температурных интервалов 298-373К и выше 373К.

**Ключевые слова:** изменение стандартной энергии Гиббса, оксиды металлов, сульфиды металлов, сероводород, термодинамический анализ, хемосорбент.

Хемосорбция сероводорода на оксидах металлов описывается следующим уравнением химической реакции (1):



Вероятность протекания реакции (1) при различных температурах целесообразно рассчитать термодинамическим методом, который позволяет на предварительной стадии научно-исследовательской работы избежать экспериментальных исследований.

В зависимости от температуры процесса в продуктах реакции (1), кроме сульфида соответствующего металла, образуется вода в газообразном или жидком состоянии. Температурные зависимости изменения стандартной энергии Гиббса образования сульфидов металлов из

оксидов рассчитывались термодинамическим методом по эмпирическому уравнению (2) для двух температурных интервалов 298-373К, вода находится в жидком состоянии, и выше 373К, вода - в парообразном состоянии.

$$\Delta_r G^0(T) = A_0 + A_1 \cdot T + A_2 \cdot T^2 + A_3 \cdot T^{-1} + A_4 \cdot T \cdot \ln T \quad (2)$$

Эмпирические коэффициенты уравнения (2), рассчитанные по термодинамическим данным [1, 2], для температурного интервала 298-373К приведены в таблице 1.

Эмпирические коэффициенты уравнения (2), рассчитанные по термодинамическим данным [1, 2], при температурах выше 373К приведены в таблице 2.

**Таблица 1. Эмпирические коэффициенты для температурного интервала 298- 373К**

Уравнение реакции	$\Delta_r G^0_T = A_0 + A_1 \cdot T + A_2 \cdot T^2 + A_3 \cdot T^{-1} + A_4 \cdot T \cdot \ln T$ (Дж/моль)				
	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$A_4$
$\text{CaO}_{(тв)} + \text{H}_2\text{S}_{(г)} = \text{CaS}_{(тв)} + \text{H}_2\text{O}_{(ж)}$	-116440	222,8	-0,02182	-709500	-16,6
$\text{MnO}_{(тв)} + \text{H}_2\text{S}_{(г)} = \text{MnS}_{(тв)} + \text{H}_2\text{O}_{(ж)}$	-92485	280,0	-0,01584	-184000	-24,8
$\text{FeO}_{(тв)} + \text{H}_2\text{S}_{(г)} = \text{FeS}_{(тв)} + \text{H}_2\text{O}_{(ж)}$	-101757	115,6	-0,06800	-441500	6,51
$\text{NiO}_{(тв)} + \text{H}_2\text{S}_{(г)} = \text{NiS}_{(тв)} + \text{H}_2\text{O}_{(ж)}$	-123729	216,7	-0,03869	-362000	-15,5
$\text{CuO}_{(тв)} + \text{H}_2\text{S}_{(г)} = \text{CuS}_{(тв)} + \text{H}_2\text{O}_{(ж)}$	-158722	233,5	-0,01772	-730500	-19,7
$\text{ZnO}_{(тв)} + \text{H}_2\text{S}_{(г)} = \text{ZnS}_{(тв)} + \text{H}_2\text{O}_{(ж)}$	-125301	283,3	-0,01617	-534000	-25,4
$\text{CdO}_{(тв)} + \text{H}_2\text{S}_{(г)} = \text{CdS}_{(тв)} + \text{H}_2\text{O}_{(ж)}$	-15889	360,3	-0,01368	-362000	-37,2
$\text{SnO}_{(тв)} + \text{H}_2\text{S}_{(г)} = \text{SnS}_{(тв)} + \text{H}_2\text{O}_{(ж)}$	-90369	35,0	-0,02446	-552000	-19,3
$\text{PbO}_{(тв)} + \text{H}_2\text{S}_{(г)} = \text{PbS}_{(тв)} + \text{H}_2\text{O}_{(ж)}$	-142997	159,4	-0,01590	-362000	-7,9
$\text{BaO}_{(тв)} + \text{H}_2\text{S}_{(г)} = \text{BaS}_{(тв)} + \text{H}_2\text{O}_{(ж)}$	-199847	231,4	-0,01222	-546000	-23,2

**Таблица 2. Эмпирические коэффициенты уравнения при температурах выше 373К**

Уравнение реакции	$\Delta_r G^0(T) = A_0 + A_1 \cdot T + A_2 \cdot T^2 + A_3 \cdot T^{-1} + A_4 \cdot T \cdot \ln T$ (Дж/моль)					Температурный интервал
	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$A_4$	
$\text{CaO}_{(тв)} + \text{H}_2\text{S}_{(г)} = \text{CaS}_{(тв)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)}$	-66241,6	-56,7	-0,0033	-364000	6,3	373-1000
$\text{MnO}_{(тв)} + \text{H}_2\text{S}_{(г)} = \text{MnS}_{(тв)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)}$	-39857,6	-3,6	0,0026	-200500	-1,8	373-1800
$\text{FeO}_{(тв)} + \text{H}_2\text{S}_{(г)} = \text{FeS}_{(тв)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)}$	-47635,1	-190,0	-0,0054	-96000	29,4	373-410
$\text{NiO}_{(тв)} + \text{H}_2\text{S}_{(г)} = \text{NiS}_{(тв)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)}$	-73530,1	-62,8	-0,0202	-16500	7,4	373-600
$\text{CuO}_{(тв)} + \text{H}_2\text{S}_{(г)} = \text{CuS}_{(тв)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)}$	-115536,0	-23,8	-0,0225	352000	3,2	373-1260
$\text{ZnO}_{(тв)} + \text{H}_2\text{S}_{(г)} = \text{ZnS}_{(тв)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)}$	-75782,8	8,3	-0,0053	-188500	-2,5	373-1200
$\text{CdO}_{(тв)} + \text{H}_2\text{S}_{(г)} = \text{CdS}_{(тв)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)}$	-108695,0	80,7	0,0047	-16500	-14,2	373-1260
$\text{SnO}_{(тв)} + \text{H}_2\text{S}_{(г)} = \text{SnS}_{(тв)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)}$	-40171,2	-39,1	-0,0059	-206500	3,6	373-880
$\text{PbO}_{(тв)} + \text{H}_2\text{S}_{(г)} = \text{PbS}_{(тв)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)}$	-97459,6	-15,3	0,0025	-16500	-0,6	373-900
$\text{BaO}_{(тв)} + \text{H}_2\text{S}_{(г)} = \text{BaS}_{(тв)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)}$	-75028,8	-41,2	-0,0053	-200500	-0,2	373-1000

Вычисления изменения стандартной энергии Гиббса в зависимости от температуры термодинамическим методом трудоемки, поэтому для практических расчетов можно применить линейное эмпирическое уравнение (3), обеспечивающее достаточную точность расчетов:

$$\Delta_r G^\circ = a + bT. \quad (3)$$

Эмпирические коэффициенты в уравнении (3), определенные на основе расчетных данных, полученных по уравнению (2), для химических реакций взаимодействия оксидов металлов и сероводорода в температурном интервале 298-373К

представлены в таблице 3, а для температур выше 373К в таблице 4.

Основные технологические процессы, включающие стадию очистки газообразных продуктов от сероводорода, таких как получение синтез-газа для производств метанола и аммиака, процессы нефтепереработки (крекинга, реформинга, гидроочистки т.п.) протекают в температурных интервалах 290 ÷ 550°C. Рассчитанные значения изменения стандартной энергии Гиббса по эмпирическому уравнению (3) для температурных интервалов 300 ÷ 500°C в рассмотренных реакциях приведены в таблице 5.

Таблица 3. Эмпирические коэффициенты в уравнениях  $\Delta_r G^\circ = a + bT$  в температурном интервале 298-373К

Уравнение реакции	$\Delta_r G^\circ = a + bT$ , кДж/моль			Температурный интервал
	a	b	$r^2$	
$\text{CaO}_{(тв)} + \text{H}_2\text{S}_{(г)} = \text{CaS}_{(тв)} + \text{H}_2\text{O}_{(ж)}$	-112,70	0,10	0,9998	298-373
$\text{MnO}_{(тв)} + \text{H}_2\text{S}_{(г)} = \text{MnS}_{(тв)} + \text{H}_2\text{O}_{(ж)}$	-83,52	0,10	0,9999	298-373
$\text{FeO}_{(тв)} + \text{H}_2\text{S}_{(г)} = \text{FeS}_{(тв)} + \text{H}_2\text{O}_{(ж)}$	-98,96	0,12	0,9999	298-373
$\text{NiO}_{(тв)} + \text{H}_2\text{S}_{(г)} = \text{NiS}_{(тв)} + \text{H}_2\text{O}_{(ж)}$	-116,38	0,88	0,9997	298-373
$\text{CuO}_{(тв)} + \text{H}_2\text{S}_{(г)} = \text{CuS}_{(тв)} + \text{H}_2\text{O}_{(ж)}$	-154,53	0,94	0,9998	298-373
$\text{ZnO}_{(тв)} + \text{H}_2\text{S}_{(г)} = \text{ZnS}_{(тв)} + \text{H}_2\text{O}_{(ж)}$	-118,18	1,03	0,9998	298-373
$\text{CdO}_{(тв)} + \text{H}_2\text{S}_{(г)} = \text{CdS}_{(тв)} + \text{H}_2\text{O}_{(ж)}$	-147,09	1,00	0,9997	298-373
$\text{SnO}_{(тв)} + \text{H}_2\text{S}_{(г)} = \text{SnS}_{(тв)} + \text{H}_2\text{O}_{(ж)}$	-84,49	-1,08	0,9998	298-373
$\text{PbO}_{(тв)} + \text{H}_2\text{S}_{(г)} = \text{PbS}_{(тв)} + \text{H}_2\text{O}_{(ж)}$	-140,72	0,97	0,9997	298-373
$\text{BaO}_{(тв)} + \text{H}_2\text{S}_{(г)} = \text{BaS}_{(тв)} + \text{H}_2\text{O}_{(ж)}$	-197,99	0,69	0,9997	298-373

Таблица 4. Эмпирические коэффициенты в уравнениях  $\Delta_r G^\circ = a + bT$  для температур выше 373К

Уравнение реакции	$\Delta_r G^\circ = a + bT$ , кДж/моль			Температурный интервал
	a	b	$r^2$	
$\text{CaO}_{(тв)} + \text{H}_2\text{S}_{(г)} = \text{CaS}_{(тв)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)}$	-70,04	-0,13	1	373-1000
$\text{MnO}_{(тв)} + \text{H}_2\text{S}_{(г)} = \text{MnS}_{(тв)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)}$	-41,25	-0,12	0,9981	373-1800
$\text{FeO}_{(тв)} + \text{H}_2\text{S}_{(г)} = \text{FeS}_{(тв)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)}$	-58,71	-0,11	0,9992	373-410
$\text{NiO}_{(тв)} + \text{H}_2\text{S}_{(г)} = \text{NiS}_{(тв)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)}$	-72,45	-0,29	0,9992	373-600
$\text{CuO}_{(тв)} + \text{H}_2\text{S}_{(г)} = \text{CuS}_{(тв)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)}$	-103,66	-0,36	0,9841	373-1260
$\text{ZnO}_{(тв)} + \text{H}_2\text{S}_{(г)} = \text{ZnS}_{(тв)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)}$	-71,47	-0,19	0,9927	373-1200
$\text{CdO}_{(тв)} + \text{H}_2\text{S}_{(г)} = \text{CdS}_{(тв)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)}$	-101,02	-0,20	0,9973	373-1260
$\text{SnO}_{(тв)} + \text{H}_2\text{S}_{(г)} = \text{SnS}_{(тв)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)}$	-40,82	-0,19	0,9992	373-880
$\text{PbO}_{(тв)} + \text{H}_2\text{S}_{(г)} = \text{PbS}_{(тв)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)}$	-98,04	-0,17	0,9998	373-900
$\text{BaO}_{(тв)} + \text{H}_2\text{S}_{(г)} = \text{BaS}_{(тв)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)}$	-73,14	-0,50	0,9996	373-1000

Таблица 5. Изменения стандартной энергии Гиббса  $\Delta_r G^\circ(T)$  для температурных интервалов 300 ÷ 500°C

Уравнение реакции	$\Delta_r G^\circ(T)$ , кДж/моль				
	T, K				
	573	623	673	723	773
$\text{CaO}_{(тв)} + \text{H}_2\text{S}_{(г)} = \text{CaS}_{(тв)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)}$	-144,53	-151,03	-157,53	-164,03	-170,53
$\text{MnO}_{(тв)} + \text{H}_2\text{S}_{(г)} = \text{MnS}_{(тв)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)}$	-110,01	-116,01	-122,01	-128,01	-134,01
$\text{FeO}_{(тв)} + \text{H}_2\text{S}_{(г)} = \text{FeS}_{(тв)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)}$	-121,74	-127,24	-132,74	-138,24	-143,74
$\text{NiO}_{(тв)} + \text{H}_2\text{S}_{(г)} = \text{NiS}_{(тв)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)}$	-238,62	-253,12	-267,62	-282,12	-296,62
$\text{CuO}_{(тв)} + \text{H}_2\text{S}_{(г)} = \text{CuS}_{(тв)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)}$	-309,94	-327,94	-345,94	-363,94	-381,94
$\text{ZnO}_{(тв)} + \text{H}_2\text{S}_{(г)} = \text{ZnS}_{(тв)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)}$	-82,43	-83,38	-84,34	-85,29	-86,25
$\text{CdO}_{(тв)} + \text{H}_2\text{S}_{(г)} = \text{CdS}_{(тв)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)}$	-215,62	-225,62	-235,62	-245,62	-255,62
$\text{SnO}_{(тв)} + \text{H}_2\text{S}_{(г)} = \text{SnS}_{(тв)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)}$	-149,69	-159,19	-168,69	-178,19	-187,69
$\text{BaO}_{(тв)} + \text{H}_2\text{S}_{(г)} = \text{BaS}_{(тв)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)}$	-359,64	-384,64	-409,64	-434,64	-459,64

Выполненные расчеты показали, что в температурных интервалах 300 ÷ 500°C равновесие в реакциях взаимодействия оксидов металлов и сероводорода сдвинуто в сторону образования сульфидов металлов. Следовательно, увеличение температуры способствует повышению серопоглощения хемосорбентами на основе оксидов

металлов. Таким образом, по максимальному значению изменения энергии Гиббса образования сульфидов металлов, согласно уравнения (1), представленные в таблице 5, можно выбрать соответствующий оксид, как материал хемосорбента, с учетом их физико-химических свойств и экономической целесообразности.

*Семеняко Дмитрий Михайлович, магистр 1 курса факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

*Абу Амриа Ольга Александровна, аспирант 2 курса факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

*Молодцова Мария Юрьевна, аспирант 4 курса Химико-технологического факультета НИРХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Новомосковск.*

*Добрыднев Сергей Владимирович, д.х.н., профессор, и.о. заместителя директора по учебной и научной работе НИРХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Новомосковск.*

### Литература

1. Рябин В.А., Остроумов М.А., Свит Т.Ф. Термодинамические свойства веществ. Справочник. - Л.: Химия, 1977. -392 с.
2. Зефилов А.П. Термодинамические свойства неорганических веществ. Справочник. – М.: Автомиздат, 1965.- 459 с.

*Semenyako Dmitry Mikhailovich, Abu Amria Olga Aleksandrovna, Molodtsova Maria Yuryevna, Dobrydnev Sergey Vladimirovich*

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Novomoskovsk Institute, Novomoskovsk, Russia.  
\*e-mail: sdobrydnev@nirhtu.ru

### THERMODYNAMIC ANALYSIS OF REACTIONS OF INTERACTION OF METAL OXIDES AND SULFIDE

#### Abstract

A thermodynamic analysis of the reactions of interaction of metal oxides and sulfide. Calculated temperature dependence of the change of standard Gibbs energies of formation of sulfides of metals from oxides by a thermodynamic method for the temperature interval 298-373K and above 373K.

**Key words:** the change in standard Gibbs energy, oxides of metals, sulfides of metals, sulfide, thermodynamic analysis of the chemical adsorbent.

УДК 535.37:538.958:54-482

А.А. Аккузина\*, Н.Н. Козлова, А.А. Горнак, А.В. Хомяков, Е.Н. Можевитина, И.Х. Аветисов

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

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

\* e-mail: akkuzina@yandex.ru

## СПЕКТРАЛЬНЫЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОЧИСТОГО КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО 8-ОКСИХИНОЛЯТА ЛИТИЯ

Синтезированы высокочистые порошкообразные образцы 8-оксихинолята лития (Liq). Исследованы их структурные и люминесцентные характеристики. Обнаружены две отличающиеся по люминесцентным свойствам фазы, которые были проассоциированы с различными полиморфными модификациями 8-оксихинолята лития по аналогии с три-(8-оксихинолятом) алюминия.

**Ключевые слова:** 8-оксихинолят лития, органические координационные соединения, органические люминофоры, полиморфизм, люминесценция.

В последние годы полупроводниковая органическая электроника сделала стремительный рывок. В значительной степени это произошло благодаря широкому распространению органических светоизлучающих диодных (ОСИД – OLED) устройств, которые применяются в системах отображения информации – дисплеях, информационных табло, осветительных системах.

Большая часть основных технических параметров OLED устройств зависит от функциональных материалов, которые используются при их изготовлении. И в первую очередь это относится к материалам эмиссионного слоя – органическим электролюминофорам. Перспективными соединениями для формирования эмиссионных слоев OLED являются низкомолекулярные соединения, которые имеют преимущества при изготовлении наноразмерных слоев OLED структур, осаждаемых методом вакуумного термического напыления, и отличаются высокими светотехническими характеристиками.

Наибольшее распространение к настоящему времени получили координационные соединения на основе органического лиганда и координационного атома. В качестве координационного атома в подавляющем большинстве случаев используются атомы металлов. Такие координационные соединения в OLED технологии принято называть металлоорганическими комплексами. Поскольку OLED устройство является полупроводниковым устройством, то к составляющим его материалам предъявляются те же требования, что и к классическим неорганическим полупроводникам [1]. И в первую очередь это относится к чистоте материала. В данном случае речь идет о фазовой чистоте и чистоте по примесным элементам.

Особенность металлоорганических комплексов заключается в возможности кристаллизоваться в нескольких полиморфных модификациях, которые при определенных условиях ухудшают фазовую чистоту основного рабочего материала. Фазовые примеси наряду с чистотой по примесным элементам используемого органического полупроводника

оказывают существенное влияние на основные светотехнические характеристики OLED устройства.

Выявление связи между условиями синтеза, получаемой примесной и фазовой чистотой, с учетом полиморфизма металлоорганического комплексного соединения, и электрофизическими свойствами изготовленной на его основе органической светоизлучающей структуры является необходимым условием успешной разработки технологии высокоэффективных OLED устройств.

Интерес исследователей к комплексам 8-оксихинолина появился после открытия Тангом и сотрудниками высоких электролюминесцентных свойств три-(8-оксихинолята) алюминия ( $Alq_3$ ) в составе органической диодной структуры [2]. Данное открытие в совокупности с относительно недорогим и доступным синтезом  $Alq_3$  задало направление поиска высокоэффективных органических материалов применительно к OLED устройствам. Для высокочистого кристаллического  $Alq_3$  установлено 5 полиморфных модификаций отличающихся как по структуре, так и по спектрально-люминесцентным характеристикам [3].

8-оксихинолят лития (Liq) нашел широкое применение в качестве электронно-инжекционного слоя в составе OLED [4]. Известны применения его как эмиссионного материала голубого цвета свечения [5], который является наиболее проблемным в OLED технологии. Однако комплексные исследования спектральных, люминесцентных и структурных свойств данного соединения в литературе не описаны, тогда как именно понимание природы вещества и ее связь с технологическими процессами синтеза данного материала позволит получить необходимую информацию для формирования высокоэффективных OLED приборов.

Высокочистый Liq (99,9991 и 99,9997 мас.%, ICP-MS NexION 300D (Perkin Elmer, USA)) был получен в результате вакуумной сублимации ( $p = 3 \times 10^{-5}$  Па) исходного порошкообразного образца (99,9795 мас.%), синтезированного по реакции ( $pH = 10$ ,  $t = 50^\circ C$ ):



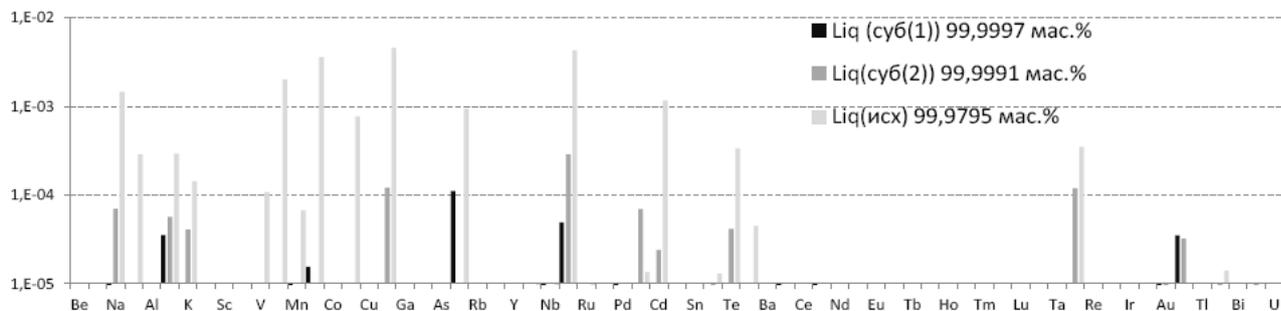


Рис. 1. Распределение примесных элементов в различных препаратах Liq по данным ICP-MS, мас.%

В ходе сублимационной очистки (Рис. 1) выделено две фракции 8-оксихинолята лития, осажденных на трубке-приемнике при более высокой ( $\text{Liq}^{\text{суб}(2)}$ ) и более низкой ( $\text{Liq}^{\text{суб}(1)}$ ) температуре. По различному цвету свечения при УФ возбуждении данные фракции мы проассоциировали с различными полиморфными модификациями кристаллического Liq по аналогии с  $\text{Alq}_3$ .

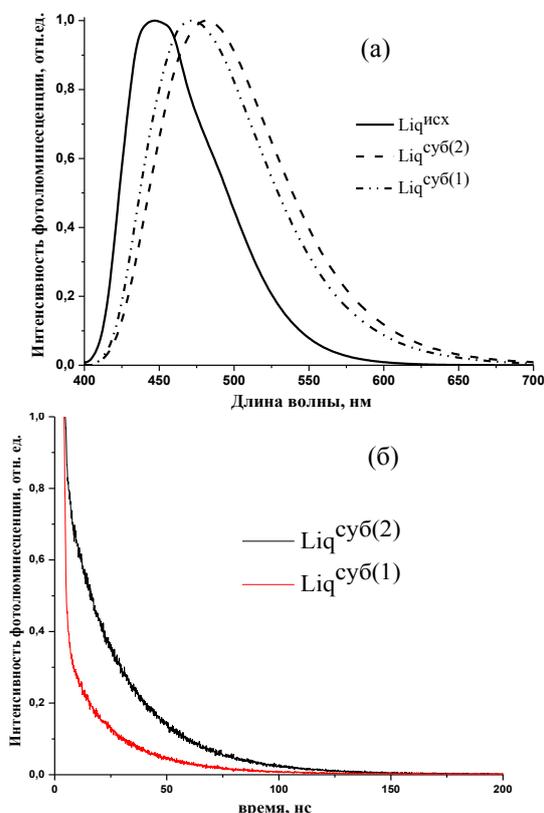


Рис. 2. Фотолуминесцентные свойства различных препаратов Liq: спектры фотолуминесценции при  $\lambda_{\text{возб}} = 370$  нм и  $T=300\text{K}$  (а) и кинетика затухания фотолуминесценции на длинах волн 472 нм ( $\text{Liq}^{\text{суб}(1)}$ ) и 482 нм ( $\text{Liq}^{\text{суб}(2)}$ ) (б).

Анализ спектров люминесценции исходного 8-оксихинолята лития, вакуумно-высушенного после стадии «мокрого» синтеза ( $\text{Liq}^{\text{исх}}$ ), и десублимированных порошков ( $\text{Liq}^{\text{суб}(2)}$ ) и ( $\text{Liq}^{\text{суб}(1)}$ ) показал, что освобожденный от примесей посторонних органических фаз 8-оксихинолят лития ( $\lambda_{\text{max}}^{\text{ФЛ}} = 472$  и 482 нм) демонстрирует bathochromic сдвиг спектральной полосы относительно спектра исходного порошкообразного образца Liq ( $\lambda_{\text{max}}^{\text{ФЛ}} = 447$  нм) (Рис. 2).

Анализ кинетики затухания фотолуминесценции (ФЛ) сублимационно очищенных порошков при соответствующей длине волны максимума фотолуминесценции  $\lambda_{\text{max}}^{\text{ФЛ}}$  (Рис. 2) показал, что кривая кинетика затухания ФЛ удовлетворительно описывается двумя экспонентами, что указывает на наличие в материалах двух типов центров свечения с быстрым и медленным затуханием. Обнаружено, что со смещением люминесценции Liq в синюю область по аналогии с  $\text{Alq}_3$  время жизни быстрозатухающих ( $\tau_1$ ) и долготзатухающих ( $\tau_2$ ) центров снижается (Таблица 1).

Колебательные спектры (ИК - Tensor-27 и КРС – Ocean Optics, QE65000) образцов  $\text{Liq}^{\text{суб}(1)}$  и  $\text{Liq}^{\text{суб}(2)}$  значимых различий не выявили (Рис. 3), однако полностью подтвердили структуру кристаллического Liq, описанную в литературе [6]. Отсутствие различий в колебательных спектрах указывает на возможную существенную структурную аналогию двух полиморфов, как это наблюдается для  $\alpha$ - и  $\beta$ -  $\text{Alq}_3$  [4].

Таблица 1. Результаты обработки кинетики затухания ФЛ с использованием уравнения  $Y = A1 \times \exp(-x / \tau_1) + A2 \times \exp(-x / \tau_2) + Y0$

Образец	$\lambda_{\text{max}}^{\text{ФЛ}}$ , нм	$Y0$	$A1$	$\tau_1$ , нс	$A2$	$\tau_2$ , нс
$\beta$ - $\text{Alq}_3$	518	$6,7 \pm 0,19 \times 10^{-3}$	$0,14 \pm 0,01$	$8,09 \pm 0,42$	$0,84 \pm 9,2 \times 10^{-3}$	$24,26 \pm 0,14$
$\alpha$ - $\text{Alq}_3$	501	$4,0 \pm 0,12 \times 10^{-3}$	$0,38 \pm 0,01$	$5,86 \pm 0,24$	$1,06 \pm 1,1 \times 10^{-2}$	$18,28 \pm 0,09$
$\text{Liq}^{\text{суб}(2)}$	482	$2,7 \pm 0,15 \times 10^{-3}$	$9,60 \pm 0,81$	$1,26 \pm 0,03$	$0,93 \pm 1,3 \times 10^{-3}$	$25,97 \pm 0,04$
$\text{Liq}^{\text{суб}(1)}$	472	$3,2 \pm 0,12 \times 10^{-3}$	$94,98 \pm 3,62$	$0,84 \pm 0,01$	$0,43 \pm 1,3 \times 10^{-3}$	$20,97 \pm 0,07$

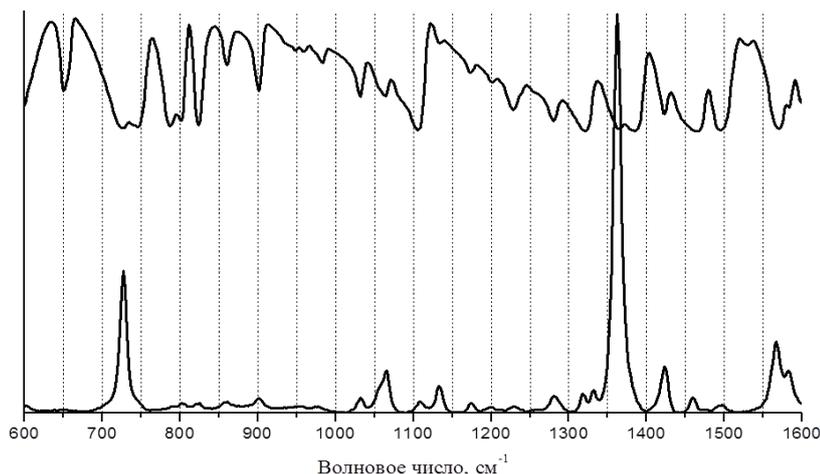


Рис. 3. Инфракрасный спектр пропускания (вверху) и спектр комбинационного рассеяния света (внизу) высокочистого кристаллического люминофора Liq<sup>cy6(1)</sup>.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-32-00763.

*Аккузина Алина Александровна, аспирантка кафедры химии и технологии кристаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

*Козлова Наталья Николаевна, студентка 4 курса кафедры химии и технологии кристаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

*Горнак Анастасия Андреевна, студентка 4 курса кафедры химии и технологии кристаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

*Хомяков Андрей Владимирович, ведущий инженер кафедры химии и технологии кристаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

*Можжевитина Елена Николаевна, к.х.н., старший научный сотрудник кафедры химии и технологии кристаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

*Аветисов Игорь Христофорович профессор, д.х.н. кафедры химии и технологии кристаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

#### Литература

1. Девярых Г. Г. Введение в теорию глубокой очистки веществ. – Наука, 1981.
2. Tang C.W., et al. Organic electroluminescent diodes //Appl. Phys. Lett. - 1987. - Т. 51. С. 913-915.
3. Avetisov R. I. et al. New hybrid materials for organic light-emitting diode devices //Russian Microelectronics. – 2014. – Т. 43. – №. 8. – С. 526-530
4. Park S. et al. Work function reduction using 8-hydroxyquinolinolato-lithium for efficient inverted devices //Chemical Physics Letters. – 2016. – Т. 652. – С. 102-105
5. Kim Y., Lee J. G., Kim S. Blue Light - Emitting Device Based on a Unidentate Organometallic Complex Containing Lithium as an Emission Layer //Advanced Materials. – 1999. – Т. 11. – №. 17. – С. 1463-1466
6. Bhagat S. A. et al. Synthesis and characterization of pure and Li<sup>+</sup> activated Alq<sub>3</sub> complexes for green and blue organic light emitting diodes and display devices //Luminescence. – 2014. – Т. 29. – №. 5. – С. 433-439.

*Akkuzina Alina Alexandrovna\*, Kozlova Natalya Nikolaevna, Gornak Anastasia Andreevna, Khomyakov Andrey Vladimirovich, Mozhevitina Elena Nikolaevna, Avetissov Igor Christophorovich.*

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

\* e-mail: akkuzina@yandex.ru

## SPECTRAL AND LUMINESCENT PROPERTIES OF HIGH PURE CRYSTALLINE 8-HYDROXYQUINOLATOLITHIUM

### Abstract

The high pure powders 8-hydroxyquinolatolithium (Liq) were synthesized. Their structural and luminescent properties were studied. The two crystalline phase were determined resulted from different fluorescent properties. We attributed these phases with different polymorphic modifications of 8-hydroxyquinolato lithium by analogy with tris(8-hydroxyquinoline) aluminum.

**Key words:** 8-hydroxyquinolatolithium, organic coordination compounds, organic phosphors, polymorphism, luminescence.

УДК 54-162:538.958:54-482:548.4

А.А. Аккузина\*, Е.П. Долотова, А.В. Хомяков, А.В. Жуков, И.Х. Аветисов

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

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

\* e-mail: akkuzina@yandex.ru

**СТРУКТУРНЫЕ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОЧИСТОГО КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ТРИ-(8-ОКСИХИНОЛЯТА) ГАЛЛИЯ**

Синтезированы однофазные кристаллические образцы три-(8-оксихинолята) галлия ( $GaQ_3$ ) с чистотой 99,998 мас.%. Исследовано влияние условий синтеза: температуры и парциального давления пара 8-оксихинолина ( $P_{8-Hq}$ ) на структурные и люминесцентные характеристики кристаллического  $GaQ_3$ . Обнаружено, что увеличение  $P_{8-Hq}$  приводит к изменению максимума спектров фотолюминесценции и объема элементарной ячейки.

**Ключевые слова:** три-(8-оксихинолят) галлия, органические координационные соединения, органические люминофоры, люминесценция, точечные дефекты.

Электролюминесценция в органических материалах была обнаружена еще в 50-х гг. прошлого столетия. Однако перспектива практического применения данного явления стала возможна лишь после создания в 1987 г. первого эффективного светоизлучающего диода на основе органического электролюминесцентного координационного соединения три-(8-оксихинолята) алюминия ( $Alq_3$ ), положившего начало нового направления полупроводниковой электроники - органические светоизлучающие диоды (ОСИД – OLED).

Стремительное развитие новых поколений полупроводниковых устройств на основе органических электролюминофоров создает проблему развития фундаментальных основ для производства высококачественных органических полупроводниковых материалов. На сегодняшний день уровень чистоты около 5N (уровень примесей составляет 10-3 мас.%) для данных материалов принят за стандарт, тогда как в случае неорганических кристаллических полупроводников говорят о чистоте 6N-7N (уровень примесей - 10-4-10-5 мас.%). В этом случае значительным становится вклад в свойства материала дефектов нестехиометрии.

Нестехиометрия - отклонение от строгой периодичности в расположении частиц, составляющих решетку кристалла. Для реальных кристаллических веществ при температурах выше 0 К отклонение от стехиометрии является неизбежным вследствие термодинамических законов [1]. В OLED технологии при изготовлении тонких функциональных слоев органического полупроводникового материала методом вакуумного термического испарения формируются молекулярные кристаллы. На них распространяются те же термодинамические закономерности, что и на кристаллы неорганических веществ, т.е. в их структуре могут быть дефектные участки на уровне пропущенных единичных атомов. При определенных сравнительно низких концентрациях примесей дефекты нестехиометрии в органических молекулярных кристаллических материалах могут конкурировать по силе своего воздействия на функциональные свойства с дефектами, обусловленными примесями.

В свою очередь установление связи между условиями синтеза, получаемыми свойствами органических полупроводниковых материалов и электролюминесцентными характеристиками светоизлучающих структур на их основе позволит сформулировать требования по примесной чистоте и дефектности при создании новых, высокоэффективных

органических функциональных материалов для OLED технологий.

Лидирующая позиция среди металлоорганических и органических веществ по значимости и частоте использования в OLED по-прежнему остается за три-(8-оксихинолятом) алюминия, благодаря его высоким люминесцентным и электронно-транспортным свойствам. Проявление нестехиометрии в кристаллических образцах  $Alq_3$  обсуждалось ранее в работе [2]. Три-(8-оксихинолят) галлия ( $GaQ_3$ ) является структурным аналогом  $Alq_3$ . Как и  $Alq_3$ ,  $GaQ_3$  в зависимости от температуры синтеза может кристаллизоваться в виде 5 различных полиморфных модификаций [3].  $GaQ_3$  обладает более высокими проводящими свойствами, по сравнению с  $Alq_3$ , и является перспективным полупроводниковым материалом для формирования электронно-транспортного слоя OLED. Данная работа является развитием темы нестехиометрии в металлоорганических координационных соединениях.

Высококачественные образцы три-(8-оксихинолята) галлия (99,9980 мас.%, ICP-MS NexION 300D (Perkin Elmer, USA)) и 8-оксихинолина (99,9997 мас.%) были получены в результате сублимационной очистки исходных порошкообразных образцов.

При анализе нестехиометрии  $GaQ_3$  мы рассматривали его как квазибинарное соединение, состоящее из Ga в качестве координационного атома и 8-оксихинолина (8-Hq) в качестве основы лиганда. Такое допущение позволило проводить контролируемый синтез  $GaQ_3$  в условиях бивариантного равновесия  $SGaQ_3V$  при фиксированной температуре и парциальном давлении пара 8-оксихинолина ( $P_{8-Hq}$ ) (Рис.1).

Условия отжига при контролируемом  $P_{8-Hq}$  подбирались таким образом, чтобы не происходило разложения 8-Hq и не протекал перенос  $GaQ_3$  через паровую фазу в холодную часть ампулы. Для достижения термодинамического равновесия из-за сравнительно низкой рабочей температуры и большого размера лиганда процесс отжига  $GaQ_3$  проводили в течение суток в вакуумированных ампулах (10-5 торр), помещенных в двухзонную печь (Рис. 1).

Отжиг при температуре 210°C по результатам РФА (Bruker Advance [ $\lambda=1.54184 \text{ \AA}$  (Cu K $\alpha$ ),  $2\theta < 35^\circ$ ]) позволил получить однофазный препарат  $GaQ_3$   $\alpha$ -полиморфной модификации, со значимо отличающимися параметрами кристаллической решетки для образцов, синтезированных при различном  $P_{8-Hq}$  (Рис. 2).

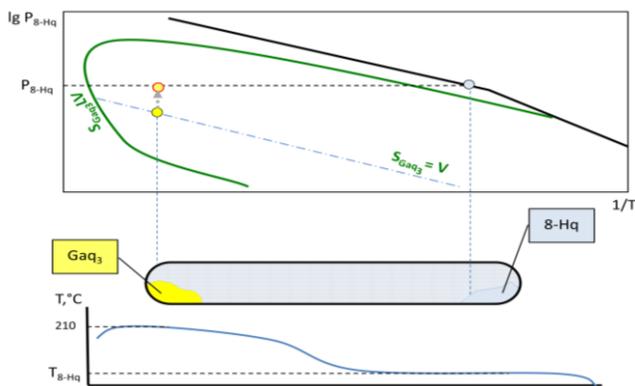


Рис. 1. Принципиальная схема отжига кристаллического Gaq<sub>3</sub> в условиях бивариантного равновесия  $S_{Gaq_3} = V$  при фиксированном давлении пара 8-Нq

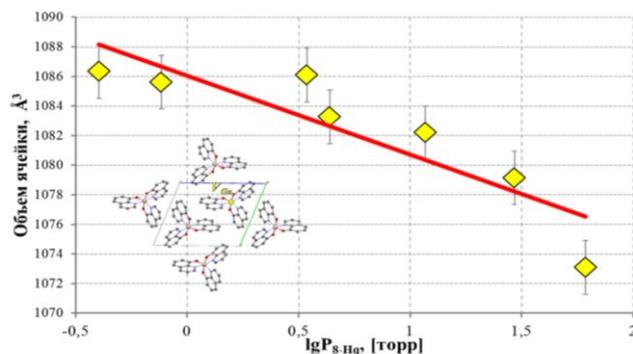


Рис. 2. Зависимость объема элементарной ячейки кристаллического  $\alpha$ -Gaq<sub>3</sub>, отожженного при различном  $P_{8-Hq}$  и предполагаемая упаковка структуры  $\alpha$ -Gaq<sub>3</sub> с вакансией атома Ga ( $V_{Ga}$ )

Анализ спектров фотолюминесценции (ФЛ) (Fluorolog FL3-22 (Horiba Jobin Yvon)) показал небольшие изменения в люминесцентных характеристиках образцов Gaq<sub>3</sub>, отожженных при различном  $P_{8-Hq}$ : с повышением

$P_{8-Hq}$  максимум фотолюминесценции сдвигался в коротковолновую область (Рис. 3).

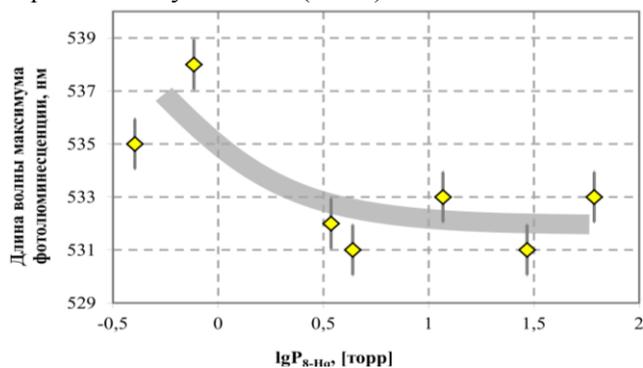


Рис. 3. Зависимость фотолюминесцентных свойств кристаллического Gaq<sub>3</sub>, отожженного при различном  $P_{8-Hq}$  ( $\lambda_{возб} = 370$  нм).

Систематическое снижение объема элементарной ячейки и гипсохромный сдвиг максимума длины волны ФЛ кристаллического Gaq<sub>3</sub> при увеличении  $P_{8-Hq}$  коррелирует с ранее отмеченными изменениями, происходящими в кристаллах Alq<sub>3</sub> под действием паров 8-Нq [2]. Как и в случае с Alq<sub>3</sub> мы полагаем, что наблюдаемые эффекты можно объяснить, допустив образование вакансий в узлах Ga в кристаллической упаковке, то есть нарушением стехиометрии в сторону избытка лиганда (Рис. 2). Данная гипотеза противоречит общепринятым представлениям о молекулярных кристаллах как о строго стехиометрических фазах, однако она получает экспериментальное подтверждение уже на втором соединении подобного типа.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-32-00763.

*Аккузина Алина Александровна, аспирант кафедры химии и технологии кристаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

*Долотова Екатерина Павловна, студентка 4 курса кафедры химии и технологии кристаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

*Хомяков Андрей Владимирович, ведущий инженер кафедры химии и технологии кристаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

*Жуков Александр Васильевич, ассистент кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

*Аветисов Игорь Христофорович, профессор, д.х.н. кафедры химии и технологии кристаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

### Литература

1. Ковтуненко П. В., Физическая химия твердого тела. Кристаллы с дефектами. - М., Высшая школа, 1998.
2. Avetissov I. C. et al. Non-stoichiometry of tris (8-hydroxyquinoline) aluminium: is it possible? // CrystEngComm. – 2016. – Т. 18. – №. 12. – С. 2182-2188.
3. Avetisov R. I. et al. Polymorphism of tris (8-hydroxyquinoline) aluminum, gallium, and indium //Doklady Chemistry. – Springer US, 2014. – Т. 454. – №. Part 1. – С. 6-8.

*Akkuzina Alina Alexandrovna\*, Dolotova Ekaterina Pavlovna, Khomyakov Andrey Vladimirovich, Zhukov Aleksander Vasil'jevich, Avetissov Igor Christophorovich*

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

\* e-mail: akkuzina@yandex.ru

### STRUCTURAL AND SPECTRAL PROPERTIES OF HIGH PURE CRYSTAL COMPLEX TRIS-(8-HYDROXYQUINOLINE) GALLIUM

**Abstract.** A single-phase high pure (99.998wt%) tris(8-hydroxyquinoline) gallium (Gaq<sub>3</sub>) crystalline samples were synthesized under controlled temperature and 8-hydroxyquinoline partial pressure ( $P_{8-Hq}$ ). The influence of  $P_{8-Hq}$  on structural and luminescent characteristics of Gaq<sub>3</sub> crystalline samples was examined. It was found out that the  $P_{8-Hq}$  increase resulted in hypsochome shift of photoluminescent maximum and decrease of cell volume of crystalline Gaq<sub>3</sub>.

**Key words:** tris(8-hydroxyquinoline) gallium, organic coordination compounds, organic phosphors, luminescence, point defects.

УДК 54-165.2: 535.372

Е.О. Горохова\*, А.В. Кулебякин, Е.Е. Ломонова

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

125047, Москва, Миусская площадь, дом 9

\* e-mail: [gorokhovaeo@gmail.com](mailto:gorokhovaeo@gmail.com)**СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ, ЛЕГИРОВАННЫХ ИОНАМИ  $Yb^{3+}$** 

Методом направленной кристаллизации расплава в холодном контейнере с использованием прямого высокочастотного нагрева выращена серия кристаллов диоксида циркония стабилизированного оксидом иттрия и дополнительно легированного оксидом иттербия. Все полученные кристаллы имеют тетрагональную кристаллическую решетку и развитую двойниковую доменную структуру. Измерены плотность и микротвердость синтезированных кристаллов, исследовано влияние послеростового отжига на воздухе и вакууме на данные характеристики.

**Ключевые слова:** диоксид циркония, оксид иттрия, оксид иттербия, фианит, стабилизация высокотемпературной фазы

Развитие современной техники невозможно без поиска новых особо прочных и износостойких материалов, а также улучшения свойств уже применяемых. Одним из таких материалов являются кристаллы на основе диоксида циркония. Они обладают уникальным сочетанием физико-химических свойств: высокой прочностью и твердостью, а также повышенной стойкостью к агрессивным средам. Кроме того, эти кристаллы обладают стойкостью к абразивному износу, низким коэффициентом трения, что способствует увеличению срока службы деталей и минимальной деградации свойств, в том числе при высоких температурах. Эти свойства связаны с особенностями структуры и фазового состава кристаллов, которые напрямую зависят от химического состава, режимов роста кристаллов, от их последующей термической и механической обработки (например, отжиг на воздухе или в вакууме) [1-3].

В качестве конструкционного материала наибольший интерес, как прочного и износостойкого материала, представляют кристаллы частично стабилизированного диоксида циркония (ЧСЦ). Кристаллы ЧСЦ – это твердый раствор диоксида циркония с небольшими добавками примесей редкоземельных или переходных элементов (от 2.5 до 5 мол.%). Кристаллы ЧСЦ являются перспективным многофункциональным материалом с широким спектром применения, который охватывает область применения керамических материалов на основе  $ZrO_2$  и некоторые новые направления использования, такие как хирургический инструмент, детали машин, работающих при высоких температурах и т.д.

Целью данной работы было исследование влияния легирования кристаллов ЧСЦ ионами  $Yb^{3+}$ , а также послеростовой высокотемпературной обработки на их структуру

и физико-химические свойства. Для достижения поставленной в работе цели была синтезирована серия кристаллов ЧСЦ разного химического состава: 97.2мол.% $ZrO_2$ -1.0мол.% $Y_2O_3$ -1.8мол.% $Yb_2O_3$ , 97.2мол.% $ZrO_2$ -2.0мол.% $Y_2O_3$ -0.8мол.% $Yb_2O_3$ , 97.2мол.% $ZrO_2$ -2.5мол.% $Y_2O_3$ -0.3мол.% $Yb_2O_3$ , 96.3мол.% $ZrO_2$  – 3.4мол.% $Y_2O_3$  – 0.3мол.% $Yb_2O_3$ . Кристаллы выращивали методом направленной кристаллизации в холодном контейнере с использованием прямого высокочастотного нагрева на установке «Кристалл-407» со скоростью роста 10 мм/ч.

Методом рентгенофазового анализа на установке Bruker D8 проведено исследование фазового состава синтезированных кристаллов. Показано, что все исследуемые образцы кристаллов ЧСЦ имеют тетрагональную структуру и состоят из двух фаз отличающихся друг от друга степенью тетрагональности (с/а): трансформируемая t-фаза и нетрансформируемая t'-фаза. Трансформируемая фаза при приложении механической нагрузки может переходить в моноклинную фазу. Данный процесс сопровождается увеличением объема кристаллической решетки и является одним из механизмов упрочнения материала, затрудняющий распространение трещин в кристалле при их возникновении. Сравнивая результаты фазового анализа кристаллов ЧСЦ полученные в нашей работе с результатами, полученными ранее [4] на кристаллах аналогичного состава, но легированных другими редкоземельными элементами видно, что при одних и тех же суммарных концентрациях примесей фазовый состав может сильно отличаться, особенно это заметно при низких концентрациях оксида иттрия (табл. 1). Это свидетельствует о том, что величина ионного радиуса примеси заметно влияет на стабилизацию высокотемпературной модификации диоксида циркония. За счет более низкого значения ионного радиуса иттербия по

сравнению с Er и Nd в кристаллах ЧСЦ с Yb наблюдается стабилизация двух тетрагональных фаз, даже при низких концентрациях легирующих примесей.

Таблица 1. Фазовый состав кристаллов ЧСЦ

Химический состав, мол.% где R= Er, Nd, Yb	Фазовый состав		
	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
ZrO <sub>2</sub> – 1 Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 1.8 R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	t	t+m	t+ t'
ZrO <sub>2</sub> – 2 Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 0.8 R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	t+ t'	t	t+ t'
ZrO <sub>2</sub> – 2.5 Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 0.3 R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	t+ t'	t+ t'	t+ t'
ZrO <sub>2</sub> – 3.4 Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 0.3 R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	t+ t'	t+ t'	t+ t'

Эксперименты по изучению структуры синтезированных кристаллов ЧСЦ легированных ионами Yb<sup>3+</sup>, были выполнены методом просвечивающей электронной микроскопии на микроскопе JEM-2100, при ускоряющем напряжении 200 kV. Из анализа полученных изображений (рис. 1) следует, что все образцы имеют ярко выраженную двойниковую доменную структуру с размером мельчайших доменов около 10-20 нм.

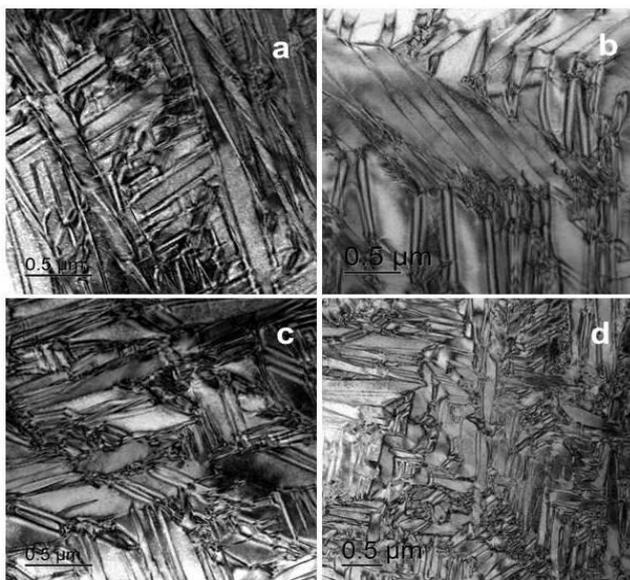


Рис. 1. Изображения структуры для образцов кристаллов ЧСЦ:

- a) ZrO<sub>2</sub> -1.0 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-1.8 Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, b) ZrO<sub>2</sub> -2.0 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.8 Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  
c) ZrO<sub>2</sub>-0.3 Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-2.5 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, d) ZrO<sub>2</sub> -3.4 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.3 Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Данная структура формируется при росте кристалла во время его остывания, когда происходит кубическо-тетрагональный фазовый переход. В результате данного перехода в материале возникают напряжения, аккомодация которых осуществляется за счет формирования подобной структуры.

В рамках данной работы были проведены исследования плотности и микротвердости синтезированных кристаллов и влияние на данные характеристики послеростового отжига на воздухе и в вакууме при 1200 °С в течение 3 часов. Плотность кристаллов ЧСЦ была измерена методом гидростатического взвешивания на аналитических электронных весах (табл. 2). Полученные результаты свидетельствуют о том, что при данных условиях отжига не происходит существенных изменений структуры материала, т.к. плотность практически не изменяется. Это говорит о стабильности фазового состава кристаллов ЧСЦ легированных иттербием в условиях термической обработки даже при низких концентрациях оксида иттрия, в отличие от кристаллов аналогичного состава с церием, в которых наблюдались фазовые превращения [5].

Измерения микротвердости проводили на цифровом микротвердомере HVS-1000 методом Виккерса при нагрузке 300 г (табл. 3). Видно, что отжиг, как на воздухе, так и в вакууме положительно влияет на показатели микротвердости. Очевидно, что во время термической обработки происходит снятия остаточных напряжений, возникающих в кристалле в процессе роста, что приводит к увеличению значений микротвердости для всех исследуемых образцов.

Таблица 2. Плотность кристаллов ЧСЦ

Состав, мол.%	Плотность, г/см <sup>3</sup>		
	После роста	После отжига (воздух)	После отжига (вакуум)
ZrO <sub>2</sub> – 1 Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 1.8 Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,205±0,063	6,244±0,012	6,259±0,018
ZrO <sub>2</sub> – 2 Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 0.8 Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,115±0,063	6,149±0,015	6,150±0,031
ZrO <sub>2</sub> – 2.5 Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 0.3 Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,106±0,021	6,096±0,032	6,120±0,033
ZrO <sub>2</sub> – 3.4 Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 0.3 Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,074±0,015	6,062±0,031	6,102±0,024

Таблица 3. Микротвердость кристаллов ЧСЦ

Состав, мол. %	Микротвердость Нv, кг/мм <sup>2</sup>		
	После роста	После отжига (воздух)	После отжига (вакуум)
ZrO <sub>2</sub> – 1 Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 1.8 Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1294±3	-	1476±5
ZrO <sub>2</sub> – 2 Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 0.8 Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1389±8	-	1389±8
ZrO <sub>2</sub> – 2.5 Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 0.3 Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1401±4	1462±5	1582±3
ZrO <sub>2</sub> – 3.4 Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 0.3 Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1475±7	1522±6	1529±1

Таким образом, можно сделать вывод, что дополнительное легирование кристаллов ЧСЦ ионами Yb<sup>3+</sup> благоприятно сказывается на стабильности фазового состава, а отжиг таких кристаллов не только не приводит к деградации их свойств, а наоборот, их улучшает, что очень важно

при эксплуатации изделий из кристаллов при повышенных температурах.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ, научный проект № 15-38-70053 мол\_а\_мос*

*Горохова Екатерина Олеговна, студент кафедры химии и технологии кристаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва*

*Кулебякин Алексей Владимирович, кандидат технических наук, старший научный сотрудник ИОФ им. А.М. Прохорова РАН, Россия, Москва,*

*Ломонова Елена Евгеньевна, доктор технических наук, заведующий лабораторией ИОФ им. А.М. Прохорова РАН, Россия, Москва*

### Литература

1. Ломонова Е.Е. Технология, свойства и применение кристаллов на основе диоксида циркония: дис. д. техн. наук. М., 2001.– 349 с.;
2. Christel P., Meunier A., Heller M., Torre J. P., Peille C. N. Mechanical properties and shortterm in vivo evaluation of yttrium oxide partially stabilized zirconia // J. Biomed. Mater. Res. – 1989. V. 23.– P. 45–61
3. Борик М.А., Бублик В.Т., Кулебякин А.В., Ломонова Е.Е., Милович Ф.О., Мызина В.А., Осико В.В., Серяков С.В., Табачкова Н.Ю. Структура и механические свойства кристаллов частично стабилизированного диоксида циркония после термообработки. // Физика твердого тела. – 2013.– Т. 55, №. 8 – с. 1578- 1584.
4. Рябочкина П.А., Борик М.А., Ломонова Е.Е., Кулебякин А.В., Милович Ф.О., Мызина В.А., Табачкова Н.Ю., Сидорова Н.В., Чабушкин А.Н. Структура, фазовый состав и спектрально-люминесцентные свойства кристаллов ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Физика твердого тела. 2015. Т. 57. № 8 С. 1549-1557
5. М.А. Борик, Т.В. Волкова, Е.Е. Ломонова, А.В. Кулебякин, В.А. Мызина, В.А. Панов, П.А. Рябочкина, Н.Ю. Табачкова, А.Н. Чабушкин, С.А. Хрущалина. Изучение тетрагонально-моноклинного фазового перехода в кристаллах ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> спектроскопическими методами // Физика твердого тела, 2015, Т. 57, № 10, С. 1934-1940

*Ekaterina Olegovna Gorohova\*, Alexey Vladimirovich Kulebyakin, Elena Evgenyevna Lomonova*

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

\* e-mail: [gorokhovaeo@gmail.com](mailto:gorokhovaeo@gmail.com)

### SYNTHESIS, STRUCTURE AND PROPERTIES OF CRYSTALS ZIRCONIA DOPED WITH Yb<sup>3+</sup>

#### Abstract

Series crystal zirconia stabilized with yttrium oxide and ytterbium oxide doped further grown by directional solidification into a cold container using a direct high-frequency heating. All of the resulting crystals have a tetragonal crystal lattice and the development of twinning domain structure. We measured the density and microhardness of synthetic crystals, investigated the influence of postgrowth annealed in air and vacuum on the characteristics of the data.

**Key words:** zirconia, yttrium oxide, ytterbium oxide, cubic zirconia, the stabilization of the high-temperature phase

УДК 532.785:548.523: 532.5.011

Дубовенко Е.В. Ермоchenков И.М\*. Садовский А.П. Аветисов И. Х.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия  
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20, \*ermochenkov\_i\_m@mail.ru**АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ РАСТВОРА ПРИ ВЫРАЩИВАНИИ КРИСТАЛЛОВ СУЛЬФАТА КОБАЛЬТА-ДИКАЛИЯ С АКТИВАЦИЕЙ ПРОЦЕССА АКСИАЛЬНЫМИ НИЗКОЧАСТОТНЫМИ ВИБРАЦИЯМИ**

В ходе работы было проведено исследование влияния аксиальных низкочастотных вибраций на рост кристаллов  $K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  из водных растворов методом снижения температуры. Измерены спектры поглощения в диапазоне 200–1100 нм. Проведено сравнения спектральных характеристик кристалла, выращенного с применением техники АНВ, и кристалла, выращенного без применения вибраций.

**Ключевые слова:** аксиальные низкочастотные вибрации, АНВ, солнечно слепая технология,  $K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ .

Первым этапом было моделирование ростовой системы, которое проводилось на смеси вода – глицерин рис. 1, были определены оптимальные значения характеристик вибрационного воздействия – частота 20 Гц и амплитуда 4 мм. Скорость потоков в области растущего кристалла составляла 40,5 см/мин.

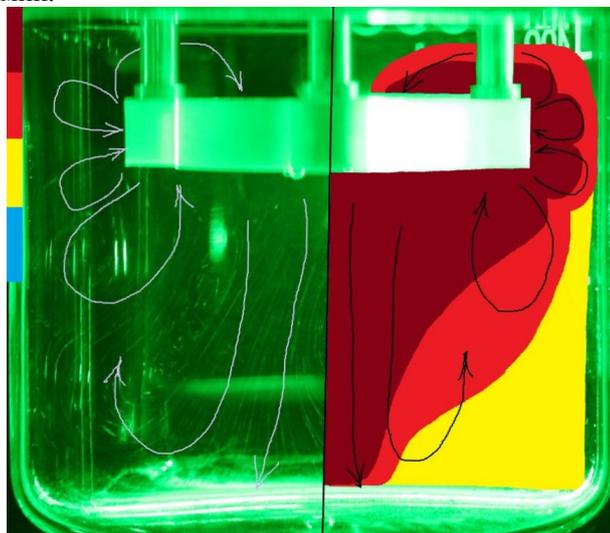


Рис. 1 Физическое моделирование ростового процесса: фотографии потоков в модельной системе вода-глицерин (слева) и распределение потоков по скоростям (справа)

Насыщение раствора проводилось в термостатированной емкости при температуре начала роста в течение 24 часов, затем раствор фильтровали под давлением через полипропиленовый фильтр с размером пор 1 мкм. После чего фильтрат перегревался на 20 °С относительно температуры насыщения для увеличения стабильности, переносился в кристаллизатор, и температура снижалась до значения на 1-2 °С выше температуры начала ростового процесса.

Затравочный кристалл крепился на затравкодержателе из фторопласта, омывался в бидистиллированной воде и помещался в кристаллизатор, после чего температура снижалась до температуры начала ростового процесса. Выращивание кристаллов  $K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  проводилось методом снижения температуры в диапазоне 45–35 °С, что соответствует литературным данным по исследованию

растворимости и процессам выращивания со скоростью снижения температуры 0,2 °С/ час [1]. Установка для выращивания кристаллов представлена на рис. 2. Такая конструкция ростовой установки позволяла вводить вибрирующий диск в раствор при полной герметизации системы для лучшего контроля параметров ростового процесса.

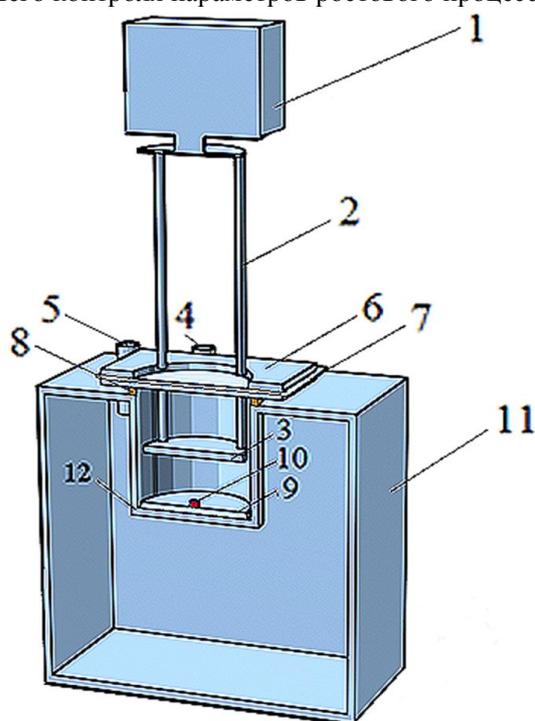


Рис. 2 Устройство ростовой системы. 1 – линейный электромагнитный двигатель, 2 – направляющие, угол между которыми - 120°, 3 - вибрирующее тело - диск, 4 – отверстия для подачи и забора воды из термостата, 5 – отверстие для термометра, 6 – крышка, 7 – мембрана из полиэтилентерефталата, 8 – резиновая прокладка, 9 – затравкодержатель, 10 – затравочный кристалл, 11 – термостат, 12 - кристаллизатор.

Кристаллы, выращенные без применения вибраций и с использованием техники АНВ, представлены на

Рис. 3 и Рис. 4, соответственно. Из кристаллов были вырезаны пластины толщиной 1 мм в диапазоне 200 – 1100 нм вдоль грани {001}. Для проведения спектральных измерений пластины были отполированы и на них были измерены спектры поглощения (рис. 5, 6).

Анализ этих спектров показал, что в области 200 – 400 нм прозрачность кристалла, выращенного с использованием аксиальных низкочастотных вибраций, увеличилась, в среднем, на 26 %.



Рис. 3 Кристалл, выращенный без применения вибраций



Рис. 4 Кристалл, выращенный с применением АНВ

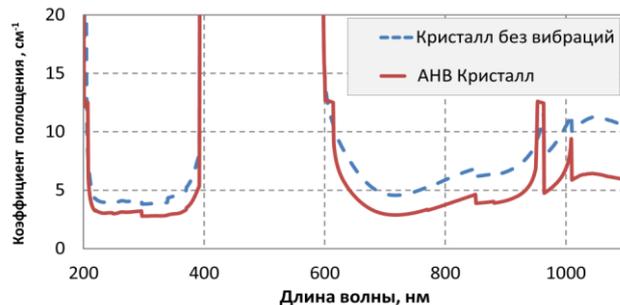


Рис. 5 Зависимость поглощения от длины волны в диапазоне 200 - 1100 нм

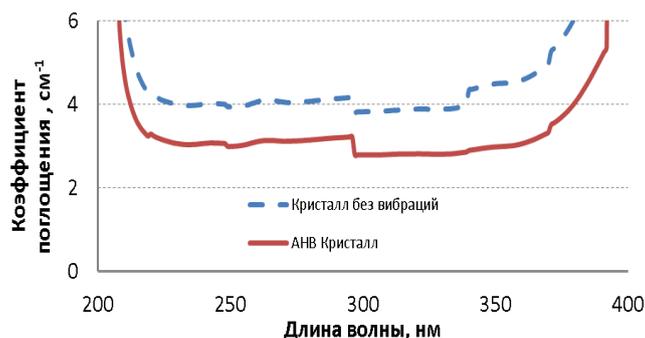


Рис. 6 Зависимость поглощения от длины волны в диапазоне 200 - 400 нм

Таким образом, было показано, что применение техники АНВ в процессе выращивания кристаллов  $K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  приводит к снижению поглощения. Это коррелирует с данными, полученными для кристаллов  $Li_2MoO_4$  [2] и, в целом, демонстрирует эффективность применения АНВ для процессов выращивания кристаллов из конденсированной фазы.

*Дубовенко Евгения Владимировна студент бакалавр 4 курса кафедры химии и технологии кристаллов факультета Технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

*Ермоchenков Иван Максимович аспирант кафедры химии и технологии кристаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

*Садовский Андрей Павлович Начальник отдела обработки оптических материалов ООО НТО «ИРЭ – Полюс» Россия, Московская обл., г. Фрязино*

*Аветисов Игорь Христофорович д.х.н., профессор, заведующий кафедрой Химии и технологии кристаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

#### Литература

1. Маноменова В. Л., Руднева Е. Б., Волошин А. Э. 1. Кристаллы простых и сложных сульфатов никеля и кобальта как оптические фильтры для приборов солнечно-слепой технологии., Успехи химии, 85, 585 (2016).
2. Varinova O. et al. Li<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> crystal growth from solution activated by low-frequency vibrations //Journal of Crystal Growth. – 2016.

*Dubovenko Evgeniya Vladimirovna, Ermochenkov Ivan Maksimovich\*, Sadovskiy Andrey Pavlovich, Avetisov IgorChristophorovich*

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

\*ermochenkov\_i\_m@mail.ru

#### ANALYSIS OF THE SOLUTION STRUCTURE FOR GROWING POTASSIUM - COBALT SULFATE CRYSTALS WITH AXIAL LOW FREQUENCY VIBRATIONAL ACTIVATION OF PROCESS

**Abstract.** A single crystal of  $K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  was grown from solution, using the cooling method with axial low frequency vibration applied. Absorption spectrum were measured in a range 190 - 1100 nm. Spectral characteristic of grown crystal were compared with ones of crystal grown without applying vibration.

**Key words:** low-frequency vibrations, AVC, growth from solutions, ultraviolet filter

УДК 543.67:54.064

Н. В. Сычева, Е. Н. Можевитина, А.В. Хомяков, И. Х. Аветисов\*

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

125047, Москва, Миусская пл., д. 9

\* e-mail: aich@rctu.ru

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ В КАРБИДЕ КРЕМНИЯ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ**

Настоящая работа посвящена разработке методики примесного анализа карбида кремния методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП), которая включает в себя отработку режима автоклавного кислотного растворения и оценку перспективности прямого анализа полученного раствора, исключая процедуру упаривания. Был проведен анализ порошкового поликристаллического SiC, используемого в качестве шихты при росте монокристаллов. Определена концентрация примесей в поверхностном слое монокристалла 6Н- SiC, полученного методом PVT.

**Ключевые слова:** масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП), SiC, автоклавное кислотное растворение.

В последнее время в мире происходит рост полупроводниковой электроники на основе карбида кремния благодаря его уникальным физическим и химическим свойствам. Получение полупроводниковых приборов с заданными параметрами требует высокой чистоты материалов, что достигается контролем за содержанием примесей с помощью различных методов количественного анализа, в частности методом МС-ИСП. Однако в настоящее время не существует аттестованной методики анализа примесной чистоты SiC полупроводникового качества данным методом. Разработке такой методики посвящена настоящая работа.

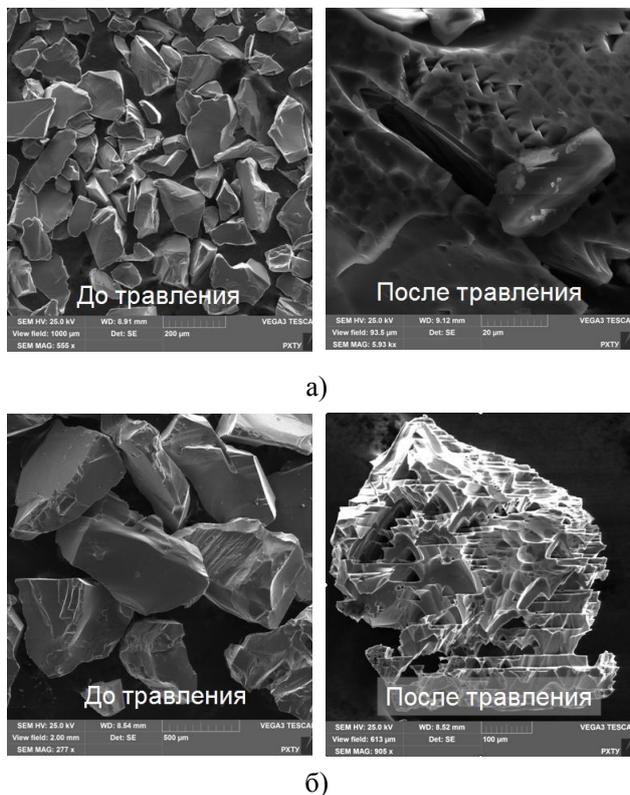
В качестве объектов исследования выступали поликристаллические порошки карбида кремния зеленого цвета производства Saint Gobain (Норвегия) с размером частиц ~150 мкм и черного цвета производства ООО «Спутник» (РФ) размером ~700 мкм, а также монокристалл, полученный методом PVT [1], имеющий политипную форму 6Н.

Количественный анализ концентраций примесей в образцах SiC методом МС-ИСП требует предварительного перевода твердой пробы в раствор, что является достаточно сложной задачей, поскольку карбид кремния химически инертный материал. Кислотное растворение проб SiC осуществляли с помощью системы термического автоклавного разложения DAB2 (Berghof, Германия). Азотную и фтористоводородную кислоты с чистотой 7N7 и 7N получали с помощью системы поверхностной дистилляции (Berghof, Германия). Серная кислота фирмы Sigma-Aldrich имела чистоту 9N. Было установлено, что растворение карбида кремния проходит эффективнее в присутствии серной кислоты (таблица 1), так как наличие ее горячих паров повышает окислительную силу смеси кислот, что согласуется с литературными данными [2].

**Таблица 1. Влияние используемой смеси кислот на эффективность растворения карбида кремния**

Используемые кислоты	Аликвоты кислот, мл	Эффективность растворения, %
HNO <sub>3</sub> :HF:H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,5:1,5:3	19,97
HNO <sub>3</sub> :HF	3:3	14,60

С целью определения времени полного растворения порошковых проб SiC производства Saint Gobain (Норвегия) и ООО «Спутник» (РФ), автоклавы выдерживали 6 - 168 часов при температуре 250 °С. Эффективность растворения для норвежского SiC за 168 часов составила 17,1 %, для российского – 98,2 %. Растворение SiC ООО «Спутник» происходило значительно быстрее, чем SiC Saint - Gobain (Норвегия), что связано с большей дефектностью структуры первого. Анализ поверхности нерастворенных кристаллитов, проведенный методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), позволил обнаружить на их поверхности большое количество ямок травления и каналов. При этом у препарата российского производства их было значительно больше по сравнению с «норвежским» препаратом (рис. 1). Размер кристаллитов препаратов как производства Saint - Gobain (Норвегия), так и ООО «Спутник» после травления практически не изменился. На основании полученных результатов был сделан вывод о том, что время полного растворения порошкового карбида кремния зависит не столько от гранулометрического состава порошка, сколько от структурного совершенства кристаллитов.



**Рис. 1.** Изображение поверхности кристаллитов, полученное методом СЭМ, до и после травления для порошковых проб SiC а) производства Saint Gobain (Норвегия) и б) фирмы ООО «Спутник» (РФ)

В работе была предпринята попытка повысить дефектность кристаллической структуры частиц образцов двумя способами: отжигом в атмосфере азота при 1000 °С и термоударом. К сожалению, отжиг норвежского препарата карбида кремния в атмосфере азота не привел к увеличению скорости растворения (таблица 2). Вероятно, это связано с низким значением коэффициента диффузии азота в SiC при температуре отжига.

**Таблица 2.** Эффективность растворения порошковых проб SiC после дополнительной обработки

Способ подготовки препарата	$\tau$ , час	$\omega$ раств SiC Saint - Gobain, %	$\tau$ , час	$\omega$ раств SiC ООО «Спутник», %
Без обработки	168	17,1	72	89,3
Отжиг в атмосфере N <sub>2</sub>	168	8,5	—	—
Термоудар	168	100	72	93,4

Термоудар путем закалки норвежского препарата SiC позволил полностью растворить навеску образца за 168 часов. Эффективность растворения черного карбида кремния также увеличилась, но 72 часов не хватило для полного растворения. Наблюдаемый эффект мы связали с возникновением термонапряжений.

Эффективность растворения монокристалла карбида кремния (86,5 мг) с политипной формой 6H без предварительной обработки составила 11,6 % за 168 часов. То есть за указанное время удалось растворить только поверхностный слой.

Аналитические измерения полученных растворов проводили на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой NexION 300D с использованием количественного метода анализа с применением стандартного и DRC режимов.

Определение концентрации примесей в растворах, полученных после кислотного разложения SiC, возможно двумя способами: с предварительным упариванием пробы для ее концентрирования и удаления элементов основы образца и кислот с целью уменьшения матричного эффекта и интерференций, а также напрямую при условии высокой чувствительности прибора, наличия комплектующих из инертных материалов и DRC ячейки для уменьшения интерференций. Однако было установлено, что методика определения примесей в карбиде кремния, включающая процедуру упаривания, имеет более высокие значения пределов обнаружения по сравнению с методикой без упаривания, поскольку ПО методики сильно зависит от чистоты помещения и навыков исполнителя. Поэтому было принято решение о проведении анализа концентраций примесей в растворе напрямую.

Поскольку при автоклавном растворении проб карбида кремния удалось перевести в раствор только порошкообразный препарат SiC Saint - Gobain (Норвегия) и поверхностный слой монокристалла 6H- SiC, был проведен анализ примесной чистоты только этих образцов. Согласно полученным результатам порошковый SiC Saint - Gobain (Норвегия) имел чистоту не более 99,98 мас.% (таблица 3).

Анализ примесной чистоты поверхностного слоя монокристалла 6H- SiC показал, что основными примесями являются Ni, Fe, V, Cr и As (таблица 4). Их концентрация находилась на уровне от 14 до 570 мкг/г.

Таблица 3. Анализ примесной чистоты порошкового SiC производства Saint Gobain (Норвегия)

Элемент	Концентрация, нг/г	Элемент	Концентрация, нг/г	Элемент	Концентрация, нг/г
V	62400,0 ± 3090,0	Ag	50,0 ± 10,0	Ni	9120,0 ± 1040,0
As	21600,0 ± 1070,0	Al	80700,0 ± 10300,0	Pb	50,0 ± 40,0
Ca	19500,0 ± 3100,0	Ba	3280,0 ± 80,0	Rb	2300,0 ± 1700,0
Mg	230,0 ± 40,0	Be	190,0 ± 40,0	Se	1120,0 ± 170,0
Mn	160,0 ± 40,0	Bi	180,0 ± 120,0	Sr	100,0 ± 10,0
Na	500,0 ± 60,0	Cd	330,0 ± 70,0	Tl	20,0 ± 10,0
Fe	39700,0 ± 1150,0	Co	26,0 ± 3,0	Cr	570,0 ± 580,0
In	< 10,1	Cs	< 7,7	Zn	330,0 ± 2800,0
Li	< 135,0	Cu	220,0 ± 100,0	K	640,0 ± 20,0
U	< 5,8	Ga	340,0 ± 40,0		

Таблица 4. Анализ примесной чистоты поверхностного слоя монокристалла 6H-SiC

Элемент	Концентрация, нг/г	Элемент	Концентрация, нг/г	Элемент	Концентрация, нг/г
Zn	749 000,0 ± 53 100,0	Ag	34,0 ± 90,0	Ni	40 100,0 ± 3 200,0
K	11 300,0 ± 4 700,0	Al	< 18 300,0	Pb	< 1 570,0
Cr	14 000,0 ± 2 200,0	Ba	< 1 980,0	Rb	5 310,0 ± 900,0
Fe	50 300,0 ± 16 300,0	Be	< 50,0	Se	< 8 160,0
V	572 000,0 ± 147 000,0	Bi	< 4 250,0	Sr	< 50,0
As	195 000,0 ± 52 200,0	Cd	6 500 ± 360,0	Tl	< 360,0
Mn	1 950 ± 270,0	Co	320,0 ± 50,0	U	< 50,0
Ga	380,0 ± 90,0	Cs	< 50,0	Ca	< 57 900,0
Mg	< 2 800,0	Cu	< 1 700,0	Na	< 1 510,0
In	< 90,0	Li	< 810,0		

*Сычева Наталья Вячеславовна, магистрант 1 курса факультета Технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов кафедры химии и технологии кристаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

*Можевитина Елена Николаевна, к.х.н., старший научный сотрудник кафедры химии и технологии кристаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

*Хомяков Андрей Владимирович, ведущий инженер кафедры химии и технологии кристаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

*Аветисов Игорь Христофорович, д.х.н., зав. каф. химии и технологии кристаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

#### Литература

1. Агеев О. А. и др. Карбид кремния: технология, свойства, применение // Харьков: ИСМА. – 2010. – Т. 532.
2. Docekal B., Broekaert J. A. C., Graule T. Determination of impurities in silicon carbide powders // Fresenius Journal of Analytical Chemistry. 1992. №342. . P. 113–117.

*Sycheva Natalia Vyacheslavovna, Mozhevitina Elena Nikolaevna, Khomyakov Andrey Vladimirovich, Avetissov Igor Christophorovich\**

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

\* e-mail: aich@rctu.ru

## DETERMINATION OF IMPURITIES IN SILICON CARBIDE BY INDUCTIVELY COUPLED PLASMA MASS SPECTROMETRY

### Abstract

In present work ICP-MS has been employed for the analysis of silicon carbide powders in connection with high pressure acid decomposition without and with matrix removal by evaporation. Polycrystalline SiC powder was analyzed. The concentration of impurities in the surface layer of the single crystal 6H- SiC, obtained PVT technique, has been determined.

**Key words:** inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), SiC, high-pressure acid decomposition.

УДК 544.022.347: 546.23: 546.47: 546.72

В.Ю. Кролевецкая, М.П. Зыкова\*, Е.Н. Можевитина, И.Х. Аветисов

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

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

\* e-mail: zykova\_mp@inbox.ru

**РАСТВОРИМОСТЬ ЖЕЛЕЗА В КУБИЧЕСКОМ СЕЛЕНИДЕ ЦИНКА**

В настоящей работе исследована растворимость железа в кристаллическом *s*-ZnSe со структурой сфалерита (F-43m). Произведены отжиги порошковых препаратов *s*-ZnSe стехиометрического состава и препаратов, содержащих сверхстехиометрический Se при температуре 1173 К в парах железа. Измерена растворимость железа в синтезированных препаратах. Предложена модель процесса легирования *s*-ZnSe железом на основе полученных ранее сведений о вакансионном механизме дефектообразования в нестехиометрическом селениде цинка.

**Ключевые слова:** лазерные материалы, нестехиометрия, ZnSe, точечные дефекты, дефектообразования.

Материалы на основе  $A^2B^6$  легированные d-элементами используются при изготовлении оптических элементов спектральных приборов в диапазоне от 0,6 до 20 мкм. Одним из важнейших лазерных материалов для данной области спектра является монокристаллический ZnSe. Функциональные свойства кристаллического ZnSe, как и других полупроводниковых материалов зависят от типа и концентрации собственных точечных дефектов. Согласно [1] механизм дефектообразования при растворении сверхстехиометрического селена в *s*-ZnSe включает в себя растворение с образованием ассоциатов вакансий (кластеров) в подрешетке цинка. Таким образом, можно предположить, что при отжиге препаратов *s*-ZnSe с избытком Se в парах железа, диффузия железа с большей вероятностью будет проходить по вакансиям в подрешетке цинка.

При проведении исследований мы использовали поликристаллический препарат *s*-ZnSe («ЭЛМА», ОС.Ч), дополнительно очищенный сублимацией в вакууме для удаления фаз непрореагировавших Zn и Se, содержание которых в промышленных препаратах достигало 5 мас.%. Чистота полученного препарата по данным масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП) (NexION 300D, PerkinElmer Inc. США) и вторично-ионной масс-спектрометрии (MiniSIMS, MillBROOK, Великобритания) (ВИМС) была не хуже 99,9995 мас.% (по 72 примесям). Сублимированный препарат *s*-ZnSe измельчали в агатовой ступке в атмосфере осушенного аргона марки «ВЧ» (ГОСТ 10157-79) до порошка со средним размером частиц 20 мкм. После всех операций (синтез, отжиг, «извлечение» избыточных компонентов) чистота препарата была не хуже, чем 99,9993 мас.%.

Синтез препарата ZnSe с избытком Se, проводили в условиях моновариантного равновесия  $S_{s-ZnSe}L_{(Se)}V$  в вакуумированных до давления остаточных газов  $<10^{-3}$  Па ампулах из кварцевого стекла «ОС.Ч» (ТУ5932-014-00288679-01) с пространственным разделением синтезируемого нестехиометрического препарата и гетерофазной

смеси. Для предотвращения диффузии кислорода через стенки ампулы при синтезе внутреннюю поверхность ампул предварительно покрывали пиролитическим графитом. Отжиги проводили в двухзонной печи сопротивления с контролируемым профилем распределения температуры и поддержанием температуры с точностью  $\pm 1$  К при температуре 1078 К в течение 144 часов с последующей «закалкой» высокотемпературного равновесия.

Нестехиометрию «закаленного» препарата измеряли методом «извлечения» [2]. Данный метод основан на переводе в паровую фазу избыточного компонента из твердого *s*-ZnSe в условиях, при которых концентрация оставшегося избыточного компонента оказывается ниже погрешности химического анализа. При температуре извлечения  $T_{изв.} = 790$  К, сверхстехиометрический Se «извлекался» из препарата в паровую фазу, после чего пар перетекал из «горячей» части ампулы в «холодную» с  $T_{хол.} = 500$  К и конденсировался на стенках ампулы. Время извлечения составляло 120 часов. Количественное определение состава конденсата проводили методом МС-ИСП с пределом обнаружения  $1 \times 10^{-8}$  г/мл по Se, Zn и Fe.

Отклонение от стехиометрии в препарате *s*-ZnSe, синтезированного в условиях моновариантного равновесия  $S_{s-ZnSe}L_{(Se)}V$  при  $T=1089$  К составило  $(4,95 \pm 0,91) \times 10^{-6}$  моль изб. Se / моль ZnSe.

Следующим этапом было проведение процесса легирования препаратов *s*-ZnSe условно стехиометрического состава и с избытком селена. Процесс проводили в аналогичных ампулах из кварцевого стекла. На дно ампулы загружали порошок Fe марки «ОС.Ч» 6-2 (ТУ 6-09-05808009-262-92), в отдельный стаканчик загружали препарат *s*-ZnSe. Затем ампулы вакуумировали до давления остаточных газов  $<10^{-3}$  Па и отпаивали. Отжиг проводился в квазиизотермических условиях при  $T=1173$  К в течение 168 часов, при этом температура на Fe была гарантированно на 1-2 К ниже температуры *s*-ZnSe. Содержание железа в синтезированных препаратах ZnSe:Fe проводили методом МС-ИСП.

Исследование препаратов s-ZnSe отожженных в парах Fe показало, что в нестехиометрическом s-ZnSe растворялось в два раза больше железа, чем в стехиометрическом ZnSe. Концентрация Fe в этих препаратах составила  $8,59 \times 10^{-4}$  мол.% ( $2,48 \times 10^{-2}$  мас.%) и  $4,28 \times 10^{-4}$  мол.% ( $1,26 \times 10^{-2}$  мас.%), соответственно (Таблица 1). При этом требуемая концентрация Fe в селениде цинка для производства лазерных элементов составляет порядка  $10^{19}$ - $10^{20}$  см<sup>-3</sup> (т.е.  $\sim 10^{-1}$ - $10^0$  мас.%), при предельной растворимости железа в ZnSe  $\sim 25$  мас.% [3].

Таким образом, предположение о том, что легирование кристаллов ZnSe железом происходит по ассоциатам вакансий в подрешетке цинка  $[(V_{Zn})_2n]^x$  подтвердилось. В нашем случае мы заранее создали вакансионные дефекты большего размера по

сравнению с  $V_{Zn}^x$  успешно провели высокотемпературный синтез при сравнительно небольшой длительности (148 часов), в то время как по литературным данным подобные отжиги требуют от 400 до 800 часов для достижения аналогичного результата.

Следует отметить, что в синтезированных препаратах с повышенным содержанием Fe мы наблюдали избыток Zn относительно стехиометрического состава, в то время как в исходном препарате условно стехиометрического состава соотношение компонентов не изменилось. Полученный результат указывает на сильную асимметричность области гомогенности фазы ZnSe:Fe на тройной диаграмме Zn-Fe-Se.

Таблица 1. Характеристики синтезированных препаратов

Препарат	$X_{Se}^{изб.}$ , моль изб. Se/моль ZnSe		$C_{Fe}$ , мас. %	Координаты цветности по МКО	
	Исходный препарат	После отжига в парах Fe		X	Y
ZnSe(стех)	$< 10^{-7}$	$< 10^{-7}$	$1,26 \times 10^{-2}$	0,4394	0,4130
ZnSe(изб. Se)	$(4,95 \pm 0,91) \times 10^{-6}$	$-(9,11 \pm 0,68) \times 10^{-6}$	$2,48 \times 10^{-2}$	0,4629	0,4421

Знак «-» указывает на наличие сверхстехиометрического цинка

**Кролевецкая Виктория Юрьевна**, магистрант 1 курса факультета Технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов кафедры химии и технологии кристаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

**Зыкова Марина Павловна**, аспирант кафедры химии и технологии кристаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

**Можевитина Елена Николаевна**, к.х.н., старший научный сотрудник кафедры химии и технологии кристаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

**Аветисов Игорь Христофорович**, д.х.н., профессор, заведующий кафедрой химии и технологии кристаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

#### Литература

1. К.Х. Чан, Е.Н. Можевитина, А.В. Хомяков, К.А. Потапова, В.Ю. Кролевецкая, И.Х. Аветисов Растворимость селена в нестехиометрическом селениде цинка. // М, сборник научных трудов "Успехи в химии и химической технологии" – 2015 – Т. 29. – № 3 (162) – с. 56-60
2. Avetissov I., Mozhevitina E., Khomyakov A., Tran Khanh Universal approach for nonstoichiometry determination in binary chemical compounds // Cryst. Res. Technol. – 2014. – P. 1–8.
3. Twardowski, A., Swagten, H.J.M., Wetering, T. and de Jonge, W.J.M., Thermodynamic properties of iron-based II–VI semimagnetic semiconductors // Solid state communications. – 1988 – 65(4) – p. 235-239

*Kroveltskaya Victoria Yrievna, Zykova Marina Pavlovna\*, Mozhevitina Elena Nicolaevna, Avetissov Igor Christophorovich*

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

\* e-mail: zykova\_mp@inbox.ru

## THE SOLUBILITY OF IRON IN THE CUBIC ZINC SELENIDE

### Abstract

In the present article we investigated the solubility of iron in ZnSe with the structure of sphalerite (F-43m). We carried out annealing in pairs iron preparations and stoichiometric excess Se component at the temperature of 1173K. Model powder alloying process s-ZnSe vapor of iron has been proposed based on previous information about the vacancy mechanism of defect formation in the non-stoichiometric zinc selenide.

**Key words:** laser materials, non-stoichiometry A2B6, point defects, mechanism of defect.

УДК 543.42.062

А. А. Ислам, Е. Н. Можевитина, А. В. Хомяков, Н. Ю. Садовская, И. Х. Аветисов\*

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

\* e-mail: aich@rctu.ru

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЫХОДА РАСПЫЛЕНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО CdTe ДЛЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА ПРИМЕСНОЙ ЧИСТОТЫ МЕТОДОМ ВИМС**

Настоящая работа посвящена определению выхода распыления кристаллического теллурида кадмия под действием ионов галлия на образцах CdTe производства ОАО «ГИРЕДМЕТ» после химико-механической полировки и выращенных из паровой фазы. Методом атомно-силовой микроскопии исследованы рельефы поверхностей образцов, сформированные в результате ионного распыления. На основании совокупности данных о режиме работы вторичного ионного масс-спектрометра в процессе распыления CdTe и результатов атомно – силовой микроскопии рассчитано значение выхода распыления монокристаллического теллурида кадмия.

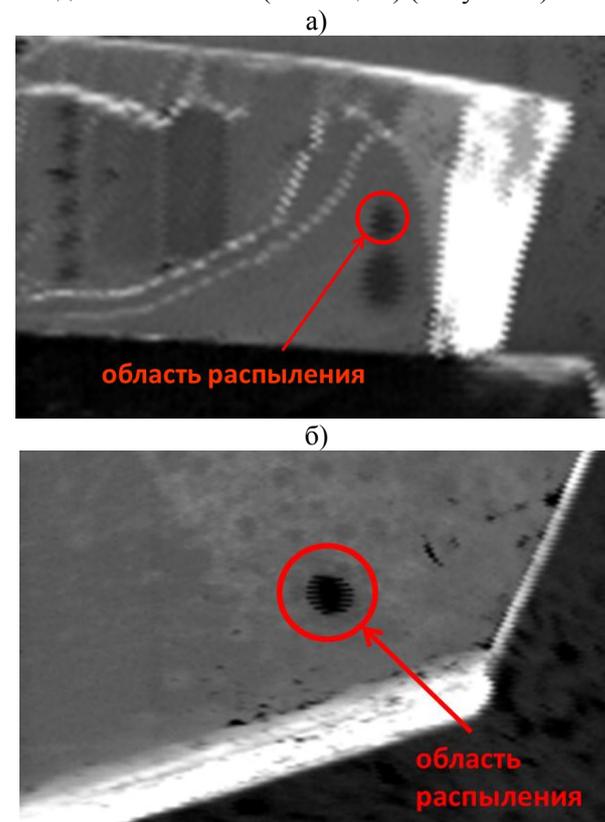
**Ключевые слова:** теллурид кадмия, вторичная ионная масс-спектрометрия (ВИМС), выход распыления.

В настоящее время теллурид кадмия широко используется в качестве неохлаждаемых детекторов ионизирующего излучения [1], а также для изготовления преобразователей солнечной энергии, светодиодов и электрооптических модуляторов [2]. Свойства данного материала существенно зависят от его примесного состава. Одним из неразрушающих методов анализа концентрации примесей, включая газообразующие, в CdTe является вторичная ионная масс-спектрометрия (ВИМС). Проблема количественного анализа концентрации примесей данным методом связана с отсутствием информации о доле примесных атомов, ионизировавшихся в результате воздействия первичных ионов и зарегистрированных детектором, а также количестве распыленного материала. Вследствие этого для проведения количественного анализа необходимо иметь стандартные образцы для каждой комбинации «примесный элемент – матрица». Для того чтобы установить, какое количество образца распылилось в процессе анализа, необходимо знать выход распыления анализируемого материала, т.е., количество атомов материала, которое удаляется на каждый случай первичной атаки. Нахождению выхода распыления теллурида кадмия и посвящена данная работа.

В качестве объектов исследования выступали кристаллические образцы теллурида кадмия 1) выращенный из паровой фазы на полированный кварцевый пьедестал; 2) производства ОАО «ГИРЕДМЕТ» после химико-механической полировки. По данным анализа, проведенного методом МС-ИСП (NexION 300D, PerkinElmer) примесная чистота образцов составляла не менее 99,998 мас.% и 99,995 мас.%, соответственно.

С целью расчета выхода распыления монокристаллического теллурида кадмия под действием ионов галлия проводили глубинное травление образцов при следующих условиях: диаметр пучка ионов галлия – 2 мкм, область распыления 20×20 точек, количество слоев снятых с образца, выращенного из паровой фазы, – 40,

количество слоев снятых с образца производства ОАО «ГИРЕДМЕТ» – 50, время интегрирования в каждой точке – 5 мс (Таблица 1) (Рисунок 1).



**Рис. 1 – Изображения поверхностей а) свежего скола CdTe выращенного из паровой фазы и б) образца CdTe производства ОАО «ГИРЕДМЕТ» после ионного распыления, полученные в режиме вторичных электронов.**

Расчет выхода распыления монокристаллического теллурида кадмия проводили на основании совокупности данных о режиме работы ВИМС в процессе распыления CdTe и результатов атомно – силовой микроскопии (АСМ) по следующей формуле[3]:

$$S = \{ \rho M (Az) / (Ip/e)t \},$$

где  $\rho M$  – плотность матрицы,  $Az$  – объем распыленного материала,  $I_p$  – ток первичного пучка,  $t$  – время распыления и  $e$  – элементарный заряд электрона.

Исследование рельефа поверхности образцов после распыления проводили методом АСМ на приборе Solver P47-PRO (MT-MDT, г. Зеленоград) в полуконтактном режиме при резонансной частоте контилевера 240-440 кГц и жесткости – 22-100 Н/м. На поверхности образца CdTe, выращенного из паровой фазы был обнаружен кратер с глубиной 106 нм (Рисунок 2). Глубина кратера на поверхности образца после химико-механической полировки составила 179 нм, максимальная ширина – 58 мкм, ширина на полувысоте – 37 мкм (Рисунок 3).

К сожалению, на основании полученных результатов не удалось сделать вывод о геометрической форме полученных кратеров, они могли иметь как форму усеченного конуса, так и усеченной пирамиды (Рисунки 2 б и 3б), поскольку проводили распыление площади 20×20 точек. Поэтому объемы распыленного материала находили по формулам как для усеченного конуса, так и усеченной пирамиды (Таблица 1).

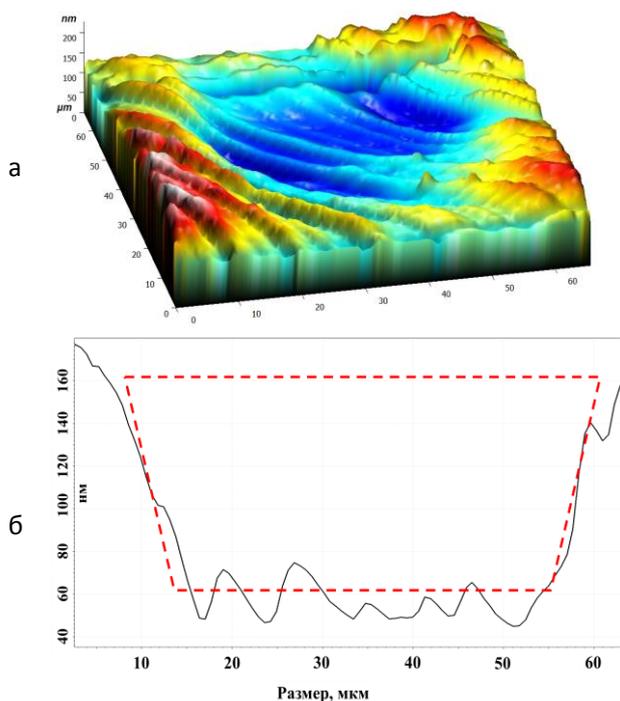


Рис. 2 – Рельеф поверхности образца CdTe, выращенного из паровой фазы, после ионного распыления полученный методом АСМ а) 3D изображение; б) сечение

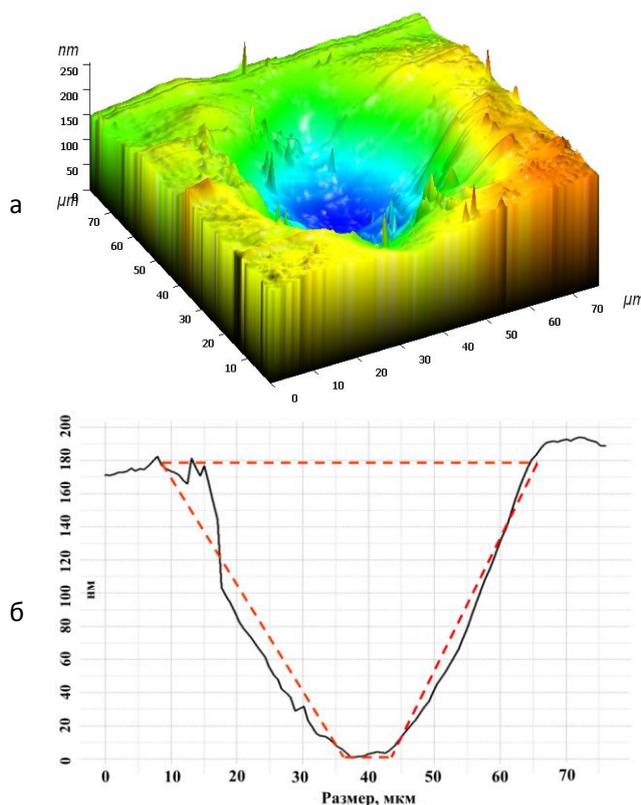


Рис. 3 – Рельеф поверхности образца CdTe производства ОАО «ГИРЕДМЕТ» после ионного распыления полученное методом АСМ а) 3D изображение; б) сечение

Среднее значение выхода распыления для теллурида кадмия составило 1,94 шт по четырем результатам. Это означает, что одному первичному иону в процессе распыления соответствует приблизительно две частицы CdTe, которые покидая поверхность образуют четыре вторичные частицы. Значение полученной величины укладывается в общую картину значений выходов распыления для кристаллических материалов. Для сравнения, согласно данным, приведенным в [3] типичные значения  $S$  находятся в диапазоне 0,1-10 шт. Так, например, для молибдена эта величина составляет 4 шт, а для железа – 4,1 [5].

Таблица 1 – Выход распыления кристаллического CdTe

Форма кратера	V кратера, см <sup>3</sup>	$\rho(\text{CdTe})[4]$ , шт/см <sup>3</sup>	$I_p$ , нА	$\tau_{\text{распыления}}$ , с	$S$ , шт
<b>CdTe, выращенный из паровой фазы</b>					
усеченный конус	$1,77 \cdot 10^{-10}$	$0,147 \cdot 10^{23}$	2,8	80	1,86
усеченная пирамида	$2,26 \cdot 10^{-10}$				2,38
<b>CdTe производства ОАО «ГИРЕДМЕТ»</b>					
усеченный конус	$1,82 \cdot 10^{-10}$	$0,147 \cdot 10^{23}$	2,9	100	1,56
усеченная пирамида	$2,32 \cdot 10^{-10}$				1,95

*Ислам Аника Ашраф*, студентка 4 курса факультета Технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов кафедры химии и технологии кристаллов РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва.

*Можжевитина Елена Николаевна*, к.х.н., старший научный сотрудник кафедры химии и технологии кристаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

*Хомяков Андрей Владимирович*, ведущий инженер кафедры химии и технологии кристаллов РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва.

*Садовская Наталия Юрьевна*, ведущий инженер кафедры химии и технологии кристаллов РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва.

*Аветисов Игорь Христофорович*, д.х.н., зав. каф. химии и технологии кристаллов РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва.

### Литература

1. Роззувайло Т.Н. Определение функциональной пригодности кристаллов CdZnTe для применения в радиоэлектронной аппаратуре на основе метода сканирующей фотодиэлектрической спектроскопии // радіелектронні і комп'ютерні системи. 2012. № 4. с. 56.
2. Vigil-Galan O., Arias-Carbajal A., Mendoza-Perez R., Santana-Rodriguez G., Sastre-Hernandez J., Alonso J. C., Moreno-Garcia E., Contreras-Puente G., Morales-Acevedo A. Improving the efficiency of CdS/CdTe solar cells by varying the thiourea/CdCl<sub>2</sub> ratio in the CdS chemical bath // Semicond. Sci. Technol. 2005. V. 20. № 8. P. 819.
3. McPhail D. S. Applications of secondary ion mass spectrometry (SIMS) in materials science // Journal of materials science. – 2006. – Т. 41. – №. 3. – С. 873-903.
4. Теллурид кадмия [Электронный ресурс]// Wikimedia Foundation. – 2010. – Режим доступа: <http://dic.academic.ru/dic.nsf/ruwiki/1149922>
5. User Manual MiniSIMS Millbrook // Instruments Limited.–2004.

*Islam Anika Ashraf, Mozhevitina Elena Nikolaevna, Khomyakov Andrey Vladimirovich, Sadovskaya Natalia Yuryevna, Avetissov Igor Christophorovich\**

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

\* e-mail: aich@rctu.ru

## DETERMINATION OF THE SPUTTER YIELD OF CdTe CRYSTALS FOR QUANTIFICATION BY SECONDARY ION MASS SPECTROMETRY(SIMS)

### Abstract

This paper is devoted to finding the sputter yield of CdTe crystals analyzed under the action of Ga<sup>+</sup> ions. The CdTe film after chemical mechanical polishing («GIREDMET», JSC.) and CdTe crystal grown from vapor phase were taken as the samples. Surface profiles after ionic sputtering of the samples have been investigated by the atomic force microscopy (AFM). The sputter yield of CdTe has been found based on recorded data of operation SIMS during the process of sputtering and information given by AFM.

**Key words:** CdTe, secondary ion mass spectrometry (SIMS), sputter yield.

УДК 53.09:541.183/.183.7:620.182.23

К. В. Казьмина\*, Э. А. Ахметшин

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

125047, Москва, Миусская пл., д. 9

\* e-mail: kazminakv@mail.ru

## ВЛИЯНИЕ СОСТАВА СМАЗЫВАЮЩЕ-ОХЛАЖДАЮЩИХ ЖИДКОСТЕЙ НА ХАРАКТЕР ШЛИФОВАНИЯ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КВАРЦА

В результате работы было определено влияние состава смазывающе-охлаждающих жидкостей (СОЖ) на характер шлифования монокристаллического кварца. В ходе работы исследовалось воздействие СОЖ на скорость шлифования и на параметры структурно-нарушенного слоя (СНС), формируемого на планшайбах с разными размерами зерен абразива и типом связки. По итогам работы были получены зависимости скорости шлифования, глубины и шероховатости СНС от состава СОЖ.

**Ключевые слова:** шлифование, смазывающе-охлаждающая жидкость, структурно-нарушенный слой, скорость шлифования, шероховатость, монокристаллический кварц.

Шлифование является важнейшим этапом производства изделий различных материалов, в том числе хрупко разрушаемых материалов, например, элементов электронной промышленности, таких как монокристаллический кварц, полупроводниковый кремний и другие. Именно на этапе шлифования задаются необходимые форма и размеры изделия.

Одним из важнейших участников процесса шлифования является смазывающе-охлаждающая жидкость. Основная роль СОЖ по литературным данным [1] сводится к снижению трения при обработке, охлаждению и уменьшению износа инструмента, удалению шлама, кроме того СОЖ значительно снижает вероятность повреждения поверхностей обрабатываемых деталей и инструмента.

Однако, на наш взгляд, роль СОЖ в процессе шлифования не до конца изучена. Так неясно, почему в зависимости от состава и химической природы СОЖ, изменяются параметры шлифования, а именно: скорость шлифования, шероховатость поверхности, глубина и строение СНС. Структурно-нарушенный слой состоит из видимого шероховатого и невидимого трещиноватого слоев. Видимая часть СНС легко наблюдается, ее параметры можно оценить визуально или при помощи оптических методов. А невидимая трещиноватая часть СНС практически не изучена, так как ее исследование достаточно затруднительно, трудоемко, хотя именно параметры невидимой части СНС будут оказывать важнейшее влияние на свойства конечных изделий и на всю технологию их изготовления.

В качестве модельного материала для изучения влияния состава СОЖ на характер шлифования был выбран монокристаллический кварц, так как он является одним из самых распространенных, доступных материалов, который кроме того, благодаря своим свойствам, нашел широкое применение во многих областях промышленности: электронной, оптической, радиотехнической, ювелирной и др.

К кварцевым элементам предъявляются высокие требования, поэтому процесс механической обработки занимает важное место при их изготовлении.

В этой работе будет исследовано влияние состава СОЖ на скорость шлифования монокристаллического кварца и параметры СНС (шероховатость, глубину).

Изучая влияние состава СОЖ на параметры шлифования монокристаллического кварца, можно отработать технологию получения изделий с заданными свойствами и оптимизировать стадию механической обработки.

Целью работы было определить вклад следующих факторов в процесс шлифования: состав смазывающе-охлаждающей жидкости, размерность абразива, тип связующего материала планшайбы.

Экспериментальная часть работы была построена на проведении двух серий экспериментов по изучению влияния одного из факторов на процесс шлифования при постоянстве остальных. Образцы монокристаллического кварца одного размера и одинаковой ориентации перпендикулярно z-оси, были отшлифованы с использованием различных СОЖ, планшайб с разным размером зерен абразива и типом связки, с постоянной нагрузкой, в одной зоне планшайбы, при постоянной скорости вращения инструмента, т.е. с постоянной угловой скоростью и постоянной скоростью набегания зерен абразива. Для проведения экспериментов использовались следующие СОЖ, которые имеют различную химическую природу и обладают разными физико-химическими свойствами: вода, этанол, глицерин, минеральное масло, раствор электролита ( $ZnSO_4$  (1%)), смеси этанол-вода (1:1), глицерин-вода (1:1).

Эксперимент по изучению зависимости скорости шлифования от состава СОЖ проводился на планшайбе с металлической связкой (M1) с размером зерен абразива 200/160. Такая шайба была выбрана потому, что на ней чаще всего проводится предварительная обдирка материала, в процессе которой задаются конечные параметры изделий.

При проведении экспериментов по изучению параметров СНС, процесс шлифования проводился на планшайбах с разным типом связующего материала и с разным размером зерен абразива, таких как: металлические и керамические планшайбы 250/200 и 80/63. Такие шайбы были выбраны не случайно, так как металлическая планшайба с размером зерен абразива 250/200 используется на этапе придания заготовке конечной формы и размеров, металлическая шайба 80/63, керамические шайбы 250/200 и 80/63 применяются на промежуточных этапах шлифования с целью выравнивания шероховатого поверхностного слоя и подготовки изделий к финишному этапу - полировке.

Данные опыты проводились с целью последующего анализа и выявления закономерностей, связывающих состав СОЖ со скоростью шлифования и позволяющих определить, как влияют размер зерен абразива, тип связующего материала планшайбы и состав СОЖ на параметры СНС, формируемого в процессе шлифования.

При исследовании параметров СНС использовались такие методы его изучения, как химическое травление, растровая электронная микроскопия (РЭМ) и профилометрия. После подшлифовывания с учетом времени процесса и изменения массы экспериментальных образцов проводилось исследование СНС методом химического травления, с использованием декорирующего травителя (р-р HF 40%). Такое травление служит для выявления структурных дефектов.

Измерение шероховатости проводилось на кафедре химической технологии стекла и ситаллов ассистентом кафедры к.т.н. Клименко Н. Н. на профилометре модели 130 завода «ПРОТОН-МИЭТ». Были получены значения основных параметров шероховатости и определен класс шероховатости поверхностей по ГОСТ 2789-73 «Шероховатость поверхности. Параметры и характеристики» (табл. 2, табл. 3).

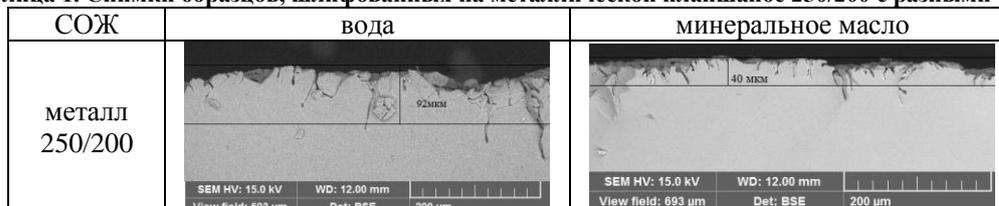
**Таблица 2. Данные профилометрии для образцов, шлифованных на металлических планшайбах 250/200 и 80/63 с разными составами СОЖ**

СОЖ	250/200 металл				80/63 металл			
	Ra, мкм	Rz, мкм	Класс шероховатости (ГОСТ2789-73)	Средняя глубина СНС по результатам РЭМ, мкм	Ra, мкм	Rz, мкм	Класс шероховатости (ГОСТ2789-73)	Средняя глубина СНС по результатам РЭМ, мкм
Вода	4,91	22,5	4	92	0,485	2,72	8б	35
Технический спирт	2,89	19,1	5	75	2,14	9,37	6а	25
Глицерин	3,80	21,1	4	53	0,503	3,54	8а	20
Минеральное масло	4,09	19,6	5	40	0,891	5,91	7б	10

**Таблица 3. Данные профилометрии для образцов, шлифованных на керамических планшайбах 250/200 и 80/63 с разными составами СОЖ**

СОЖ	250/200 керамика				80/63 керамика			
	Ra, мкм	Rz, мкм	Класс шероховатости (ГОСТ2789-73)	Средняя глубина СНС по результатам РЭМ, мкм	Ra, мкм	Rz, мкм	Класс шероховатости (ГОСТ2789-73)	Средняя глубина СНС по результатам РЭМ, мкм
Вода	0,597	4,40	8а	10	0,111	0,816	10б	3
Технический спирт	0,629	5,37	8а	15	0,190	1,90	9в	4
Глицерин	0,693	5,93	7в	25	0,193	1,60	9в	8
Минеральное масло	0,424	3,17	8б	8	0,214	1,78	9б	7

Таблица 1. Снимки образцов, шлифованных на металлической планшайбе 250/200 с разными составами СОЖ



РЭМ проводилась на кафедре химии и технологии кристаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева. После шлифования образцы были расколоты, чтобы получить поверхности, на которых отчетливо виден профиль СНС, не имеющий поперечных структурных дефектов (табл. 1). Съемку проводил сотрудник кафедры, ведущий инженер Расим Сайфутяров.

Выводы по работе:

СНС, образованный в процессе шлифования, имеет ориентированный характер – магистральные трещины сонаправлены по направлению набегания абразивных частиц, а оперяющие трещины хаотично распространяются от одной магистральной трещины к другой [2].

При изменении состава СОЖ меняется профиль шероховатой поверхности. Изменение параметров шероховатости в зависимости от зернистости абразива носит нелинейный характер, так при уменьшении размера зерен алмазного абразива на планшайбе с металлической связкой в 3 раза шероховатость уменьшается в 8-10 раз, а на керамической в 3,5. При этом при изменении типа связки с одним и тем же размером зерен абразива уменьшение шероховатости происходит в среднем в 5,5 раз;

В зависимости от состава СОЖ будет меняться и глубина СНС. При шлифовании на металлической шайбе с размером зерен 250/200 с использованием воды будет формироваться глубокий СНС с разветвленной сетью трещин. На стадиях

шлифования с меньшим размером зерен абразива и керамическим типом связки состав СОЖ будет оказывать не такое значительное влияние на глубину СНС. Изменение глубины СНС носит линейный характер в зависимости от размера зерен абразива, как для металлической, так и для керамической связки.

Максимальная скорость шлифования обеспечивается с использованием воды (в среднем 7,2 %/мин), а скорость шлифования с такими СОЖ, как спирт, минеральное масло и глицерин, снижается в среднем в 5 раз. При работе с растворами были получены промежуточные значения по скорости шлифования.

Возможной причиной такого действия воды на процесс шлифования кварца является расклинивающее давление. Процесс механического разрушения кварца происходит за счет сорбции диполей воды на поверхности берегов трещины, их поляризации и создания дополнительного усилия, расширяющего трещину. Основной объем разрушения, происходящий на стадиях шлифования с использованием крупного абразива, осуществляется в меньшей степени за счет скалывания с поверхности, как это представлено в большинстве литературных источников, а преобладать будет механизм отделения блоков кварца по магистральным и оперяющим трещинам, который для воды многократно усиливается за счет ее расклинивающего воздействия.

*Казмина Ксения Вадимовна, бакалавр 4 курса факультета Технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов кафедры химии и технологии кристаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

*Ахметшин Эдуард Анварович, ассистент кафедры химии и технологии кристаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

#### Литература

1. Маслов Е. Н. Теория шлифования материалов. М., «Машиностроение», 1974, 320 с.
2. Финкель В. М. Физика разрушения. Изд-во «Металлургия», 1970, 376 с.

*Kazmina Ksenia Vadimovna\*, Akhmetshin Eduard Anvarovich*

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

\* e-mail: [kazminakv@mail.ru](mailto:kazminakv@mail.ru)

## THE EFFECT OF THE COMPOSITION OF CUTTING FLUID TO THE GRINDING NATURE OF MONOCRYSTALLINE QUARTZ

**Abstract.** The result of the work is the determination the effect of the composition of lubricating fluids (coolant) to the grinding nature of monocrystalline quartz. The work investigated the impact of cutting fluids at the grinding speed and the parameters of the structurally-damaged layer (SDL), which is formed on the diamond lap with different sizes of the abrasive grains and type of the bases. As a result of the work we were obtained depending on the grinding speed, depth and surface roughness on the composition of the cutting fluids.

**Key words:** grinding, cutting fluid, structurally-damaged layer, grinding speed, roughness, monocrystalline quartz.

УДК 546.654

Д.С. Кузьмина, Л.С. Сальникова, В.Е. Кочурихин\*

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

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

\* e-mail: koch@muctr.ru

## ФОРМИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ И ПОРИСТОСТИ ГИДРОКСИДА ЛАНТАНА ПРИ ОСАЖДЕНИИ

В работе изучено влияние конечной величины рН и времени пребывания осадка в растворе на формирование удельной поверхности и пористости гидроксида лантана при осаждении его из раствора нитрата лантана раствором гидроксида аммония. Установлено, что при изменении конечной величины рН от 9 до 10 удельная поверхность и пористость возрастают, а при дальнейшем увеличении рН до 11 обе величины уменьшаются. Показано, что осадок состоит из гидроксида и гидроксикарбоната лантана, причем количество гидроксикарбоната увеличивается с увеличением рН. При увеличении времени пребывания осадка в растворе до одних суток удельная поверхность и объем пор возрастают, а при дальнейшем увеличении времени пребывания уменьшаются. Установлено, что величина рН и время пребывания в растворе имеют оптимальные значения, при которых достигаются максимальные значения удельной поверхности и объем пор.

**Ключевые слова:** гидроксид лантана; оксид лантана; удельная поверхность; распределение пор по размерам пористость; параметры кристаллической решетки.

Оксид лантана вызывает большой интерес в связи с широким набором областей его применения: в электронике, оптике, производстве специальной керамики, химических источников тока. Оксид лантана обладает высокой каталитической активностью в ряде важных реакций: окисления углеводородов и дожигания автомобильных выбросов [1-4]. Оксид лантана получают путем прокаливания гидроксида лантана, причем пористая структура оксида лантана определяется пористой структурой гидроксида лантана. Среди различных методов получения гидроксида лантана [4] наиболее простым и экономичным является метод осаждения его из растворов солей лантана растворами гидроксида аммония. Однако, получение гидроксида лантана с заданной пористой структурой осложняется тем, что при получении его при идентичных условиях осаждения получают осадки с различной удельной поверхностью и пористостью. В работе [5] был получен осадок с удельной поверхностью равной 35 м<sup>2</sup>/г, в [6] в тех же условиях с удельной поверхностью равной 102,5 м<sup>2</sup>/г. Факторы, определяющие текстуру получаемых осадков, достоверно не установлены. В литературе ранее рассматривалось влияние способа получения гидроксида лантана, типа перемешивания, температуры раствора гидроксида лантана. Однако, сведения о таких определяющих параметрах, как конечная величина рН раствора и время пребывания осадка в растворе отсутствуют. В связи с этим, целью настоящей работы является изучение влияния конечной величины рН раствора при осаждении и времени пребывания осадка в растворе. Последний фактор особенно важен, так как по условиям получения осадок неизбежно находится в контакте с раствором.

Все образцы получали следующим образом. К 200 мл раствора La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> с концентрацией 0.05 моль/л при непрерывном перемешивании по каплям добавляли раствор NH<sub>4</sub>OH с концентрацией 2 моль/л до установления необходимой величины рН. После этого осадки оставляли отстаиваться в течении заданного времени до образования геля с четкой границей между гелем и раствором. Затем гель отфильтровывали, промывали дистиллированной водой и ацетоном, сушили на воздухе при температуре 80°C в течении 12 часов.

Измерения адсорбции азота проводили на анализаторе удельной поверхности и пористости ASAP 2020 фирмы Micromeritics. Перед измерением адсорбции образцы откачивали в течение 12 час. при температуре 300°C при давлении 0,03 мм.рт.ст. Удельную поверхность определяли по уравнению БЭТ в интервале относительных давлений 0.05-0.20. Распределение пор по размерам рассчитывали из десорбционной ветви изотермы адсорбции по методу ВЖН. Рентгено-фазовый анализ проводили на рентгеновском дифрактометре Bruker 8D Discover в интервале углов 17-70° с шагом 0,02 на излучении CuK<sub>α</sub>.

Изотермы адсорбции азота на всех образцах относятся к IV типу по классификации Брунауэра и имеют петли гистерезиса в области относительных давлений выше 0,75, что свидетельствует о наличии в образце мезопор. Распределение пор по размерам имеет вид гауссовской кривой по логарифму диаметра пор. В качестве примера на рис.1а приведена изотерма адсорбции азота на образце гидроксида лантана, осажденного при рН=10, а на рис 1б - функция распределения пор по размерам для этого образца.

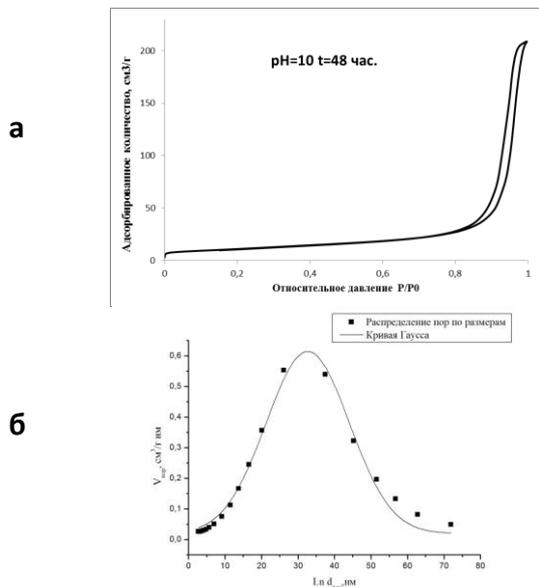


Рис.1 а - Изотерма адсорбции на образце гидроксида лантана, б - распределение пор по размерам образца гидроксида лантана.

В таблице 1 приведены значения удельной поверхности  $A_{уд}$ , объема пор  $V_{пор}$  и размера пор, отвечающего максимуму функции распределения  $D_{max}$  образцов гидроксида лантана.

Таблица 1. Свойства образцов гидроксида лантана при различных условиях осаждения

Условия осаждения		Удельная поверхность $A_{уд}, м^2/г$	Параметры пористости	
pH	Время выдержки, час		$V_{пор}, см^3/г$	$D_{max}, нм$
9	6	19,4	0,114	17
10	6	34,7	0,338	50
10	24	39,1	0,322	30
10	48	39,1	0,324	25
10	72	36,6	0,324	60
11	6	18,7	0,165	40
11	24	25,3	0,195	40
11	48	27,5	0,177	18
11	72	13,6	0,111	60

Как следует из приведенных в таблице 1 значений на величину удельной поверхности оказывают заметное влияние величина pH осаждения и время последующего нахождения осадка в растворе. Зависимость величины удельной поверхности от этих параметров иллюстрируется на рис 2.

Как следует из приведенных данных, величина удельной поверхности возрастает при увеличении pH от 9 до 10 и уменьшается при дальнейшем увеличении pH до 11. Зависимость удельной поверхности от

времени нахождения осадка в растворе также имеет максимум при времени нахождения в растворе от 24 до 48 часов в зависимости от величины pH. Максимальное значение удельной поверхности достигнуто при pH=10 и последующем нахождении в растворе в течение 48 часов. Полученная величина  $A=39,1 м^2/г$  превышает значение  $A=35 м^2/г$ , полученное в [5].

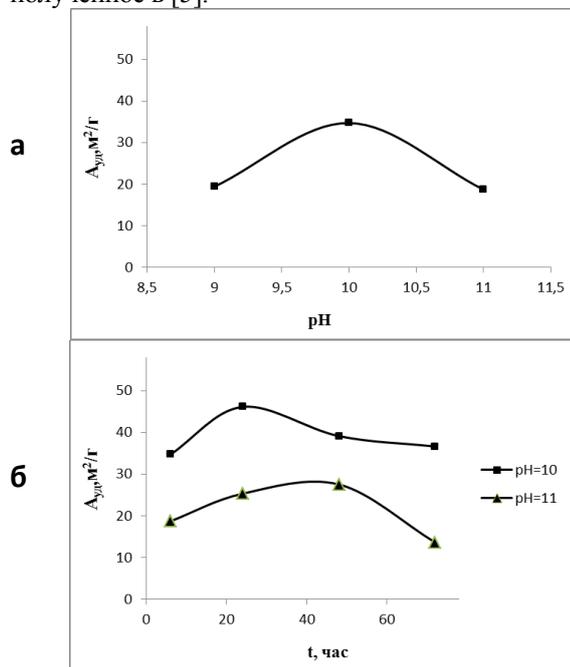


Рис.2. Влияние (а) времени выдержки в растворе t, час и (б) величины конечной pH на удельную поверхность гидроксида лантана.

Можно предположить, что при нахождении гидроксида лантана в растворе, изменение его удельной поверхности, связано с взаимодействием с находящимся в воздухе  $CO_2$ , которое приводит к образованию  $La(OH)(CO_3)$ . В щелочном растворе это взаимодействие может протекать более энергично. Также можно предположить, что это взаимодействие будет приводить к искажению кристаллической структуры осадка. В связи с этим, был проведен рентгено-фазовый анализ (РФА) для образцов гидроксида лантана, представленных в таблице 1. Обработка дифрактограмм показала, что во всех случаях, в осадке присутствуют две фазы: гексагональная фаза  $La(OH)_3$  и орторомбическая фаза  $La(OH)(CO_3)$ . Изменение содержания гидрокарбоната лантана было оценено по отношению пиков  $2\theta=29,9 (La(OH)(CO_3) 1:2:1)$ , к пикам,  $2\theta=27,9 (La(OH)_3 1:0:1)$ . Параметры решетки содержащихся в осадке фаз и соотношения пиков, характеризующих содержание  $La(OH)(CO_3)$  в осадке приведена в таблице 2.

Таблица 2. Параметры решетки содержащихся в осадке фаз.

Условия осаждения		Гексагональная фаза $La(OH)_3$		Орторомбическая фаза $La(OH)(CO_3)$			$I_{29,9}/I_{27,9}$
pH	t, час	a	c	a	b	c	
		6,537	3,864	5,05	8,584	7,393	1,088
10	6	6,535	3,859	5,063	8,584	7,407	0,0338
10	24	6,541	3,865	5,057	8,591	7,412	0,514
10	48	6,531	3,860	5,042	8,578	7,380	0,451
10	72	6,515	3,852	4,962	8,508	7,292	0,347
11	6	6,523	3,860	5,0397	8,586	7,393	0,911
11	24	6,514	3,854	4,886	8,674	7,37	0,249
11	48	6,545	3,857	5,048	8,548	7,381	5,131
11	72	6,516	3,858	4,983	8,568	7,344	0,402

Из приведенных в таблице 2 результатов следует, что для гексагональной фазы параметры решетки остаются постоянными. Однако для орторомбической фазы наблюдается тенденция к уменьшению параметров решетки с увеличением времени пребывания осадка в растворе, а также с увеличением конечной величины pH. Средние значения по гексагональной фазе составили:  $a=6,529\pm 0,0091$ ,  $c=3,859\pm 0,0032$ . Полученные значения согласуются с величинами приводимыми в картотеке PCPDFWIN №36-1481  $a=6,5286$ ,  $c=3,8588$ . При увеличении времени выдержки параметр решетки орторомбической фазы  $\text{La}(\text{OH})(\text{CO}_3)$  изменяются. Параметр  $b$  уменьшается от 8,58 до 8,50, параметр  $c$  уменьшается от 7,40 до 7,29. Это уменьшение параметров решетки орторомбической фазы может быть связано с тем, что при хранении в растворе соединение  $\text{La}(\text{OH})(\text{CO}_3)$  переходит в описанное в картотеке соединение  $\text{La}_2(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ . Для которого параметры

решетки составляют  $a=5,03$   $b=8,52$   $c=7,29$ . В связи с этим для представленных в таблице 2 параметров кристаллической решетки  $\text{La}(\text{OH})(\text{CO}_3)$ , был проведен дисперсионный анализ, который показал, что изменения параметров решетки статистически не значимы и все образцы можно считать выборкой из одной генеральной совокупности. Средние значения параметров решетки по орторомбической фазе составили:  $a=5,014\pm 0,046$ ,  $b=8,580\pm 0,034$  и  $c=7,375\pm 0,028$ . Приведенные значения удовлетворительно согласуются с данными приводимыми в картотеке PCPDFWIN №49-0981  $a=5,033$ ,  $b=8,598$ ,  $c=7,401$ . Соотношение интенсивностей пиков приведенных в таблице 2 показывает, что с увеличением pH раствора содержание фазы  $\text{La}(\text{OH})(\text{CO}_3)$  увеличивается. Таким образом, можно считать, что при нахождении осадка в растворе увеличивается содержание  $\text{La}(\text{OH})(\text{CO}_3)$ , причем параметры решетки при этом остаются постоянными.

*Кузьмина Дарья Сергеевна, студентка 1 курса магистратуры факультета Технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

*Сальникова Людмила Сергеевна, доцент кафедры Процессов и аппаратов химической технологии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

*Кочурихин Владимир Ефимович, к.х.н., профессор кафедры Роста и технологии кристаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

#### Литература

1. Dakhel AA Structural and ac electrical properties of oxidised La and La–Mn thin films grown on Si substrates //Mater Chem Phys. -2007. -V.102. -p.266–270
2. Me´ndez M, Carvajal JJ, Cesteros Y, Aguilo´ M, Di´az F, Gigue`re A, Drouin D, Marti´nez-Ferrero E, Salagre P, Formenti´n P, Pallare`s J, Marsal LF Sol–gel Pechini synthesis and optical spectroscopy of nanocrystalline  $\text{La}_2\text{O}_3$  doped with  $\text{Eu}^{3+}$  //Opt Mater. -2010. -V.32. -P.1686–1692
3. Wang L, Ma Y, Wang Y, Liu S, Deng Y Efficient synthesis of glycerol carbonate from glycerol and urea with lanthanum oxide as a solid base catalyst //Catal Commun. -2011. - V.12. -P.1458–1462
4. Xiang Xiao, Yu Huang, and Fan Dong Synthesis and Application of One-Dimensional  $\text{La}(\text{OH})_3$  Nanostructures: An Overview//Journal of Chemistry/ -2014. -P.9
5. M. Me´ndez, J. J. Carvajal, L. F. Marsal, P. Salagre, M. Aguilo´, F. Di´az, P. Formenti´n, J. Pallare`s, Y. Cesteros Effect of the  $\text{La}(\text{OH})_3$  preparation method on the surface and rehydroxylation properties of resulting  $\text{La}_2\text{O}_3$  nanoparticles //J Nanopart Res. -2013. -V.15. -P.1479
6. So-Jin Kim, Won-Kyu Han, Sung-Goon Kang, Min-Su Han, Young-Hun Cheong Formation of lanthanum hydroxide and oxide via precipitation //Solid State Phenomena. -2008. -V.135. -P.23-26.

*Kuzmina Darya Sergeevna, Sal´nikova Ljudmila Sergeevna, Kochurikhin Vladimir Efimovich\**

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

\*e-mail: koch@muctr.ru

## THE FORMATION OF THE SURFACE AND POROSITY OF THE LANTHANUM HYDROXIDE VIA PRECIPITATION

### Abstract

In the influence of ultimate pH and time of the precipitate in the solution on the formation of specific surface and porosity of the lanthanum hydroxide in the process of precipitation from its nitrate solution of lanthanum with ammonium hydroxide solution. Found that if you change the final pH value of 9 to 10 specific surface area and porosity increase, and with further increase in pH to 11, both values decrease. It is shown that the precipitate is composed of hydroxide and hydroxycarbonate Lantana, and the number of hydroxycarbonate increases with increasing pH. With increasing time of sludge in the solution to one day specific surface area and pore volume increase with a further increase in time decreased. It is established that the pH value and the residence time in the solution are the optimum values, which are reached maximum values of specific surface area and pore volume.

**Key words:** lanthanum hydroxide; lanthanum oxide; surface area, porosity, the lattice parameters.

УДК 661.143+543.51

Е.Н.Можевитина, А.Г.Чередниченко\*, И.Х.Аветисов

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

125047, Москва, Миусская пл., д.9

\*e-mail: san@rctu.ru

## ПРИМЕНЕНИЕ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА ДЛЯ КОЛИЧЕСТВЕННОЙ ОЦЕНКИ СОСТАВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ В ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ МАТЕРИАЛАХ НА ОСНОВЕ ЕВРОПИЯ

Рассмотрена возможность использования хроматографических и масс-спектрометрических методов для анализа органических комплексов европия. Для определения количества и состава неорганических примесей в электролюминесцентных материалах на основе координационных соединений европия был предложен метод масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой с использованием системы микроволнового разложения пробы.

**Ключевые слова:** электролюминесценция, анализ люминофоров, масс-спектрометрия, координационные соединения европия, ОСИД-устройства

В процессе промышленного производства органических светоизлучающих устройств (ОСИД) методом вакуумного термического испарения происходит создание конечного изделия в виде многослойной, наноразмерной пленочной структуры [1-3]. Использование высокочистых электролюминесцентных материалов в производстве ОСИД-устройств является залогом получения качественной продукции. В отличие от неорганических люминофоров многие органические материалы способны активно взаимодействовать с кислородом воздуха и давать продукты окисления, которые могут существенно снизить их чистоту и технические характеристики конечного ОСИД-устройства. Известно также, что деградация органических материалов, загрязненных примесями может происходить быстрее, чем высокочистых препаратов [1-3].

Традиционным методом оценки химической чистоты коммерческого органического или металлоорганического люминофора являются данные высокоэффективной жидкостной хроматографии (HPLC) [4-5]. При этом следует отметить, что данный метод анализа рассчитан на определение органических примесей и его точность даже для современных приборов составляет  $\pm 0,5$  % масс. Таким образом, достоверность определения показателей чистоты анализируемого эмиссионного материала по органическим примесям составляет не более 99,50 % масс., что не соответствует современным требованиям. Содержание и состав неорганических примесей при этом остается неизвестным. Поэтому HPLC-анализ в большинстве случаев не может быть использован для получения достоверной информации о качестве электролюминесцентных материалов. Таким образом, для работы с электролюминесцентными соединениями необходимо иметь комплекс оперативных методов контроля, позволяющих получать достоверные данные о качестве анализируемого образца

люминофора и выдавать заключение о его пригодности для использования в технологическом процессе до момента изготовления тестовых ОСИД-структур.

Благодаря высокой интенсивности и эффективности люминесценции, координационные соединения европия с органическими лигандами активно используются в органической электронике и других областях техники [1-5]. Трудности аналитического определения показателей чистоты этих материалов заключается в невозможности использования хроматографических методов анализа. Было выяснено, что в отличие от координационных соединений иридия и многих других металлов, органические эмиссионные соединения европия разлагаются при попытке проведения их хроматографической очистки или анализа. В результате на выходе из колонки детектируются только органические лиганды. Поэтому использование HPLC- и LCMS-анализов (высокоэффективная жидкостная хроматография и жидкостная хромато-масс-спектрометрия) становится невозможным.

Для определения количественного содержания и состава неорганических примесей в образцах электролюминесцентных материалов на основе координационных соединений европия с органическими лигандами нами был использован метод масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS). В настоящее время ICP-MS анализ широко применяется для установления количественного состава примесей в образцах неорганических материалов различного назначения [6]. Высокая чувствительность метода и возможность определения практически всех элементов периодической системы делает этот анализ надежным инструментом для оценки качества испытываемых образцов неорганических люминофоров. Однако специфика ОСИД-технологии предполагает использование органических и координационных соединений металлов для формирования светоизлучающих

структур. Поэтому стандартная методика измерений для использования в этой области дополнена и усовершенствована.

Дело в том, что все элементы, содержание которых превышает 1,0 % масс. воспринимаются при ICP-MS анализе как основные (базовые) и их точное содержание не осуществляется. Для органических и координационных соединений к ним относятся углерод, водород, азот, кислород, сера и некоторые другие элементы, входящие в состав конкретного соединения. Существенные трудности с органическими соединениями возникают также в процессе пробоподготовки. Все органические люминофоры плохо растворяются в воде и водных растворах кислот, которые используются для подготовки проб к анализу. Поэтому их разложение в азотной кислоте часто происходит в неполной мере и в 5-10 раз медленнее, чем в случае неорганических веществ. Существенно ускорить процесс анализа ОСИД-материалов позволило использование системы микроволнового разложения проб. Для проведения анализов использовали масс-спектрометр с системой активации пробы индуктивно связанной плазмой "NexION 300(d/s)" фирмы "Perkin Elmer instruments" (США) с системой вскрытия пробы Berghof Microwave Digestion System speedwave four (фирмы Bergof, США). Посуда для проведения анализов была изготовлена из тефлона. В результате адаптированная к ОСИД-материалам методика позволяет определять концентрацию всех элементов в анализируемой пробе за исключением вышеуказанных с пределом обнаружения на уровне  $10^{-8}$ -  $10^{-9}$  % масс.

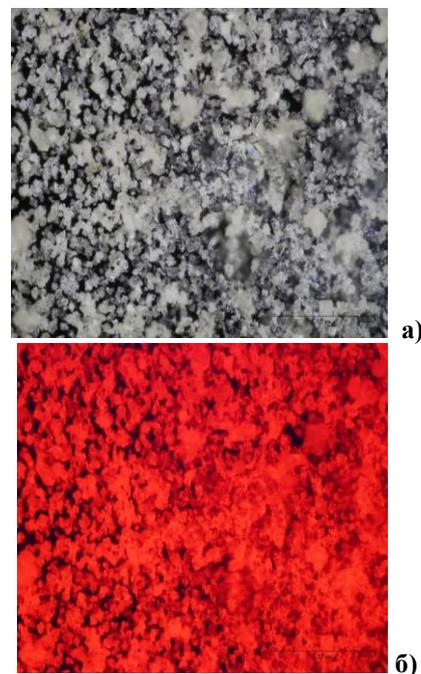
Разработанная методика определения неорганических примесей в образцах органических электролюминесцентных материалов была зарегистрирована и аттестована в РХТУ им. Д.И.Менделеева под номером МВИ-005-2014 от 07.03.2014 г и активно используется при проведении экспериментов по исследованию свойств органических электролюминесцентных материалов.

Так использование ICP-MS анализа в процессе очистки разнолигандных комплексов европия с 1,10-фенантролином, дибензоилметаном и теноилтрифторацетоном позволило определить динамику поэтапного распределения примесей (табл.1). В результате было показано, что для достижения содержания основного вещества более 99,95 % масс. по неорганическим примесям необходимо использовать двойную перекристаллизацию электролюминесцентного материала из смеси этилацетата с этиловым спиртом.

При облучении порошков синтезированных люминофоров в УФ-свете наблюдалась интенсивная фотолуминесценция в красной области спектра (рис.1).

**Таблица 1. Результаты анализов 1,10-фенантролин-три-(бензоилфенилацетоната) европия методом ICP-MS.**

Элементы	Содержание, % масс.		
	до очистки	первая перекристаллизация	вторая перекристаллизация
Li	2,43E-04	3,55E-05	3,17E-05
Na	4,72E-01	2,15E-03	7,17 E-04
Al	8,17E-03	2,21E-03	2,05E-03
K	4,22E-06	1,12E-07	1,01E-07
Fe	1,51E-05	2,15E-06	1,32E-06
Zn	1,20E-06	1,05E-07	1,00E-07
As	9,88E-01	7,95E-02	4,12E-02
Se	4,05E-07	1,10E-07	1,05E-07
Y	8,62 E-05	6,16 E-05	5,35 E-05
La	6,44E-05	4,17E-05	4,05E-05
Ce	5,62 E-03	1,14 E-03	1,03 E-03
Pr	4,72E-06	2,87E-06	2,55E-06
Nd	2,88E-06	1,61E-06	1,41E-06
Sm	8,68E-04	4,51E-04	4,15E-04
Gd	3,15E-04	2,81E-04	2,61E-04
Tb	2,72E-04	1,07E-04	1,01E-04
Dy	2,12E-05	1,01E-05	1,00E-05
Ho	2,05E-05	1,70E-05	1,43E-05
Er	2,17E-04	1,77E-04	1,51E-04
Tm	2,51E-03	1,54E-03	1,37E-03
Yb	2,42E-07	1,10E-07	1,02E-07
Lu	2,44E-06	8,44E-07	8,12E-07
Ta	2,87 E-07	2,28 E-07	2,05 E-07
<b>Содержание вещества, % масс.</b>	<b>98,5218</b>	<b>99,9120</b>	<b>99,9525</b>



**Рис.1. Микрофотографии порошка 1,10-фенантролин-три-(бензоилфенилацетоната) европия после очистки в отраженном свете (а) и при облучении УФ-светом с длиной волны 365 нм (б).**

Таким образом по показателям чистоты и примесному составу полученные нами образцы органических люминесцентных материалов соответствуют требованиям, предъявляемым к соединениям, используемым в производстве ОСИД-устройств.

*Можжевитина Елена Николаевна – к.х.н., старший научный сотрудник кафедры химии и технологии кристаллов РХТУ им. Д.И.Менделеева, Россия, Москва*

*Чередниченко Александр Генрихович – к.х.н., ведущий научный сотрудник кафедры химии и технологии кристаллов РХТУ им. Д.И.Менделеева, Россия, Москва*

*Аветисов Игорь Христофорович – д.х.н., профессор, заведующий кафедрой химии и технологии кристаллов РХТУ им. Д.И.Менделеева, Россия, Москва*

### Литература

1. М.Н.Бочкарев, А.Г.Витухновский, М.А.Каткова. Органические светоизлучающие диоды (OLED). Н.Новгород.: Деком., 2011. 359 с.
2. Liu Xingwang, Wang Na, Suo Quanling Synthesis and luminescence of rare earth ternary complexes consisting of Eu(III),  $\beta$ -diketones and 1,10-phenantroline // J. of RE 2009. V.26. P.778-781.
3. А.Ю.Зиновьев, А.Г.Чередниченко, И.Х.Аветисов. Технология органических электролюминесцентных устройств. Теоретические основы и материалы. М.: изд. РХТУ им.Д.И.Менделеева. 2010. 62 с.
4. F.So. Organic electronics. Materials. Processing. Devices and Application. New York.: CRC Press. 2010. 568 p.
5. В.В.Баюшева, О.А.Белозерова, А.Г.Чередниченко. Синтез и люминесцентные свойства комплексов редкоземельных металлов (РЗМ) с замещенным 1, 10-фенантролином и  $\beta$ -дикетонами. // Успехи в химии и химической технологии. 2014. Т. XXVIII. Вып. 6. С. 16 – 18.
6. В.П.Васильев. Аналитическая химия. Кн.2.Физико-химические методы анализа. М.: Дрофа., 2002. 384 с.

*Mozhevitina Elena Nikolaevna, Cherednichenko Aleksandr Genrihovich\*, Avetissov Igor Christophorovich*

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

\*e-mail: san@rctu.ru

## DETERMINATION OF INORGANIC IMPURITIES BY THE METHODE MASS-SPECTROMETRY IN THE ELECTROLUMINESCENT COMPAUNDS OF EUROPIUM

### Abstract

The use of chromatographic and mass spectrometric methods for analysis of europium complexes have been studied. The method of ICP mass spectrometry with microwave decomposition of samples for analysis inorganic impurities was proposed.

**Keywords:** electroluminescence, analysis of luminophores, mass spectrometry, europium complexes, OLED

УДК 541.49:542.61

Н. А. Салаватов, В. В. Туманов, А. И. Михайличенко\*

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

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

\* e-mail: mikhayli7@gmail.com

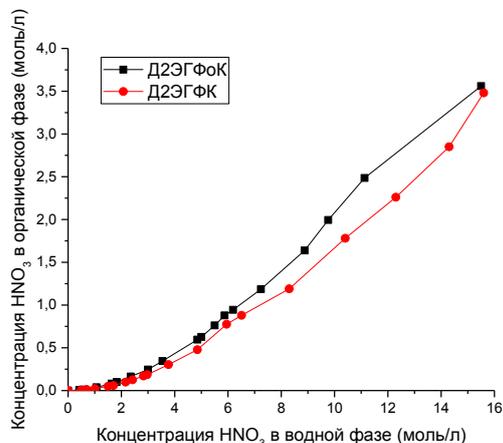
**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ЭКСТРАКЦИИ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ ДИ-(2-ЭТИЛГЕКСИЛ)ФОСФОНОВОЙ КИСЛОТОЙ**

Получены данные по распределению азотной кислоты в системе Д2ЭГФoК –  $\text{HNO}_3$  –  $\text{H}_2\text{O}$ . Измерена электропроводность экстрактов и оценена диэлектрическая проницаемость Д2ЭГФoК, насыщенной водой. Методом сдвига равновесия установлен состав сольватов в экстрактах при разных равновесных концентрациях азотной кислоты в водной фазе.

**Ключевые слова:** экстракция, азотная кислота, сольваты, электропроводность, диэлектрическая проницаемость.

В экстракционной технологии получения редкоземельных элементов (РЗЭ) с использованием ди-(2-этилгексил)фосфоновой кислоты (Д2ЭГФoК) в технологических схемах часто используется азотная кислота. От распределения азотной кислоты и механизма её экстракции в гетерофазной системе Д2ЭГФoК– $\text{H}_2\text{O}$  зависит экстракция РЗЭ, по этой причине изучение процесса экстракции азотной кислоты Д2ЭГФoК является актуальной задачей.

Изучен процесс экстракции азотной кислоты из водных растворов в Д2ЭГФoК в интервале 0,5–15,5 моль/л. Для сравнения процесса экстракции азотной кислоты был выбран другой хорошо изученный экстрагент – Д2ЭГФК. Данные для Д2ЭГФК взяты из работы [1]. По полученным данным построена изотерма экстракции, представленная на рисунке 1. Изотерма характеризуется вогнутой монотонно возрастающей кривой.



**Рис. 1.** Изотермы экстракции азотной кислоты Д2ЭГФoК и Д2ЭГФК.

Из сравнения изотерм экстракции азотной кислоты Д2ЭГФК [1] и Д2ЭГФoК следует, что вид кривых изотерм подобен, но при одной и той же равновесной концентрации азотной кислоты в водной фазе Д2ЭГФoК экстрагируется больше минеральной кислоты, чем Д2ЭГФК. На изотермах экстракции отсутствует “плато”, которое характеризует насыщение экстрагента. Наблюдаемое различие в экстракции азотной кислоты возможно объясняется тем, что у Д2ЭГФoК молярная масса (308 г/моль) меньше, чем у Д2ЭГФК (324 г/моль), отсюда следует, что на единицу объема количество вещества больше у Д2ЭГФoК, чем у Д2ЭГФК, что приводит к увеличению экстракции. Следует отметить также, что наличие алкильного

радикала вместо одного алкоксильного приводит в молекуле Д2ЭГФoК к увеличению электронной плотности на атоме кислорода фосфорильной группы, что уменьшает силу фосфорорганической кислоты в воде (Д2ЭГФoК  $\text{pK}_a=4,51$ ; Д2ЭГФК  $\text{pK}_a=3,24$ [2]). Это положительно сказывается на экстракционной способности, когда экстракция идет по сольватному механизму [3].

Определение сольватных чисел проводилось по методу разбавления органической фазы неполярным инертным растворителем (бензолом) в интервале концентраций Д2ЭГФoК в органической фазе 0,3–1,4 моль/л при постоянных концентрациях азотной кислоты в водной фазе: 1,82 моль/л; 5,00 моль/л; 6,19 моль/л; 9,76 моль/л.

Как известно, бензол экстрагирует азотную кислоту, вследствие этого при расчете сольватных чисел была введена поправка: концентрацию азотной кислоты в органической фазе, экстрагированной Д2ЭГФoК, определяли с помощью соотношения:

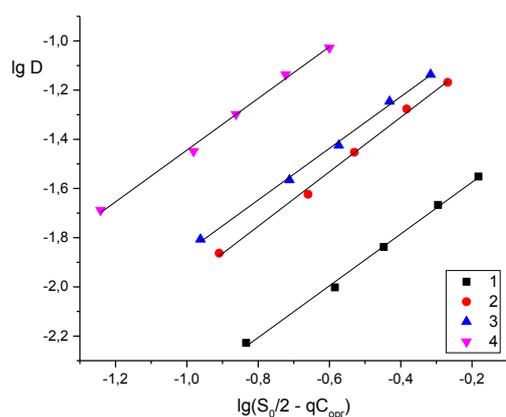
$$C_{\text{орг}} = C_{\text{общ,орг}} - \varphi_{\text{б}} \cdot C_{\text{б}},$$

где  $C_{\text{общ,орг}}$  – концентрация азотной кислоты в органической фазе,  $\varphi_{\text{б}}$  – объемная доля бензола,  $C_{\text{б}}$  – концентрация азотной кислоты, если бы она экстрагировалась в чистый бензол. Следует отметить, что поправка существенна при низких концентрациях Д2ЭГФoК и высоких концентрациях азотной кислоты в равновесной водной фазе.

Известно [1,3], что Д2ЭГФoК также, как и Д2ЭГФК существует в виде димера в неполярных растворителях. Из этого можно заключить, что в состав сольватов при экстракции азотной кислоты Д2ЭГФoК, аналогично Д2ЭГФК, входит димер. Предполагается также, что при высоких концентрациях азотной кислоты в органической фазе димер диссоциирует, поэтому при расчете сольватных чисел следует учесть существование сольватов, образованных как димером, так и мономером.

Обработка экспериментальных данных показывает, что состав сольватов для низких концентраций (до  $\approx 1,8$  моль/л) азотной кислоты в водной фазе имеет следующее соотношение  $(\text{HL})_2(\text{o}) : \text{HNO}_3(\text{o}) = 1:1$ , а для средних ( $\approx 5$ –6,19 моль/л) и высоких концентраций (9,76 моль/л) состав сольватов имеет другое соотношение  $(\text{HL})_2(\text{o}) : \text{HNO}_3(\text{o}) = 1:2$  либо в случае сольвата, образованного мономером  $\text{HL}(\text{o}) : \text{HNO}_3(\text{o}) = 1:1$ . На рисунке 3 показаны линейные зависимости логарифма коэффициента распределения от логарифма

концентрации свободного димера при разных равновесных концентрациях азотной кислоты в водной фазе. Тангенс угла наклона всех прямых приблизительно равен 1. Данный состав сольватов азотной кислоты в ДЭГФок при ее средних концентрациях в водной фазе объясняет, почему азотная кислота более эффективно экстрагируется ДЭГФок по сравнению с ДЭГФк: ДЭГФк имеет другой состав сольватов при той же равновесной концентрации  $\text{HNO}_3$  в водной фазе  $\approx 6$  моль/л, а именно  $(\text{HL})_2(\text{o}) : \text{HNO}_3(\text{o}) = 1:1$  [1].



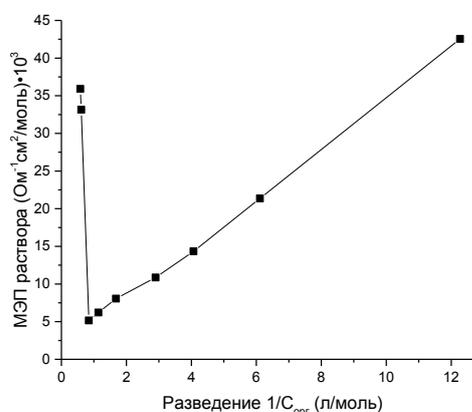
**Рис. 2.** Определение сольватного числа при экстракции азотной кислоты ДЭГФок.  $S_0$  и  $C_{орг}$  – аналитические концентрации экстрагента и азотной кислоты в органической фазе;  $q$  – число молей экстрагента (димеров), связанных с одним молем  $\text{HNO}_3$ . (1 –  $\text{HNO}_3$   $C_{вод} = 1,82$  моль/л,  $q = 1$ ; 2 –  $\text{HNO}_3$   $C_{вод} = 5$  моль/л,  $q = 0,5$ ; 3 –  $\text{HNO}_3$   $C_{вод} = 6,19$  моль/л,  $q = 0,5$ ; 4 –  $\text{HNO}_3$   $C_{вод} = 9,76$  моль/л,  $q = 0,5$ )

В ходе исследования процесса распределения азотной кислоты между водой и ДЭГФок была измерена электропроводность органической фазы после экстракции. Аномальная электропроводность с наличием минимума на кривой зависимости молярной

электропроводности от разбавления, которая представлена на рисунке 3, присутствует у многих растворителей с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon$  ниже 35 и связана соотношением [4]

$$\epsilon^3 \sqrt{V_{min}} = const \approx 30$$

Из этого следует, что диэлектрическая проницаемость для ДЭГФок, насыщенной водой, равна 31,7. Объяснение аномальной электрической проводимости базируется на представлениях об ассоциации в растворах электролитов. Согласно Саханову, в концентрированных растворах могут образовываться ассоциаты молекул, которые распадаются на комплексные ионы, проводящие электрический ток. Данное явление можно также объяснить соотношением 1:1 концентраций азотной кислоты в органической фазе и концентрации димера ДЭГФок и значительной концентрацией воды в органической фазе, которая экстрагируется вместе с азотной кислотой в органическую фазу.



**Рис. 3.** Зависимость молярной электропроводности от разведения азотной кислоты в органической фазе.

**Салаватов Никита Александрович**, студент 4 курса факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

**Туманов Владислав Викторович**, аспирант кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

**Михайличенко Анатолий Игнатьевич**, д.х.н., профессор кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

#### Литература

1. Михаличенко А.И., Волченко Н.Г. Исследование механизма экстракции азотной кислоты ди-(2-этилгексил)фосфорной кислотой. //ЖНХ, – 1969. – Т. 14. – Вып.12. – С. 3369–3375
2. Wang. Y. Clean Hydrometallurgy Process of Rare Earths & Purification Technology of Thorium. Changchun Institute of Applied Chemistry. Chinese Academy of Sciences, Changchun. – 2013. – P. 103.
3. Zhang J., Zhao B., Schreiner B. Separation Hydrometallurgy of Rare Earth Elements. – Springer International Publishing. – 2016. – P. 259.
4. Измайлов Н. А. Электрохимия растворов. М.: Химия, 1976. – 488 с.

*Salavatov Nikita Aleksandrovich, Tumanov Vladislav Viktorovich, Mikhailichenko Anatoly Ignatievich\**

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

\* e-mail: mikhayli7@gmail.com

#### INVESTIGATION OF MECHANISM OF NITRIC ACID EXTRACTION WITH EHEHPA

**Abstract.** The data on the distribution of nitric acid in the system EHEHPA- $\text{HNO}_3$ - $\text{H}_2\text{O}$ . The data on the conductivity of the organic phase after extraction and the dielectric constant EHEHPA saturated with water. Equilibrium shift method set solvates structure at different equilibrium concentrations of nitric acid in an aqueous phase.

**Key words:** extraction, nitric acid, solvates, electroconductivity, dielectric constant.

УДК 661.143

А.Г. Чердниченко<sup>1</sup>, А.Ю. Медведева<sup>2</sup>, Н.Н. Усов<sup>2</sup><sup>1</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия, 125047, Москва, Миусская пл., д.9. \*e-mail: [san@rctu.ru](mailto:san@rctu.ru)<sup>2</sup>ОАО «ЦНИИ»ЦИКЛОН» Москва, Россия, 107497, Москва, Щелковское ш., д.77**СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА 2-ФЕНИЛ-9,10-ДИ-(2-НАФТИЛ)АНТРАЦЕНА**

По реакции Судзуки был синтезирован 2-фенил-9,10-ди-(2-нафтил)антрацен (ФДНА), который является материалов для изготовления флуоресцентных матриц светоизлучающих ОСИД-устройств, и изучены его свойства. На основе полученного эмиссионного материала методом вакуумного термического напыления получены многослойные тестовые электролюминесцентные структуры и проведено исследование их характеристик. Показана перспективность применения синтезированного материала в ОСИД-технологии.

**Ключевые слова:** органические электролюминофоры, ОСИД-технология

В настоящее время технология органических светоизлучающих устройств (ОСИД) является одним из основных направлений развития органической электроники. Перспективность этого направления определяется высокими светотехническими характеристиками конечных изделий и возможностью создания разнообразных систем индикации, отображения информации и освещения [1-3].

В ходе проведения исследований по реакции Судзуки нами был синтезирован 2-фенил-9,10-ди-(2-нафтил)антрацен (ФДНА) с выходом 90,3 % от теории. Данное соединение является современным электролюминесцентным материалом для формирования матричных эмиссионных слоев флуоресцентных ОСИД-устройств. Для успешного применения в ОСИД-технологии синтезированный материал должен иметь определенную чистоту. Поэтому после синтеза 2-фенил-9,10-ди-(2-нафтил)антрацен (ФДНА) подвергли сублимационной очистке в вакууме и затем анализировали на наличие и состав имеющихся примесей. В результате анализа образца люминофора методами масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой и люминесцентной оптической микроскопии было определено, что содержание основного вещества в полученном 2-фенил-9,10-ди-(2-нафтил)антрацене составляет не менее 99,98 % масс. и его качество соответствует требованиям ОСИД-технологии [1-4]. В условиях возбуждения УФ-светом порошок 2-фенил-9,10-ди-(2-нафтил)антрацена люминесцирует в синей области спектра (рис.1).

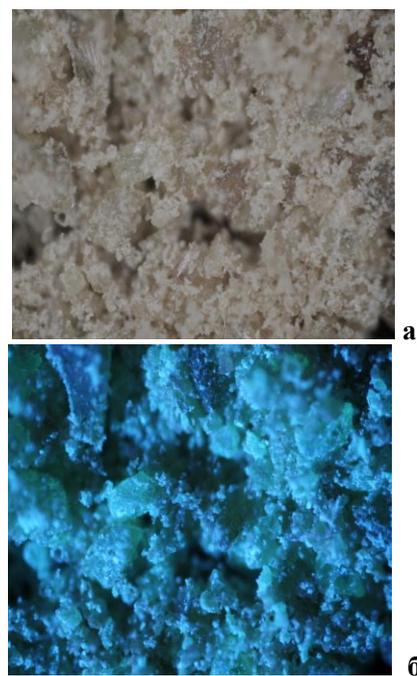


Рис.1. Микрофотографии (x30) порошка в отраженном свете (а) и при УФ-облучении (б).

Для определения электролюминесцентных характеристик нами была изготовлена методом вакуумного термического напыления [5] многослойная тонкопленочная структура состава TFE/PEHT1/PBF02/PNI06/PEHT1/ФДНА:PBD01/PET02/LiF/Ag:Mg с использованием полученного электролюминофора и других материалов, обеспечивающих функционирование устройства. Формирование структуры производилось на кремниевой подложке в АО «ЦНИИ «Циклон» с помощью многокамерной кластерной установки Helisys (ANS Inc) [6].

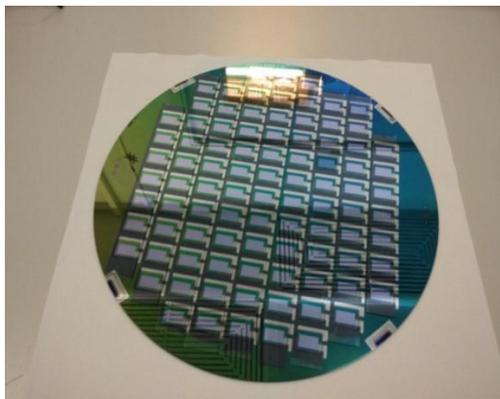


Рис.2. Изготовленный тестовый образец ОСИД-устройства.

Для обеспечения работоспособности тестовой структуры проводилась его защита от негативного воздействия паров воды и кислорода, содержащихся в воздухе. Герметизация изделия осуществлялась с помощью приклеивания защитного стекла

отверждаемым под действием УФ-излучения клеем в инертной атмосфере.

Технические характеристики полученной структуры определяли с помощью цветоанализатора Konica Minolta CA-310, источника питания DC Power Supply HY3005 и цифрового мультиметра FLUKE 179. В результате были получены вольт-амперные и яркостные характеристики исследуемой структуры, которые представлены в таблице № 1.

Исходя из полученных результатов, синтезированный 2-фенил-9,10-ди-(2-нафтил)антрацен (ФДНА) был включен в комплект материалов для изготовления полноцветных флуоресцентных ОСИД-устройств. Для его производства, хранения и использования были разработаны технические условия (ТУ-266290-001-11473569-2014 «Комплект материалов электролюминесцентных органических»).

Таблица № 1. Технические характеристики исследованной ОСИД-структуры.

№ образца	Рабочее напряжение, В	Рабочий ток, мА	Координаты цветности, CIE (x;y)	Яркость, кд/м <sup>2</sup>
1	4,26	7,0	(0,1307; 0,1545)	519,7
2	4,30	7,0	(0,1262; 0,1578)	510,0
3	4,1	6,0	(0,1259; 0,1827)	493,5

*Чердниченко Александр Генрихович* – к.х.н., ведущий научный сотрудник кафедры химии и технологии кристаллов РХТУ им. Д.И.Менделеева, Россия, Москва

*Медведева Анастасия Юрьевна* – к.х.н., ведущий инженер ОАО «ЦНИИ»ЦИКЛОН», Россия, Москва

*Усов Николай Николаевич* – д.т.н., профессор, главный конструктор ОАО «ЦНИИ»ЦИКЛОН», Россия, Москва

### Литература

1. М.Н.Бочкарев, А.Г.Витухновский, М.А.Каткова. Органические светоизлучающие диоды (OLED). Н.Новгород.: Деком., 2011. 359 с.
2. F.So. Organic electronics. Materials. Processing. Devices and Application. New York.: CRC Press. 2010. 568 p.
3. Зиновьев А.Ю., Чердниченко А.Г., Аветисов И.Х. Технология органических электролюминесцентных устройств. Теоретические основы и материалы. М.: изд. РХТУ им.Д.И.Менделеева. 2010. 62 с.
4. Product Catalog. Lumtec corp.//Taiwan. 2013. 202 p.
5. Аветисов И.Х., Зиновьев А.Ю., Чердниченко А.Г., Аветисов Р.И. Технология органических электролюминесцентных устройств. Технологические процессы. М.: изд. РХТУ им.Д.И.Менделеева, 2012. 63 с.
6. А.Ю.Медведева, А.Г.Чердниченко, Н.Н.Усов. Светодиодные структуры на основе флуоресцентных органических люминофоров зеленого цвета свечения // Успехи в химии и химической технологии. 2015. Т. ХХХ. № 3. С. 98 – 99.

*Cherednichenko Aleksandr Genrihovich<sup>1</sup>, Medvedeva Anastasiya Uryevna<sup>2</sup>, Usov Nikolay Nikolaevich<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>D.I.Mendeleyev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia, \*e-mail: [san@rectu.ru](mailto:san@rectu.ru)

<sup>2</sup>Open Joint Stock Company "CENTRAL RESEARCH INSTITUTE CYCLONE", Moscow, Russia

## SYNTHESIS AND ELECTROLUMINESCENT PROPERTIES OF 2-PHENYL-9,10-DI-(2-NAPHTHYL)ANTHRACENE

### Abstract

The effect of synthesis and electroluminescent properties of 2-phenyl-9,10-di-(2-naphthyl)anthracene was studied. The preparation purity was analyzed by ICP MS and luminescent microscopy. OLED based on 2-phenyl-9,10-di-(2-naphthyl)anthracene were prepared. The electroluminescent properties of OLED material were studied.

**Key words:** organics electroluminophores, OLED-technology

УДК 543.62

Д.Н. Горбачева\*, П.А. Кекин, Л.П. Морошкина, Н.С. Власовских, Р.Х. Хамизов

ООО «НьюКем Текнолоджи», Москва, Россия, 125315, Москва, ул. Часовая, д.28

\*e-mail: newchemtechnology@mail.ru

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОЛЬФРАМА СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ В ПРОЦЕССАХ КИСЛОТНОГО ВСКРЫТИЯ ШЕЕЛИТОВЫХ И ВОЛЬФРАМИТОВЫХ РУД

Работа посвящена разработке и совершенствованию методов пробоподготовки для спектрофотометрии. В результате исследования определено содержание  $WO_3$  в шеелите и вольфрамите методом спектрофотометрии. В процессе разработки методики были проведены эксперименты по разложению шеелитового и вольфрамитового концентратов методом щелочного сплавления. Для оптимизации процесса пробоподготовки использовали ультразвуковой диспергатор. Полученные данные согласуются с исходными данными по составу концентратов.

**Ключевые слова:** определение вольфрама; роданидный метод; ультразвуковая диспергация; кислотное вскрытие; шеелит; вольфрамит

Минералы группы вольфрамит и шеелит имеют огромное значение в промышленных методах получения вольфрама. По составу вольфрамит  $(Fe, Mn)WO_4$  представляет собой изоморфную смесь вольфрамата железа  $FeWO_4$  и вольфрамата марганца  $MnWO_4$ . Шеелит  $CaWO_4$  представляет собой почти чистый вольфрамат кальция [4].

В этой работе для исследования возможностей кислотного вскрытия шеелитовых и вольфрамитовых руд в качестве сырья использовали концентрат шеелитовый и вольфрамитовый в соответствии с ГОСТ 213-83[2]. В качестве исходных данных о составе сырья использовали данные производителя.

Для пробоподготовки порошкообразных концентратов был применен метод щелочного сплавления, позволяющий перевести вольфрам в аналитически доступную форму. Шеелит и вольфрамит предварительно прокаливали при  $700^\circ C$  для удаления сероводорода [1, 3, 5]. Сплавление проводили с гидроксидом натрия в титановых тиглях при  $400^\circ C$ . Схема пробоподготовки представлена на рисунке 1.



Рис. 1. Технологическая схема процесса пробоподготовки

Для сравнения результатов и упрощения процедуры анализа был проведен ряд

экспериментов по подготовке проб после выщелачивания. В первой группе применяли процедуру нагревания, во второй- процедуру ультразвуковой диспергации.

В качестве диспергатора использовали ультразвуковую ванну «Сапфир». Остывший тигель после сплавления помещался в стеклянный стакан и заливался дистиллированной водой. Стакан с тиглем помещали в ультразвуковую ванну до полного отделения плава от стенок. По окончании тигель извлекался и ополаскивался дистиллированной водой, а содержимое стакана фильтровалось и количественно переносилось в мерную колбу для последующего анализа.

Метод определения основан на образовании в солянокислой среде окрашенного в зеленовато-желтый цвет комплексного соединения пентавалентного вольфрама с роданидом аммония в присутствии восстановителя треххлористого титана [3]. Для расчета концентрации пользовались методом градуировочного графика в диапазоне  $2-24 \text{ мг/дм}^3 \text{ W}$  (рис. 2) [4]. Для оценки возможности определения вольфрама в указанных пробах проводили серию испытаний по методу внутреннего стандарта (табл. 1). В качестве исходных проб использовали растворы после кислотных вскрытий. Оптическую плотность исследуемых растворов измеряли на спектрофотометре ПЭ-5400 УФ при длине волны  $400 \text{ нм}$ .

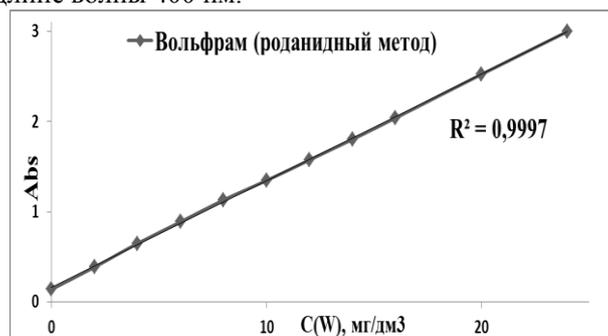


Рис. 2. Градуировочный график

Таблица 1. Метод внутреннего стандарта

Проба	Внесено W, мг/дм <sup>3</sup>	Найдено W, мг/дм <sup>3</sup>	Добавка, мг/дм <sup>3</sup>	Стандартное отклонение	Результат
Кислотное вскрытие 1	0	112,50	25,0	1,41	25,0±2,6
	0	114,17			
	25,0	138,50			
	25,0	138,17			
Кислотное вскрытие 2	0	154,67	24,63	0,53	24,63±0,97
	0	155,75			
	24,15	179,67			
	24,15	180,0			

Расчет содержания оксида вольфрама производили по формуле:

$$WO_3 = \frac{Cx \cdot 250 \cdot 50 \cdot M(WO_3)}{1000 \cdot 1000 \cdot M(W) \cdot V_{\text{аликв.}} \cdot g}, \%$$

где  $Cx$  - концентрация вольфрама, найденная по градуировочному графику, мг/дм<sup>3</sup>;

250 – объем колбы для фильтрования, мл;

50 – объем колбы для фотометрирования, мл;

$M(WO_3)$  - молярная масса оксида вольфрама (VI) = 232 г/моль;

$M(W)$  - молярная масса вольфрама = 184 г/моль;

$V_{\text{аликв.}}$  - объем аликвоты раствора, взятого для определения, мл;

$g$  - масса навески исходного шеелитового или вольфрамитового концентрата, г.

Данный метод был применен для анализа продуктов после кислотного вскрытия и переработки шеелитового и вольфрамитового концентратов, а также исходного сырья. Используемый метод выщелачивания позволяет сократить время анализа, упростить процедуру анализа, получить согласующиеся с исходными данными результаты.

Таблица 2. Сравнительные данные по результатам анализа

Руда	Исходные данные по содержанию $WO_3$ , %	Метод обработки плава	Стандартное отклонение	Содержание $WO_3$ , %	Отклонение от исходных данных, %
Шеелит	40,56	Нагревание	0,90	41,36±1,34	1,97
		Ультразвуковая диспергация	0,44	40,38±0,66	0,45
Вольфрамит	62,16	Нагревание	2,13	57,05±3,88	8,23
		Ультразвуковая диспергация	1,13	57,63±1,68	7,29

*Горбачева Дарья Николаевна*, химик-аналитик, компания ООО «НьюКем Текнолоджи», Россия, Москва

*Кекин Павел Александрович*, химик-технолог, компания ООО «НьюКем Текнолоджи», Россия, Москва

*Морошкина Лилия Петровна*, химик-технолог, компания ООО «НьюКем Текнолоджи», Россия, Москва

*Власовских Наталья Сергеевна*, к.т.н., начальник технологического отдела, ООО «НьюКем Текнолоджи», Россия, Москва

*Хамизов Руслан Хажсетович*, д.х.н., профессор, научный руководитель ООО «НьюКем Текнолоджи», Россия, Москва

#### Литература

1. Бусев А.И., Иванов В.М., Соколова Т.А. Аналитическая химия вольфрама. – М.: Наука, 1976. – 240 с.
2. ГОСТ 213-83. Концентрат вольфрамитовый. Технические условия. Взамен ГОСТ 213-73; ТУ 48-0613-1-76; ТУ 48-14-25-78. – М.: Изд-во стандартов, 1988. – 7с.
3. ГОСТ 13151.2-82. Ферромолибден. Методы химического и физико-химического анализов. Взамен ГОСТ 13151.2-77. М: Государственный комитет по стандартам, 1983. – 12с.
4. Зеликман А.Н., Меерсон Г.А. Металлургия редких металлов. – М.: Металлургия, 1973. – 608 с.
5. Книпович Ю.Н., Морачевский Ю.В. Анализ минерального сырья /Ленинград: Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1959. – 1055 с.

*Gorbacheva Daria Nikolaevna\**, *Kekin Pavel Aleksandrovich*, *Moroshkina Lilia Petrovna*, *Vlasovskih Natalia Sergeevna*, *Khamizov Ruslan Khazhsetovich*

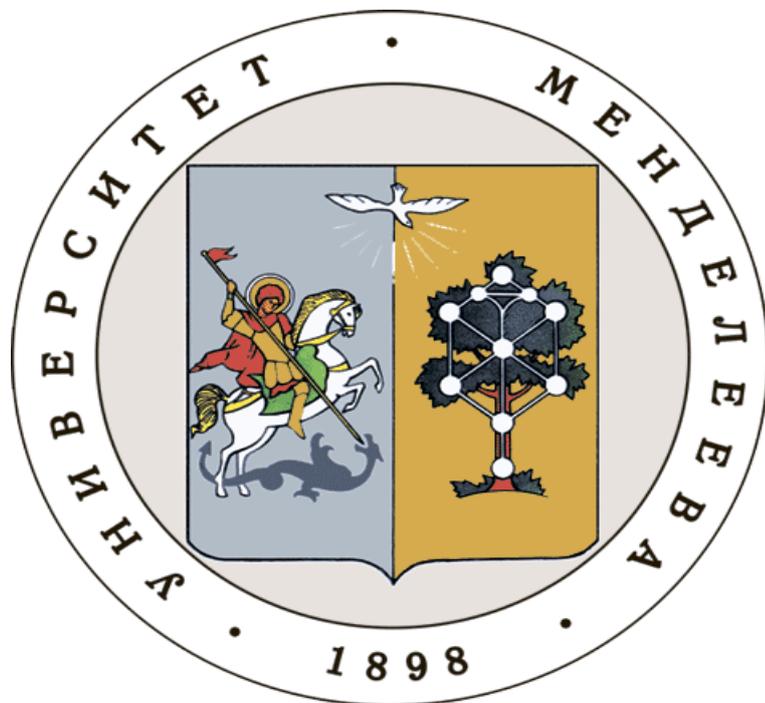
NewChem Technology, Moscow, Russia, 125315, Moscow, Chasovaya street, 28

#### DETERMINATION OF THE TUNGSTEN BY SPECTROPHOTOMETRIC METHOD IN THE PROCESSES OF ACID OPENING SCHEELITE AND WOLFRAMITE ORES

**Abstract.** The work is dedicated to the development and improvement of sample preparation methods for spectrophotometry. The result of this research is in determination of the content of  $WO_3$  in the scheelite and wolframite concentrates by spectrophotometry. In the course of study, experiments were performed on the digestion of scheelite and wolframite concentrate using the method of alkali fusion. To optimize the sample preparation process ultrasonic disperser was. The obtained results are consistent with the original data on the composition of the concentrates.

**Keywords:** determination of tungsten, thiocyanate method, ultrasonic dispegration, acid opening, sheelit, wolframit.

**Российский химико-  
технологический  
университет  
имени Д.И. Менделеева**



**При поддержке**

**Российского химического  
общества им. Д. И. Менделеева**



**ООО «БИНАКОР-ХТ»**



**Федерального государственного  
учреждения культуры "Политехнический  
музей"**



Научное издание

**УСПЕХИ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ**

**Том XXX**

**№ 3 (172) 2016**

Компьютерная верстка: Зверева О.В.  
Текст репродуцирован с оригиналов авторов

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева  
Студенческое трансферное агентство разработок и технологий (С.Т.А.Р.Т)

Адрес университета: 125047, г. Москва,  
Миусская пл., д. 9