

ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР
КОЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК



Российская Академия Наук

ТРУДЫ

Кольского научного центра РАН

3/2020 (11)

**ХИМИЯ И
МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ**

выпуск 4

Апатиты
2020

0+

3/2020⁽¹¹⁾
издается с декабря 2010 г.

УДК 54
ISSN 2307-5252

Российская Академия Наук

0+

ТРУДЫ

Кольского научного центра

ХИМИЯ И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

выпуск 4

Доклады XIV Всероссийской научно-технической конференции молодых учёных, специалистов и студентов ВУЗов «Научно-практические проблемы в области химии и химических технологий», 22-24 апреля 2020 г.

DOI: 10.37614/2307-5252.2020.3.4

Научно-информационный журнал

Основан в 2010 году
Выходит 11 раз в год

Учредитель — Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр «Кольский научный центр Российской академии наук»

Свидетельство о регистрации СМИ
ПИ № ФС77-58457 от 25.06.2014
выдано Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций.

Главный редактор, председатель Редакционного совета
С. В. Кривовичев, чл.-корр. РАН, д. г.-м. н., проф.

Заместитель главного редактора
В. К. Жиров, чл. - корр.

Редакционный совет:
академик Г. Г. Матишов,
чл. - корр. А. И. Николаев,
д. э. н. Ф. Д. Ларичкин
д. т. н. В. А. Путилов,
д. ф. - м. н. Е. Д. Терещенко,
к. т. н. А. С. Карпов (отв. секретарь)

Редколлегия серии
д. х. н. С. А. Кузнецов (отв. ред.),
к. т. н. П. Б. Громов (зам. отв. ред.),
к. т. н. С. М. Маслобоева (секретарь),
к. т. н. Т. Н. Васильева (секретарь)

Редакторы выпуска:
чл.-корр. РАН, д. т. н. А. И. Николаев,
к. х. н. Д. П. Домонов

Научное издание
Ответственные за выпуск: к. х. н. Д. П. Домонов
Технический редактор: В. Ю. Жиганов
Редактор Е. Н. Еремеева
Подписано к печати 30.06.2020.
Дата выхода в свет 25.11.2020.
Формат бумаги 60×84 1/8.
Усл. печ. л. 27,2. Заказ № 29. Тираж 300 экз.
Свободная цена.

Адрес учредителя, издателя и типографии: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Федеральный исследовательский центр
«Кольский научный центр РАН»
184209, г. Апатиты, Мурманская обл.,
ул. Ферсмана, 14
Тел.: (81555) 7-53-50; 79-5-95, факс: (81555) 76425
E-mail: ksc@ksc.ru. www.ksc.ru, naukaprint.ru

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
Базарова Е. А., Митрофанова Г. В.	Исследование комплексообразующих свойств монопроизводных янтарной кислоты с ионами меди (II) и никеля (II)..... 10
Бернадская Д. С., Елизарова И. Р., Денисов Д. Б.	Сезонные изменения химического состава воды сбросного канала Кольской атомной электростанции..... 15
Почиталкина И. А., Артамонов А. В., Бессолова Ю. А., Торочков Е. Л.	Технология нейтрализации сточных вод с рециркуляцией шлама..... 18
Бордиян Д.Н., Елизарова И.Р., Зайцев В.Ф., Мальшева М.Б.	Совершенствование атомно-эмиссионного анализа с индуктивно-связанной плазмой для исследования состава минеральных образцов..... 23
Вершинин Д. И., Хусаинов И. Н., Макаров Н. А., Рассказин А. В.	Синтез порошков в системе $Li_2O - ZnO - TiO_2$ для получения низкотемпературной сообжиговой керамики 29
Ветрова Д. А., Кузнецов С. А.	Состав внешнесферных катионов и кинетика переноса заряда редокс-пары $Ti(IV) / Ti(III)$ в расплаве $KCl - KF$ 33
Габаин А. А., Теплякова Н. А., Сидоров Н. В., Палатников М. Н.	Определение концентрации ОН-групп и точечных дефектов в кристаллах ниобата лития..... 38
Габаин А. А., Теплякова Н. А., Сидоров Н. В., Палатников М. Н.	Фотоиндуцированное рассеяние света и фотоэлектрические поля в кристаллах ниобата лития, легированных цинком 43
Гигилев А. С.	Влияние модифицирования гидроксипатита различными катионами на его фазовый состав..... 49
Дворникова А. М., Касиков А. Г.	Синергетическая экстракция рения (VII) смесями на основе высокомолекулярных алифатических спиртов и кетонов из сернокислых растворов..... 51
Дейнега Г. И., Лукин Е. С., Попова Н. А., Ефимова Д. О.	Механоструктурные свойства керамоматричных композитов $Al_2O_3 - ZrO_2$, армированных поликристаллическими волокнами на основе Al_2O_3 54
Евстропова П. Е., Маслова М. В.	Изучение сорбционных свойств фосфатов титана по отношению к ионам тяжелых металлов..... 57
Женевская А. С., Митрофанова Г. В.	Синергизм действия в бинарном растворе неионогенного и анионного ПАВ..... 62
Игин В. В., Зеленова-Гюльалиева М. А., Аксенчик К. В.	Промышленная и лабораторная технологии производства жидкого сернистого ангидрида на основе серы и кислорода..... 68

Зиновьева И. В., Федорова М. И., Заходяева Ю. А., Вошкин А. А.	Экстракция Fe (III) и Zn (II) ионными жидкостями в системе на основе полипропиленгликоля 425 и хлорида натрия.....	72
Манакова Н. К., Иванова Т. К., Суворова О. В., Кременецкая И. П.	Использование серпентинсодержащей добавки для получения теплоизоляционных материалов.....	75
Щербакова А. Н., Иванова Т. К., Кременецкая И. П.	Влияние алюминия и железа на осаждение цинка из высококонцентрированных растворов.....	81
Иони Ю. В., Губин С. П.	Получение и свойства функционализованного оксида графена	84
Палатников М. Н., Кадетова А. В., Алёшина Л. А., Сидорова О. В.	Анализ влияния легирования на структурные дефекты в LiNbO ₃	87
Кокатев А. Н., Васильев С. Г., Яковлева Н. М., Степанова К. В.	Анизотропные алюмооксидные нанопористые мембраны.....	92
Печищева Н. В., Коробицына А. Д., Мельчакова О. В.	Особенности сорбции галлия на механоактивированном диоксиде титана.....	97
Крохичева П. А., Гольдберг М. А., Баикин, А. С. Хайрутдинова Д. Р.	Костные цементы на основе системы фосфат кальция — фосфат магния с добавлением катионов серебра и цинка.....	103
Манакова Н. К., Сенета А. А.	Использование техногенного сырья при получении пористого материала.....	107
Морозков А. В., Норов А. М.	Перспективные способы переработки кольского нефелинового концентрата в современных условиях.....	111
Мосендз И. А., Кременецкая И. П., Дрогобужская С. В.	Экспериментальное моделирование взаимодействия материалов гидробиотических площадок с компонентами аэротехногенных выбросов.....	117
Нечаев А. В., Поляков Е. Г.	Проблема редких земель в Российской Федерации как предмет междисциплинарных исследований.....	122
Никитина В. А., Радушев А. В., Батуева Т. Д.	К проблеме экстракции редкоземельных металлов из сернокислых сред: возможности гидразидов неокрбонных кислот.....	126
Никитина Ю. О., Петракова Н. В., Егоров А. А., Ашмарин А. А., Комлев В. С., Баринов С. М.	Порошки гидроксиапатитов, содержащие ионы меди и церия.....	129
Оболкина Т. О., Гольдберг М. А., Смирнов С. В., Антонова О. А.	Спекание и свойства керамического материала на основе системы ZrO ₂ — Al ₂ O ₃ , содержащей спекающие добавки.....	134

Окунев М. А., Дубровский А. Р., Макарова О. В., Кузнецов С. А.	Выбор параметров синтеза пленок пентаоксида ниобия окислением в растворе фосфорной кислоты.....	137
Паукшта О. И., Цветов Н. С., Петрова В. И.	Разработка метода определения антиоксидантной активности экстрактов на основе глубоких эвтектических растворителей.....	142
Поживина К.А.	Новые фотокаталитические нанодобавки на основе диоксида титана и диоксида кремния для самоочищающихся бетонов.....	145
Рамзайцева В. В., Калашникова Г. О., Самбуров Г. О.	Подготовка Cu, Zn-содержащего соединения для получения металл-органических веществ на основе синтетического аналога линтисита.....	151
Свиридова Е. А., Бурховецкий В. В., Цветков Т. В., Парфений В. И., Ткаченко В. М., Васильев С. В., Ткач В. И.	Структура и механические свойства композитных аморфно-кристаллических материалов на основе алюминия, синтезированных кручением под высоким давлением.....	156
Сидорова О. В., Никитин А. С., Кадетова А. В., Алешина Л. А.	Структура нитрида кремния, полученного плазмохимическим синтезом.....	162
Смирнов М. В., Сидоров Н. В., Палатников М. Н., Пикулев В. Б.	Особенности фотолюминесценции кристаллов $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ (0,04 ÷ 2,01 мол. %).....	168
Смирнов М. В., Сидоров Н. В., Теплякова Н. А., Палатников М. Н., Пикулев В. Б.	Фотолюминесценция и особенности дефектной структуры номинально чистых кристаллов ниобата лития.....	173
Соколов А. Ю., Касиков А. Г.	Экстракционное извлечение железа (III) из высококонцентрированных никелевых и кобальтовых растворов.....	177
Степанова А. Д.	Влияние температуры и парциального давления кислорода на глубину автоклавного окисления активного углерода в модельных смесях, имитирующих дважды упорный золотосодержащий концентрат.....	182
Степанова К. В., Шульга А. М., Яковлева Н. М., Кокатев А. Н.	Кристаллические микроконусные покрытия на губчатом титане.....	185
Титов Р. А., Сидоров Н. В., Теплякова Н. А., Палатников М. Н., Бирюкова И. В.	Структурные особенности и оптические свойства номинально чистых кристаллов ниобата лития, выращенных из шихты, легированной бором.....	189
Титов Р. А., Сидоров Н. В., Теплякова Н. А., Палатников М. Н., Бирюкова И. В.	Влияние следовых количеств бора на структурные дефекты кристалла ниобата лития.....	195

Феоктистов А. В., Попова Н. А., Лукин Е. С.	Влияние использования спековой технологии на структуру материалов в системе карбид кремния — бор.....	201
Хайрутдинова Д. Р., Антонова. О. С., Гольдберг М. А., Смирнов С. В., Крохичева П. А.	Создание кальцийфосфатных композиционных костных цементов, содержащих гранулы сульфата кальция: влияние состава, размера, пористости гранул на фазовый состав, микроструктуру, механические и биологические свойства цементов.....	204
Цырятьева А. В.	Влияние титаносиликатных добавок на прочность самоочищающегося цементного камня.....	209
Чеканова Ю. В., Артеменков А. Г., Быченя Ю. Г.	Влияние условий моделирования процессов разложения сфенового и перовскитового концентратов на извлечение титана (IV).....	214
Шахгильдян Г. Ю., Ветчинников М. П., Липатьев А. С.	Новые материалы на основе оксидных стекол, активированных наночастицами благородных металлов, для применений в фотонике и сенсорике.....	218
Шибeka Л. А., Протас М. В.	Модифицированные сорбенты на основе древесных отходов для извлечения ионов тяжелых металлов из сточных вод.....	223
Широкая А. А., Новиков А. И., Дрогобужская С. В., Гапоненков И. А.	Особенности применения метода атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой для элементного анализа взвешенных частиц атмосферного воздуха в черте города	226
Яковлев К. А., Матвеев В. А.	Синтез и исследование свойств двойного карбоната иттрия и аммония.....	230

3/2020(11)
Published since 2010

UDC 54
ISSN 2307-5252

Russian Academy of Sciences

0+

TRANSACTIONS

Kola Science Centre

Editor-in-Chief: S. V. Krivovichev,
Corr. Member of the RAS, Prof.

Deputy Editor-in-Chief:
V. K. Zhironov, Corr. Member of RAS

Editorial Council:

G. G. Matishov, Acad. of RAS,
A. I. Nikolaev, Cor. Member of RAS,
F. D. Larichkin, Dr. Sc. (Economics),
V. A. Putilov, Dr. Sc. (Engineering),
E. D. Tereshchenko, Dr. Sc.
(Physics and Mathematics),
A. S. Karpov PhD (Engineering) –
Executive Secretary

Editorial Board

S. A. Kuznetsov, Dr. Sc. (Editor-in-Chief),
P. B. Gromov, PhD (Deputy Editor-in-Chief),
S. M. Masloboeva, PhD (Secretary),
T. N. Vasileva, PhD (Secretary)

Editors:

A. I. Nikolaev, Corresponding Member of the RAS,
Dr. Sc. (Engineering),
D. P. Domonov, PhD (Chemistry)

CHEMISTRY AND MATERIALS

series 4

Proceedings of the XIV All-Russian Scientific and Technical
Conference of Young Scientists, Specialists and Students
«Scientific and Practical Approaches in Chemistry and
Technology», 22–24 April 2020

DOI: 10.37614/2307-5252.2020.3.4

14, Fersman str., Apatity, Murmansk region, 184209, Russia
Tel.: (81555) 79380. Fax: (81555) 76425
E-mail: admin@admksk.apatity.ru, <http://www.ksc.ru>

© «Tananaev Institute of Chemistry, 2020
© Federal Research Centre "Kola Science Centre
of the Russian Academy of Sciences", 2020

CONTENTS

	Page
Bazarova E. A., Mitrofanova G. V.	10
Bernadskaya D. S., Elizarova I. R., Denisov D. B.	15
Pochitalkina I. A., Artamonov A. V., Bessolova Y. A., Torochkov E. L.	18
Bordiyani D. N., Elizarova I. R., Zaytsev V. F., Malisheva M. B.	23
Vershinin D. I., Khusainov I. N., Makarov N. A., Rasskazin A. V.	29
Vetrova D. A., Kuznetsov S. A.	33
Gabain A. A., Teplyakova N. A., Sidorov N. V., Palatnikov M. N.	38
Gabain A. A., Teplyakova N. A., Sidorov N. V., Palatnikov M. N.	43
Gigilev A. S.	49
Dvornikova A. M., Kasikov A. G.	51
Deynega G. I., Lukin E. S., Popova N. A., Efimova D. O.	54
Evstropova P. E., Maslova M. V.	57
Genevskaya A. S., Mitrofanova G. V.	62
Igin V. V., Zelenova-Gyulaliev M. A., Aksenchik K. V.	68
Zinov'eva I. V., Fedorova M. I., Zakhodyaeva Yu. A., Voshkin A. A.	72
Manakova N. K., Ivanova T. K., Suvorova O. V., Kremenetskaya I. P.	75
Shcherbakova A. N., Ivanova T. K., Kremenetskaya I. P.	81

Ioni Y. V., Gubin S. P.	Obtaining and properties of functionalized graphene oxide.....	84
Palatnikov M. N., Kadetova A. V., Aleshina L. A., Sidorova O. V.	Analysis of doping influence on structural defects in LiNbO ₃	87
Kokatev A. N., Vasiliev S. G., Yakovleva N. M., Stepanova K. V.	Anisotropic membranes based on porous anodic alumina films.....	92
Pechishcheva N. V., Korobitsyna A. D., Melchakova O. V.	Features of gallium sorption on mechanoactivated titanium dioxide	97
Krokhicheva P. A., Goldberg M. A., Baikin A. S., Khayrutdinova D. R.	Bone cements based on the calcium phosphate — magnesium phosphate system with addition of silver and zinc cation.....	103
Manakova N. K., Seneta A. A.	The use of technogenic raw materials in the production of porous material.....	107
Morozkov A. V., Norov A. M.	Promising methods of processing the kola nepheline concentrate in the current situation.....	111
Mosendz I. A., Kremenetskaya I. P., Drogobuzhskaya S. V.	Experimental modeling of the interaction between materials of plant-adsorptive plots and atmospheric emission components.....	117
Nechaev A. V., Polyakov E. G.	Problem of rare earths in Russia as a subject of multidisciplinary study.....	122
Nikitina V. A., Radushev A. V., Batueva T. D.	The problem of extraction of rare-earth metals from sulfuric acid media: possibilities of hydrazides of neocarboxylic acids.....	126
Nikitina Y. O., Petrakova N. V., Egorov A. A., Ashmarin A. A., Komlev V. S., Barinov S. M.	Copper and cerium co-substituted hydroxyapatitesnanopowders....	129
Obolkina T. O., Goldberg M. A., Smirnov S. V., Antonova O. A.	Sintering and properties of ZrO ₂ — Al ₂ O ₃ ceramic material, containing sintering additives.....	134
Okunev M. A., Dubrovskii A. R., Makarova O. V., Kuznetsov S. A.	Selection of synthesis parameters for niobium pentoxide films by oxidation in phosphoric acid solution.....	137
Paukshta O. I., Tsvetov N. S., Petrova V. I.	Development of method for determining antioxidant activity of extracts based on deep eutectic solvents.....	142
Pozhivina K. A.	New photocatalytic nano additives based on titanium dioxide and silica for self-cleaning concrete.....	145
Ramzaytseva V.V., Kalashnikova G.O., Samburov G.O.	Cu, Zn-containing compounds preparation for obtain metal-organic frameworks based on synthetic analogue of lintisite.....	151
Svyrydova K. A., Burkovetskii V. V., Tsvetkov T. V., Parfeniy V. I., Tkachenko V. M., Vasiliev S. V., Tkatch V. I.	Structure and mechanical properties of composite amorphous-crystalline Al-based materials synthesized by high pressure torsion	156

Sidorova O. V., Nikitin A. S., Kadetova A. V., Aleshina L. A.	Structure of silicon nitride obtained by plasma-chemical synthesis..	162
Smirnov M. V., Sidorov N. V., Palatnikov M. N., Pikulev V. B.	Photoluminescence features of LiNbO ₃ : Zn (0,04 ÷ 2,01 mol. %) crystals.....	168
Smirnov M. V., Sidorov N. V., Teplyakova N. A., Palatnikov M. N., Pikulev V. B.	Photoluminescence and features of the defective structure of nominally pure lithium niobate single crystals.....	173
Sokolov A. Yu., Kasikov A. G.	Extraction of iron (III) from highly concentrated nickel and cobalt solutions.....	177
Stepanova A. D.	The influence of temperature and partial pressure of oxygen on the extent of autoclave oxidation of active carbon in the model mixtures, simulating refractory gold-containing concentrate.....	182
Stepanova K. V., Shulga A. M., Yakovleva N. M., Kokatev A. N.	Crystalline microcone coatings on titanium sponge	185
Titov R. A., Sidorov N. V., Teplyakova N. A., Palatnikov M. N., Biryukova I. V.	Structural particularities and optical properties of lithium niobate single crystals grown from the charge doped by boron.....	189
Titov R. A., Sidorov N. V., Teplyakova N. A., Palatnikov M. N., Biryukova I. V.	Influence of trace amounts of boron on structural defects of lithium niobate crystal.....	195
Feoktistov A. V., Popova N. A., Lukin E. S.	Influence of use of sintering technology on the structure of materials in the silicon carbide — bor system.....	201
Khayrutdinova D. R., Antonova O. S., Golberg M. A., Smirnov S. V., Krochicheva P. A.	Creation of the calcium-phosphate bone cement composite containing calcium sulphate granules: the influence of the composition, size, porosity of granules on the phase composition, microstructure, mechanical and biological properties.....	204
Tsyratieva A. V.	Effect of titanosilicate additives on the strength of a self-cleaning cement stone.....	209
Chekanova Yu. V., Artemenkov A. G., Bychenya Yu. G.	Dependence of titanium (IV) extraction on conditions of modeling decomposition of sphenic and perovskite concentrates.....	214
Shakhgildyan G. Yu., Vetchinnkov M. P., Lipatiev A. S.	New glass-based materials, activated by the nanoparticles of noble metals for applications in photonics and sensorics.....	218
Shibeka L. A., Protas M. V.	Modified sorbents based on wooden wastes for the extraction of heavy metal ions from waste waters	223
Shirokaya A. A., Novikov A. I., Drogobuzhskaya S. V., Gaponenkov I. A.	Application features of inductively coupled plasma atomic emission spectrometry method for elemental analysis of suspended particles of atmospheric air in the city.....	226
Yakovlev K. A., Matveev V. A.	Synthesis and properties investigation of yttrium and ammonium double carbonate	230

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ СВОЙСТВ МОНОПРОИЗВОДНЫХ ЯНТАРНОЙ КИСЛОТЫ С ИОНАМИ МЕДИ (II) И НИКЕЛЯ (II)

Е. А. Базарова, Г. В. Митрофанова

Горный институт ФИЦ «Кольский научный центр РАН», Апатиты, Россия

Аннотация

Рассмотрены азотсодержащие монопроизводные янтарной кислоты и их комплексные соединения с ионами никеля и меди, строение которых изучено с помощью ИК-спектроскопии. Методом рН-метрического титрования рассчитаны константы протонизации и константы устойчивости комплексов монопроизводных янтарной кислоты с ионами меди и никеля. Установлено, что монопроизводные янтарной кислоты образуют более прочные комплексы с ионами меди.

Ключевые слова:

комплексобразующие реагенты, монопроизводные янтарной кислоты, флотация цветных металлов.

STUDY OF COMPLEXING PROPERTIES OF MONO-DERIVATIVES OF ALKENYL SUCCINIC ACID WITH COPPER (II) AND NICKEL (II) IONS

E. A. Bazarova, G. V. Mitrofanova

Mining Institute of FRC "Kola Science Centre RAS", Apatity, Russia

Abstract

Mono-derivatives of alkenyl succinic acid are considered in this paper, also their complexes with copper and nickel ions, which structure was studied by IR spectrometry method. Protonization constants and stability constants of complexes of mono-derivatives of succinic acid with copper and nickel ions are calculated by pH-metric titration method. It has been established, that mono-derivatives of succinic acid formed more stable complexes with the copper ion.

Keywords:

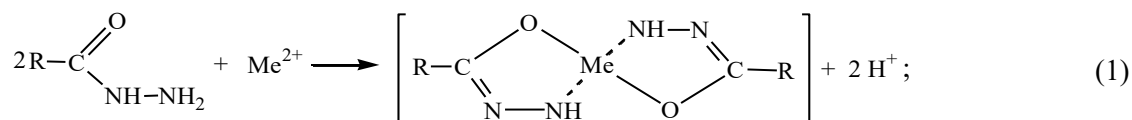
complexing reagents, mono-derivatives of alkenyl succinic acid, flotation of base metals.

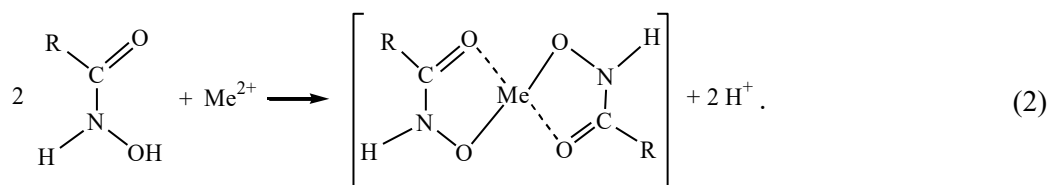
Введение

Одним из способов решения задачи повышения эффективности переработки руды является разработка новых флотационных реагентов и реагентных режимов на их основе. Реагенты, способные образовывать хелатные соединения с ионами переходных элементов, могут быть рассмотрены в качестве перспективных реагентов-собираателей для флотации руд цветных металлов. Использование органических соединений с азотсодержащими группировками широко распространено в аналитической химии, что дает основание ожидать их высокую эффективность и при взаимодействии с ионами металлов на минеральной поверхности.

Ранее проведенными исследованиями была показана возможность использования в качестве собираателей для флотации сульфидных медно-никелевых и медно-молибденовых руд алкилгидроксамовых кислот и гидразидов карбоновых кислот [1, 2]. Наличие в молекулах гидроксамовой кислоты и гидразида атомов O и N, имеющих неподеленные пары электронов, определяет их способность выступать в роли бидентантных лигандов.

Многочисленными исследованиями была установлена высокая прочность образующихся комплексов с металлами, определены константы устойчивости широкого круга соединений с гидроксаматными и гидразидными группировками [3]. Установлено, что гидразид координируется с атомом металла через атомы O и N, образуя пятичленный цикл (1) [2]. В случае гидроксамовых кислот образование внутрикомплексного соединения идет через карбонильный и гидроксильный атомы кислорода (2) [4]:



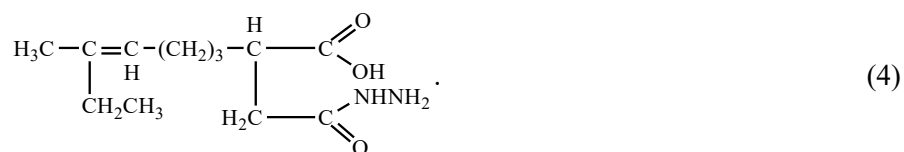
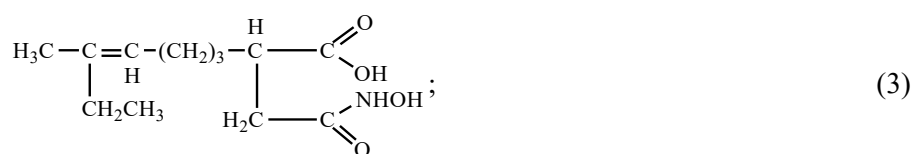


Перспективным направлением является использование органических соединений с различными функциональными группами [5]. Так, наличие функциональных группировок кислотного и основного характера в структуре одного реагента позволит обеспечить дополнительное взаимодействие с неоднородной поверхностью минерала и увеличит эффективность флотации.

В настоящей работе в качестве комплексообразующих реагентов предложены и исследованы азотсодержащие монопроизводные дикарбоновой кислоты — N-гидроксиамид 2-этилгексенилантарной кислоты и моногидразид 2-этилгексенилантарной кислоты.

Экспериментальная часть

Проведены исследования комплексообразования N-гидроксиамида (3) и моногидразида (4) 2-этилгексенилантарной кислоты с ионами меди и никеля. Структурные формулы исследуемых соединений представлены ниже:

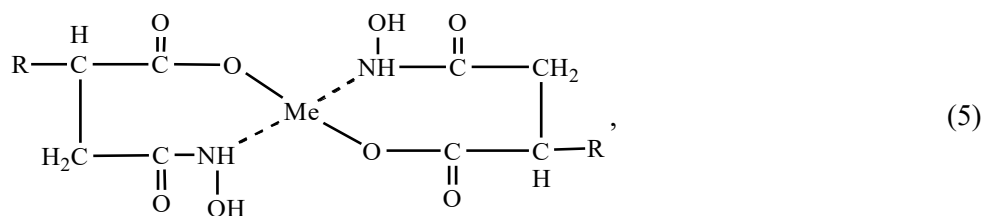


С целью установления возможной структуры комплексных соединений и определения характера взаимодействия с ионами меди и никеля были синтезированы металлические комплексы исследуемых бифункциональных соединений с применением соответствующих методик [6, 7].

Для всех синтезированных комплексных соединений были получены ИК-спектры. Сравнение спектров, полученных для комплексообразующего реагента и его комплекса с металлом, приведено на рис. 1, 2.

Характерной полосой спектра моногидроксиамида 2-этилгексенилантарной кислоты является сильная широкая полоса на частоте 1709 см^{-1} , соответствующая валентным колебаниям связи $\text{C}=\text{O}$ в группе $\text{C}(-\text{NHOH})=\text{O}$, связанной внутренней водородной связью с карбоксильной группой. Сама карбоксильная группа проявляется в полосах, отражающих валентные колебания $\text{C}=\text{O}$ на частоте 1781 см^{-1} (ср) и 1227 см^{-1} — колебания связи $\text{C}-\text{O}$.

В спектрах комплексов моногидроксиамида 2-этилгексенилантарной кислоты с медью и никелем (рис. 1) наблюдается исчезновение полосы на частоте 1709 см^{-1} . Полоса, характеризующая колебания карбонильной группы, смещается в низкочастотную область спектра — 1604 и 1655 см^{-1} соответственно. Кроме того, появляются полосы, соответствующие ионизированной карбоксильной группе COO^- (1540 и 1420 см^{-1} , 1578 и 1426 см^{-1}), что говорит об образовании связи карбоксилат-иона с металлом [8]. Полоса, соответствующая колебаниям связи $\text{C}-\text{O}$ в карбоксильной группе, смещается в комплексах в более высокочастотную область спектра и меняет интенсивность — 1278 см^{-1} для комплекса с медью и 1261 см^{-1} в никелевом комплексе. Анализ имеющихся литературных данных по строению комплексов производных малономоногидроксамовых кислот [9] и анализ спектров соединений дают основание предположить строение комплекса состава MeL_2 :



где Me — Cu, Ni; R — 2-этилгексенил.

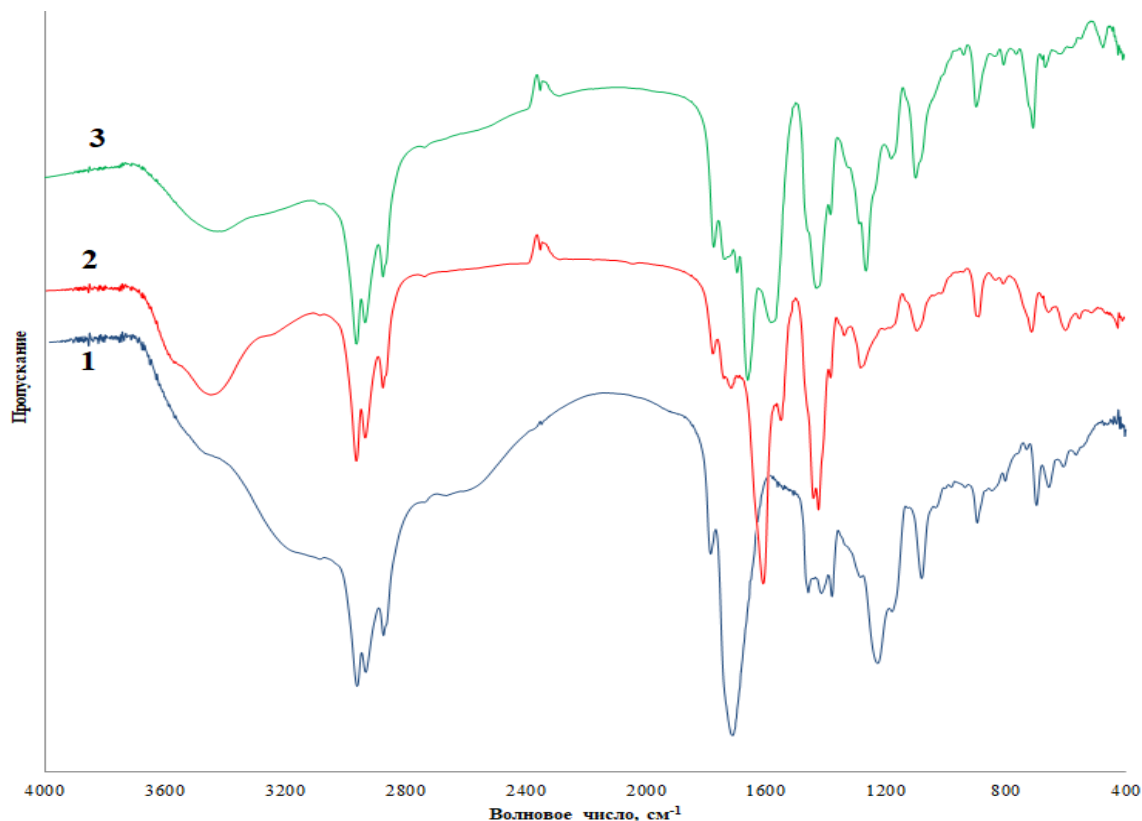
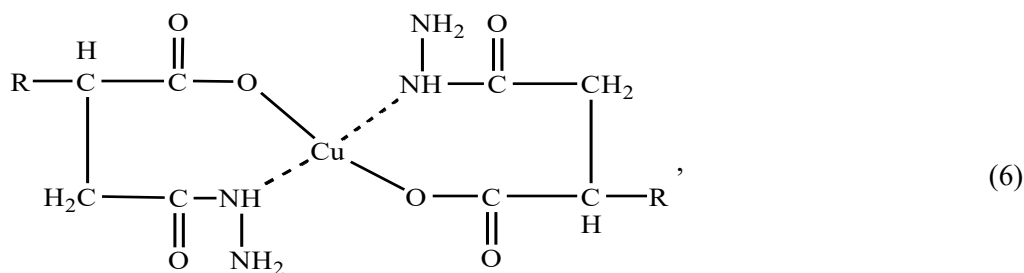


Рис. 1. ИК-спектры: 1 — N-гидроксиамид 2-этилгексенилантарной кислоты; 2, 3 — комплексы меди (2) и никеля (3) с N-гидроксиамидом 2-этилгексенилантарной кислоты

На спектре моногидрида 2-этилгексенилантарной кислоты (рис. 2) полосы валентных колебаний NH-, NH₂-групп размыты, находятся в области 3211–3326 см⁻¹ и перекрываются с широкой полосой валентных колебаний OH-группы. В области 2872–2960 см⁻¹ традиционно расположены полосы валентных колебаний связей CH sp³-гибридизованных атомов углерода. Валентные колебания C=O карбоксильной группы расположены на частоте 1778 см⁻¹. Валентные колебания карбонильной группы гидразида представлены сильной, широкой полосой на частоте 1699 см⁻¹, у которой имеется плечо 1627 см⁻¹, соответствующее деформационным колебаниям NH-, NH₂-групп.

На спектре комплексного соединения моногидрида 2-этилгексенилантарной кислоты с медью (рис. 2) наблюдается смещение полосы валентных колебаний связи C=O в более высокую область спектра (1712 см⁻¹) и появление дуплета, соответствующего колебаниям карбоксилат-иона (1584 и 1407 см⁻¹). Смещение полосы колебаний C-O-групп в низкочастотную сторону (1167 см⁻¹) также говорит об участии гидразидной группировки в образовании комплекса. Согласно анализу спектра, комплекс моногидрида 2-этилгексенилантарной кислоты с медью имеет следующее строение:

Ввиду того что рассматриваемые монопроизводные алкенилантарной кислоты — плохо растворимые в воде соединения, изучение комплексообразующих свойств бифункциональных соединений проводили на их гомологах без углеводородного заместителя, синтезированных согласно методикам [10, 11].



где R — 2-этилгексенил.

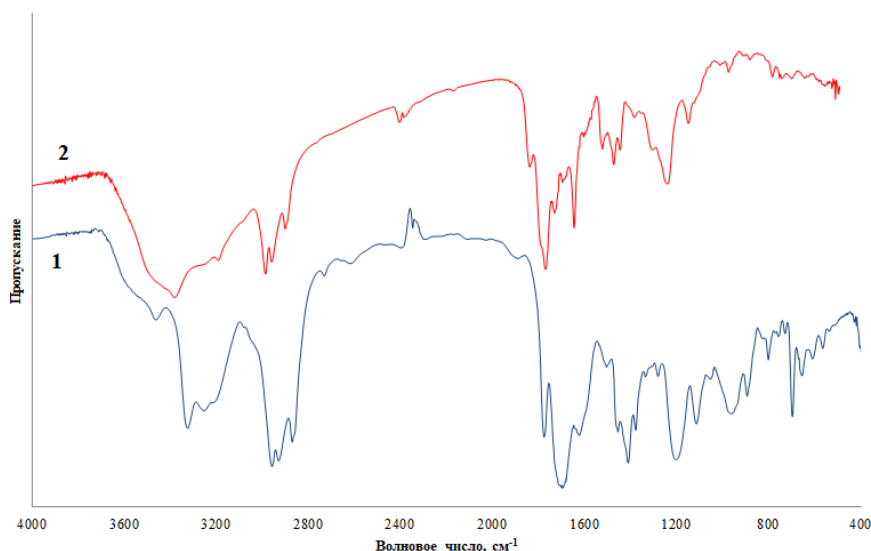


Рис. 2. ИК-спектры: 1 — моногидразид 2-этилгексенилянтарной кислоты; 2 — комплекс меди с моногидразидом 2-этилгексенилянтарной кислоты

Комплексообразование монопроизводных янтарной кислоты с ионами меди и никеля изучали методом рН-потенциометрического титрования при температуре 25 °С. Титрование проводили в водной среде при ионной силе 0,2. Необходимое значение ионной силы создавали с помощью хлорида калия.

Предварительно при тех же условиях были определены константы протонизации $B = \frac{[HL]}{[H^+][L]}$ соответствующих монопроизводных, необходимые для расчета констант устойчивости [12]. В табл. 1 и 2 представлены результаты вычислений констант протонизации исследуемых монопроизводных янтарной кислоты и констант устойчивости с ионами меди и никеля.

Таблица 1

Логарифмы констант протонизации монопроизводных янтарной кислоты

Соединение	lgB
Моногидразид янтарной кислоты	4,57 ± 0,03
Моногидроксиамид янтарной кислоты	5,56 ± 0,02

Примечание. I = 0,2; t = 25 °С.

Логарифмы констант устойчивости монопроизводных янтарной кислоты с ионами меди и никеля

Лиганд	$\lg\beta_{MeL}^0$	$\lg\beta_{MeL_2}^0$
Моногидразид янтарной кислоты		
с медью	$3,63 \pm 0,04$	$7,63 \pm 0,06$
с никелем	$2,33 \pm 0,06$	$4,91 \pm 0,05$
Моногидроксиамид янтарной кислоты		
с медью	$4,03 \pm 0,05$	$7,70 \pm 0,04$
с никелем	$3,08 \pm 0,06$	$5,95 \pm 0,06$

Примечание. $I = 0,2$; $t = 25$ °С.

Из данных табл. 2 видно, что монопроизводные янтарной кислоты образуют более прочные комплексы с медью.

Литература

1. Оценка действия комплексообразующих реагентов при флотации медно-никелевых руд / Е. В. Черноусенко и др. // Цветные металлы. 2019. № 1. С. 7–12.
2. Некоторые гидразиды как потенциальные собиратели при флотации сульфидных медно-молибденовых руд / Л. Г. Чеканова и др. // Химическая технология. 2009. № 1. С. 53–56.
3. Farkas E., Enyedy E. A., Csoka H. Some factors affecting metal ion-monohydroxamate interactions in aqueous solution // Journal of Inorganic Biochemistry. 2000. Vol. 79 (1–4). P. 205–211.
4. The chemistry of hydroxylamines, oximes and hydroxamic acids. Part 1 / edited by Z. Rappoport, J. F. Leberman. Wiley, 2009. 1064 p.
5. Шубов Л. Я., Иванков С. И. Запатентованные флотационные реагенты: справочное пособие. М: Недра, 1992. 362 с.
6. Synthesis and characterization of two new hydroxamic acids derivatives and their metal complexes. An investigation on the keto/enol, E/Z and hydroxamate/hydroximate forms / E. Adiguzel et al. // Journal of Molecular Structure. 2017. Vol. 1127. P. 403–412.
7. Ren Y., Ma H. Synthesis and crystal structure of copper (II) complex derived from N-(4,6-dimethylpyrimidin)-N'-(ethoxycarbonyl)thiourea // Advanced Materials Research. 2012. Vols. 396–398. P. 2103–2106.
8. Тарасевич Б. Н. ИК-спектры основных классов органических соединений // Справочные материалы. М., 2012. 55 с.
9. Wang K., Brattesani D., Weinstein B. An improved preparation of n-hydroxysuccinimide // Heterocyclic Compounds. VI. Notes. 1966. Vol. 3. P. 98.
10. Способ получения N,N-диметилгидразида янтарной кислоты: пат. 1780483 СССР, МКП С 07с 109/08 / Лавринович Э. С.; заявитель и патентообладатель Ин-т орг. синтеза АН Латвийской ССР; заявл. 09.01.1973; опубл. 30.10.1974, Бюл. № 40.
11. A new Cu(II)[12]metallocrown-4 pentanuclear complex based on a Cu(II)-malonomonohydroxamic acid unite / E. Gumienna-Kontecka et al. // New Journal of Chemistry. 2007. Vol. 31. P. 1798–1805.
12. Кумок В. Н., Скорик Н. А. Лабораторные работы по химии комплексных соединений. Томск: ТГУ, 1983. 140 с.

Сведения об авторах

Базарова Екатерина Александровна

технолог I категории, Горный институт ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия, e.bazarova@ksc.ru

Митрофанова Галина Викторовна

кандидат технических наук, Горный институт ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия, gera@goi.kolasc.net.ru

Bazarova Ekaterina Aleksandrovna

Technologist of Category I, Mining Institute of FRC KSC RAS, Apatity, Russia, e.bazarova@ksc.ru

Mitrofanova Galina Viktorovna

PhD (Engineering), Mining Institute of FRC KSC RAS, Apatity, Russia, gera@goi.kolasc.net.ru

СЕЗОННЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ВОДЫ СБРОСНОГО КАНАЛА КОЛЬСКОЙ АТОМНОЙ ЭЛЕКТРОСТАНЦИИ

Д. С. Бернадская^{1,2}, И. Р. Елизарова¹, Д. Б. Денисов¹

¹*Институт проблем промышленной экологии Севера ФИЦ «Кольский научный центр РАН», Апатиты, Россия*

²*Апатитский филиал Мурманского государственного технического университета, Апатиты, Россия*

Аннотация

Исследовано изменение химического состава вод сбросного канала в весенний и осенний периоды. Выявлено увеличение концентрации железа, щелочных металлов и снижение щелочноземельных и цветных металлов в осенний период по сравнению с весенним. Это может быть объяснено изменением кислотности, температуры водоёма, а также нахождением живых организмов в нём.

Ключевые слова:

сбросной канал Кольской АЭС, тяжёлые металлы, масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой.

THE SEASONAL CHANGES OF THE CHEMICAL COMPOSITION OF WATER FROM THE KOLA NUCLEAR POWER PLANT DISCHARGE CHANNEL

D. S Bernadskaja^{1,2}, I. R. Elizarova¹, D. B. Denisov¹

¹*Institute of North Ecological Problems of FRC “Kola Science Centre RAS”, Apatity, Russia*

²*Apatity Branch of Murmansk State Technical University, Apatity, Russia*

Abstract

In this paper, the change in the chemical composition of water in the discharge channel in the spring and autumn periods was studied. An increase in the concentration of iron, alkali metals and a decrease in alkaline earth and non-ferrous metals in the autumn period compared to the spring period was revealed. It can be explained by changes in the discharge channel water temperature and acidity and also the presence of living organisms.

Keywords:

discharge channel of the Kola Nuclear Power Plant, heavy metals, inductively coupled plasma mass spectrometry.

С середины XX в. происходило активное освоение арктических территорий России, причём в деятельности человека акцент был сделан на получении экономической выгоды вопреки ущербу для экологии. В результате такой нагрузки в Арктической зоне России появились так называемые экологические «зоны бедствия» [1], в которых природная среда сильно деградирована. Мурманская область является одной из таких территорий и нуждается в постоянном мониторинге экологической обстановки. Отрицательному антропогенному воздействию подвергаются как живые биологические объекты, так и почвы, воздух и вода.

Сбросной канал Кольской атомной электростанции (КАЭС) является объектом комплексного экологического мониторинга, осуществляемого Институтом проблем промышленной экологии Севера (ИППЭС). Более чем за тридцатилетний период исследований изучены особенности техногенного (термического и химического) загрязнения единственного в мире природного водоема-охладителя, расположенного в арктической зоне, — оз. Имандра [2, 3]. Участки акватории, подверженные влиянию теплового загрязнения, в том числе сбросной канал КАЭС, представляют собой уникальные модельные объекты, которые позволяют исследовать процессы преобразования экосистем арктических водоемов при увеличении температуры воды, что в последнее время является актуальным ввиду потепления климата Арктики.

Охлаждение реакторов КАЭС водами оз. Имандра осуществляется с помощью прямоточной системы перекачки вод из одного плеса в другой (рис.).

Подогретые воды поступают в губу Молочную плеса Бабинская Имандра, что изменяет температурный режим на расстоянии 20–50 м от устья сбросного канала. Температура вод зимой +10... +15 °С, летом — до +26 °С, что определяет продолжительный вегетационный сезон для высшей водной растительности [2].

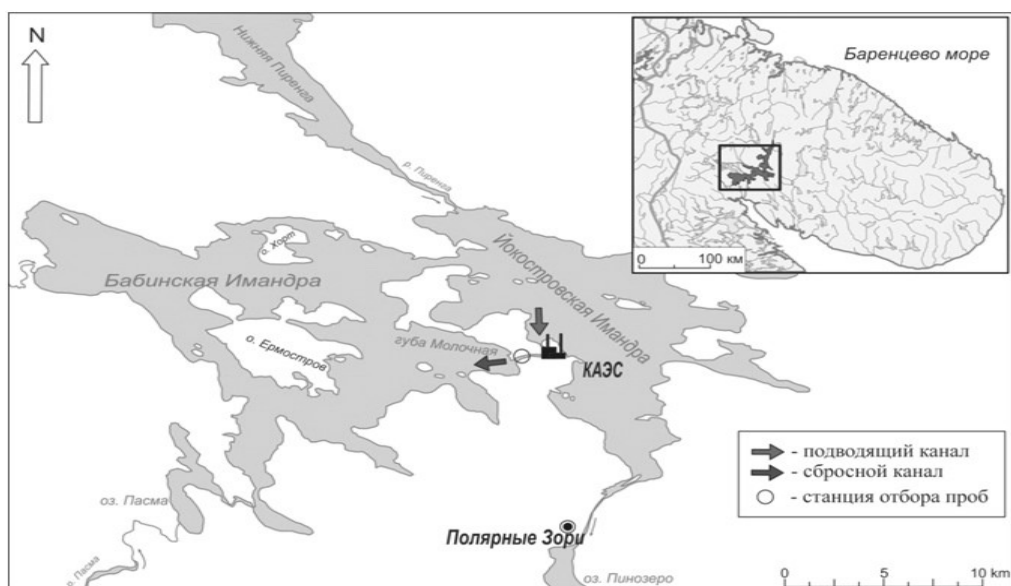


Схема расположения сбросного канала КАЭС и станции отбора проб

Результаты анализа элементного состава воды необходимы для изучения обменных процессов в аквасистеме сбросного канала КАЭС и определения коэффициентов биологического поглощения химических элементов растениями, произрастающими в его водах.

Отбор проб для гидрохимического анализа осуществлялся с 2011 по 2016 гг. в приустьевом участке сбросного канала из поверхностного слоя воды. Химический состав воды определяли в центре коллективного пользования ИППЭС ФИЦ КНЦ РАН по единым методикам [3, 4] и методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС). В табл. 1 приведены результаты гидрохимических анализов вод сбросного канала КАЭС за семилетний период наблюдения и сопоставление этих данных с региональными «фоновыми» значениями.

Таблица 1

Средние гидрохимические характеристики вод сбросного канала КАЭС (2011–2016 гг.) в сравнении с региональными «фоновыми» значениями

pH	Щелочность, мэкв·дм ⁻³	ТОС, мг·дм ⁻³	COD Mn, мг·дм ⁻³	PO ₄ ³⁻ , мкг·дм ⁻³	N общ., мкг·дм ⁻³	Цветность, (Pt-Co)	SO ₄ ²⁻ , мг·дм ⁻³	Cl, мг·дм ⁻³
7,34	314	3,8	3,00	2	172	10	10,9	2,5
«Фоновые» значения								
6,80	307	5,00	4,50	0,80	130	21	2,0	1,60

Примечание: ТОС — общий органический углерод; COD Mn — перманганатная окисляемость.

Качество вод сбросного канала КАЭС в основном определяется перекачкой вод из более загрязненного плеса Йокостровская Имандра, которая после технологического цикла АЭС сбрасывается в губу Молочную [2]. Воды канала характеризуются слабощелочными значениями pH, щелочность находится в пределах фона, содержание органического вещества менее фоновых показателей. Последствия антропогенного загрязнения выражаются в повышенных концентрациях сульфатов, хлоридов и биогенных элементов — фосфатов и общего азота. Для сравнения в качестве условно фоновых использовались усредненные гидрохимические показатели озер тундровой и северо-таежной зоны Мурманской области, удаленных от промышленных предприятий [5, 6].

Для оценки сезонного изменения химического состава вод сбросного канала КАЭС пробы были отобраны в весенний и осенний периоды. Отбор осуществлялся на глубине примерно 20 см от поверхности водоема, пробы были законсервированы добавлением перекиси азота (конц.) из расчета 10 мл кислоты на 1 л воды непосредственно после доставки в лабораторию примерно через один час. Пробы хранили в соответствии с ГОСТ 31861–2012 в пластиковых контейнерах при температуре 4 °С.

ИСП-МС-анализ проб воды проводили на масс-спектрометре ELAN 9000 (PerkinElmer, США). Настройки масс-спектрометра позволяют устанавливать уровень оксидных и двухзарядных ионов не более 2,6–2,8 %, что существенно снижало полиатомные и изобарные спектральные помехи. Дополнительно для корректировки изобарных спектральных наложений использовали математическую коррекцию с учетом природной распространенности изотопов так, как это описано в инструкции пользователя масс-спектрометра, прилагаемой к прибору. Анализ воды проводили в соответствии с ГОСТ Р 56219–2014 (ИСО 17294–2:2003) «Вода. Определение содержания 62 элементов методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой». Пробы анализировали на микрокомпоненты без разбавления, учитывая аналитический сигнал, полученный при пропускании через систему ввода образца высокочистого аргона в качестве холостой пробы. Для определения макрокомпонентов пробу воды разбавляли в соотношении 1 : 50 2 %-й перегнанной азотной кислотой, поэтому в этом случае контрольной пробой была 2 %-я перегнанная азотная кислота.

В таблице 2 приведены результаты элементного химического анализа вод сбросного канала КАЭС за 2019 г. в сравнении с ПДК для водных объектов хозяйственно-питьевого, культурно-бытового водопользования и водных объектов рыбохозяйственного значения.

Таблица 2

Состав воды сбросного канала КАЭС в весенний и осенний периоды в сравнении с ПДК и фоновыми значениями

Элемент	Концентрация, мкг·дм ⁻³		«Фон», мкг·дм ⁻³	ПДК, мкг·дм ⁻³		Элемент	Концентрация, мкг·дм ⁻³		«Фон», мкг·дм ⁻³	ПДК, мкг·дм ⁻³	
	весна	осень		[7]	[8]		весна	осень		[7]	[8]
Al	8,22	7,73	5	200	40	B	12,9	15,4	–	500	100
Ba	7,28	3,69	–	700	740	Fe _{общ.}	17,9	25,1	197	300	500
Ni	3,36	1,21	< 1	20	10	Sb	0,063	0,055	–	5	–
Cu	3,15	2,62	< 1	1000	1	Co	0,038	0,013	< 2	100	10
Mn	3,20	2,88	1,7	100	10	Cs	0,010	0,026	–	–	1 · 10 ³
Rb	2,04	4,51	–	100	10	Ca	6019	4108	1750	–	1,8 · 10 ⁵
Li	0,67	0,57	0,67	30	80	Mg	1418	1118	640	5 · 10 ⁴	4 · 10 ⁴
Ti	0,72	0,42	–	100	60	Na	7652	10614	2650	2 · 10 ⁵	1,2 · 10 ⁵
Sr	46,9	48,0	18	–	–	K	1467	2035	460	–	5 · 10 ⁴

Наблюдалось увеличение концентрации железа, щелочных металлов в осенний период по сравнению с весенним, в то время как уровень щелочноземельных металлов несколько снижался. Заметно меньше становился уровень загрязнения вод цветными металлами, титаном и барием. Алюминий, бор, сурьма, стронций менялись незначительно. Уменьшение концентрации в водах цветных металлов, титана и бария может быть объяснено аккумуляцией этих элементов в растениях, которые интенсивно развиваются летом. Также на изменения элементного состава вод сбросного канала могут влиять изменение температуры, pH воды и интенсивность работы насосов станции, которые качают воду из более загрязненного плеса в менее загрязненный.

Компетентность центра коллективного пользования физико-химических методов анализа ИППЭС ФИЦ КНЦ РАН при проведении анализа природных вод подтверждена успешным прохождением международных межлабораторных сличительных испытаний в 2019 г. Выполнен ИСП-МС-анализ четырёх международно тестируемых проб. Для уровня концентраций до долей мкг·дм⁻³ отклонение результатов от контрольных значений концентраций не превышало установленных нормативов в 10–20 %. Например, были определены концентрации Al, Cu, Ni, Fe и Mn и расхождение с атомно-абсорбционным методом анализа с электротермической атомизацией (ЭТ-ААС) составляло не более 12,5 % при концентрации элементов на уровне единиц мкг·дм⁻³, а при определении концентрации Ca, K, Mg и Na (единицы мг·дм⁻³) расхождение с ЭТ-ААС составило не более 6 %.

Литература

1. Седова Н. Б., Кочемасова Е. Ю. Экологические проблемы Арктики и их социально-экономические последствия // ЭКО. 2017. № 5 (515). С. 160–171.

2. Современное состояние экосистемы оз. Имандра в зоне влияния Кольской АЭС (Мурманская область) / Д. Б. Денисов и др. // Вода: химия и экология. 2017. № 6. С. 41–51.
3. Моисеенко Т. И. Антропогенные модификации экосистемы озера Имандра. М.: Наука, 2002. 403 с.
4. Standard method for examination for water and wastewater. 14th edition. ALHA-AWWA-WPCF. Washington: American Public Health Association, 1975. 1195 p.
5. Моисеенко Т. И., Яковлев В. А. Антропогенные преобразования водных экосистем Кольского Севера. Л.: Наука, 1990. 221 с.
6. Selected aspects of the current state of freshwater resources in the Murmansk Region, Russia / N. A. Kashulin et al. // J. Environ. Science and Health, Part A. 2017. Vol. 52, No. 9. P. 921–929.
7. ГН 2.1.5.1315-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. 15.06.2003, с изменениями на 13.07.2017.
8. Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения: Приказ от 13 декабря 2016 г. № 552. (ред. от 12.10.2018).

Сведения об авторах

Бернадская Дарья Сергеевна

студентка, Апатитский филиал Мурманского государственного технического университета, г. Апатиты; Институт проблем промышленной экологии Севера ФИЦ «Кольский научный центр РАН», г. Апатиты, Россия, daria.tskp@mail.ru

Елизарова Ирина Рудольфовна

кандидат технических наук, Институт проблем промышленной экологии Севера ФИЦ «Кольский научный центр РАН», г. Апатиты, Россия, elizarir@yandex.ru

Денисов Дмитрий Борисович

кандидат биологических наук, Институт проблем промышленной экологии Севера ФИЦ «Кольский научный центр РАН», г. Апатиты, Россия, proffessuir@gmail.com

Bernadskaja Daria Sergeevna

Student, Apatity Branch of Murmansk State Technical University, Apatity; Institute of North Ecological Problems of FRC KSC RAS, Apatity, Russia, daria.tskp@mail.ru

Elizarova Irina Rudolfovna

PhD (Engineering), Institute of North Ecological Problems of FRC KSC RAS, Apatity, Russia, elizarir@yandex.ru

Denisov Dmitri Borisovich

PhD (Biology), Institute of North Ecological Problems of FRC KSC RAS, Apatity, Russia, proffessuir@gmail.com

DOI: 10.37614/2307-5252.2020.3.4.003

УДК 628.161.2

ТЕХНОЛОГИЯ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ СТОЧНЫХ ВОД С РЕЦИРКУЛЯЦИЕЙ ШЛАМА

И. А. Почиталкина¹, А. В. Артамонов², Ю. А. Бессолова¹, Е. Л. Торочков³

¹Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия

²ФГБОУВО «Череповецкий государственный университет», Череповец, Россия

³Научно-исследовательский институт по удобрениям и инсектофунгицидам им. профессора Я. В. Самойлова, Череповец, Россия

Аннотация

Рассмотрен процесс нейтрализации сточных вод предприятий по производству фосфорсодержащих минеральных удобрений с возвратом шлама в голову процесса. Перспективность технологии заключается в уменьшении объема шлама, складываемого на полигоне, и снижении содержания в нем фосфора и фтора. Проанализировано влияние коэффициента рециркуляции на характеристики жидкой и твердой фаз нейтрализованных стоков.

Ключевые слова:

кислые стоки, нейтрализация, осадки, рециркуляционная технология, фосфаты кальция.

WASTEWATER NEUTRALIZATION TECHNOLOGY WITH SLUDGE RECYCLING

I. A. Pochitalkina¹, A. V. Artamonov², Y. A. Bessolova¹, E. L. Torochkov³

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

²Cherepovets State University, Cherepovets, Russia

³Y. Samoilov Research Institute of Fertilizers and Insectofungicides, Cherepovets, Russia

Abstract

Wastewater neutralization process of enterprises producing phosphorus-containing mineral fertilizers with the recycle of sludge to the head of the process as a promising resource-saving technology is considered. The prospects of the technology are to decrease the volume of sludge stored at the landfill and to reduce the content of phosphorus and fluorine in it. The influence of the recycling coefficient on the emerging sludge is analyzed.

Keywords:

acid waste water, neutralization, sludges, recycling technology, calcium phosphates.

Производство фосфорсодержащих минеральных удобрений сопровождается образованием кислых стоков. Традиционный способ их нейтрализации с помощью известьесодержащих реагентов сопровождается образованием осадка (шлама), который относится к техногенным отходам IV класса опасности и подлежит размещению на полигонах. Содержание фтора в образующемся шламе изменяется в широких пределах — в диапазоне 8,0–19,0 % мас., а фосфора в диапазоне 9,7–18,2 % мас. P_2O_5 . Разработка рециркуляционной схемы нейтрализации стоков с использованием шлама представляется перспективной, поскольку направлена на снижение содержания в нем вредных компонентов, уменьшение его объемов и защиту окружающей среды.

Одним из известных способов повышения эффективности процесса осаждения малорастворимых соединений является использование затравки [1, 2]. Это обеспечивает благоприятные условия не только для роста кристаллов, но и для увеличения степени извлечения основных загрязняющих веществ (фторид- и фосфат-ионов) из сточных вод. Роль затравки в настоящей работе играл образовавшийся при нейтрализации кислых стоков шлам, который возвращали в голову процесса.

Целью работы являлось повышение эффективности процесса очистки фосфорсодержащих сточных вод с помощью рециркуляции образующего осадка при уменьшении его объема.

Для достижения поставленной цели решалась следующая задача: исследовалось влияние коэффициента циркуляции шлама ($K_{\text{рец}}$ — отношение количества возвращаемого осадка к количеству образующегося осадка в ходе эксперимента) на содержание фосфора и фторидов в жидкой и твердой фазах, а также на морфологию и структуру осадков.

Лабораторная установка состояла из каскада реакторов с мешалками и сгустителя (рис. 1). Нейтрализация кислых стоков осуществлялась известковым молоком в каскаде из трех реакторов в течение 40 мин при постоянной температуре 60 °С, после чего нейтрализованная суспензия поступала в сгуститель. После ее отстаивания осветленный сток отводился из сгустителя, а шлам возвращался в голову процесса.

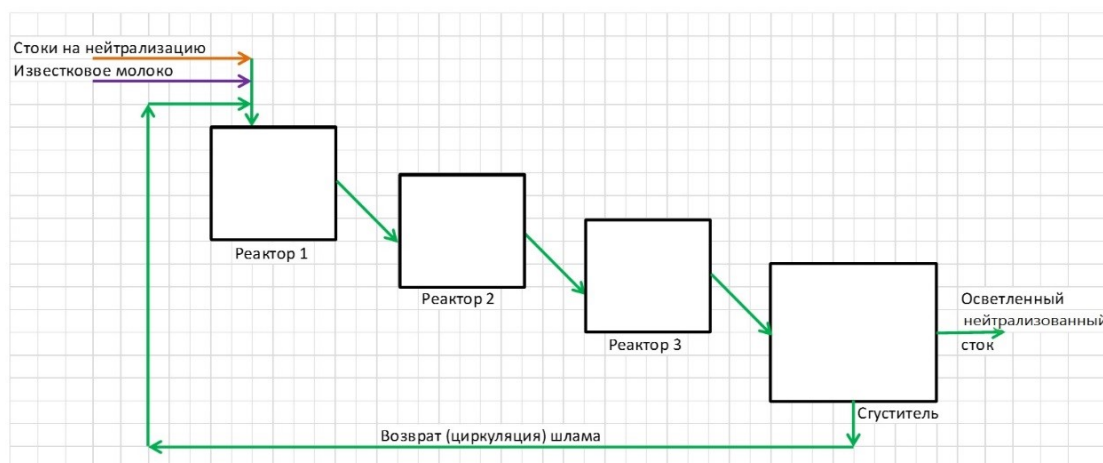


Рис. 1. Блок-схема процесса нейтрализации стоков с возвратом сгущенной пульпы в голову процесса

Образование кислых стоков 1–3 на предприятии АО «Апатит» (г. Череповец) происходит в результате абсорбции отходящих газов производства экстракционной фосфорной кислоты (1); слива из отвала фосфогипса и от производства минеральных удобрений (2) и концентрирования стоков 1 и 2 после их упаривания (3). Изменение параметров вышеуказанных стоков в зависимости от используемого сырья, сезона и залповых выбросов представлена в таблице.

Характеристики модельных растворов

Показатель	Стоки 1–4	Осветленная вода после сгустителя
pH	0,97–1,53	7,0–8,0
F ⁻ , г/дм ³	1,95–47,35	0,006–0,02
P ₂ O ₅ , г/дм ³	2,64–23,08	0,005–0,08
Взвешенные вещества, г/дм ³	< 0,100	< 0,100

Для моделирования рециркуляционного процесса в лабораторных условиях с использованием дистиллированной воды, фосфорной и кремнефтористоводородной кислот были приготовлены модельные растворы, которые по химическому составу соответствовали промышленным кислым стокам 1–3. В качестве сравнения использовали раствор фосфорной кислоты ($C_{P_2O_5} = 1\%$) — сток 4. С каждым из указанных стоков проводили серию экспериментов по их нейтрализации с применением рециркуляционной технологии шлама, по завершении которых исследовали параметры жидкой и твердой фаз. Результаты анализа жидкой фазы в зависимости от кратности рециркуляции шлама в диапазоне $K_{\text{рец}} = 1–8$ представлены на рис. 2, 3.

Результаты химического анализа показали, что водородный показатель жидкой фазы осветленного раствора после сгустителя в процессе нейтрализации кислых стоков с рециркуляцией шлама снижается в среднем с 11,0 до 8,0 при прочих равных условиях. Использование шлама в исследуемом процессе позволяет сократить расход нейтрализующего известьсодержащего реагента.

При рециркуляции шлама в процессе нейтрализации стоков значения содержания примесей в осветленной части после сгустителя не превышало установленных требований, составляющих 60 мг/дм³ для фосфора (P₂O₅) и 20 мг/дм³ для фторидов (F⁻).

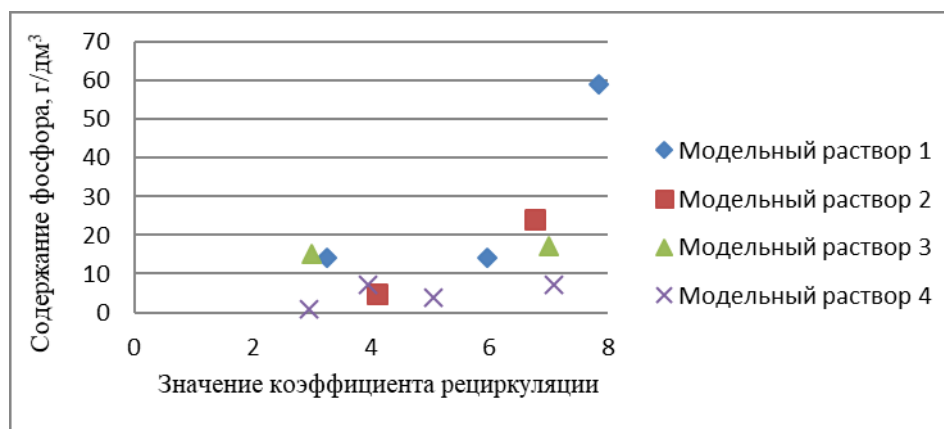


Рис. 2. Зависимость содержания фосфора в нейтрализованных стоках от коэффициента рециркуляции шлама ($K_{\text{рец}} = 1–8$)

Циркулирующий шлам в процессе нейтрализации служил затравкой при кристаллизации определяемых компонентов, в результате чего происходило образование фосфатов кальция со структурой дигидрофосфата кальция, трикальцийфосфата, гидрокси- и фторапатита, фторида кальция и соединений кремния с различным соотношением этих компонентов в твердой фазе [3]. Произведение растворимости этих веществ составляет $5 \cdot 10^{-6}$ для CaHPO₄, $1,0 \cdot 10^{-25}$ для Ca₃(PO₄)₂ и $1,6 \cdot 10^{-58}$ для Ca₅(PO₄)₃OH [4].

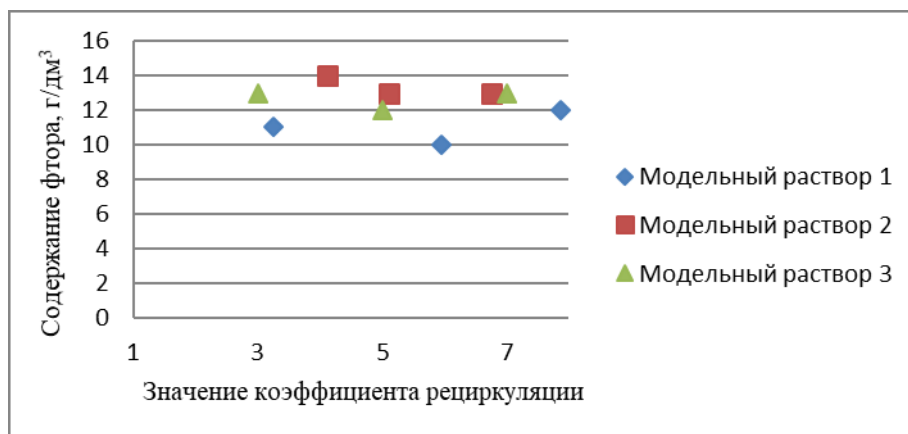


Рис. 3. Зависимость содержания фтора в нейтрализованных стоках от коэффициента рециркуляции шлама ($K_{\text{рец}} = 1-8$)

Исследование фазового состава полученных осадков из стоков 1–3 методом рентгеновской дифракции показало наличие в них фаз брушита $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, гидроксиапатита $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, флюорита CaF_2 . Содержание твердой фазы в составе осадка изменяется от 78,9 до 90,2 %, а распределение обнаруженных в нем фаз не зависит от $K_{\text{рец}}$ в исследуемом диапазоне. Фазовый состав осадков подтверждается данными исследований сканирующей электронной микроскопии, которые показали характерные вид и размеры частиц осадков. На микрофотографиях осадка (рис. 4) можно выделить агломераты частиц фторида кальция с размерами 5–20 мкм, состоящие из первичных частиц размером менее 2 мкм, также обнаружены фазы брушита и гидроксиапатита, находящиеся в мелкодисперсном состоянии.

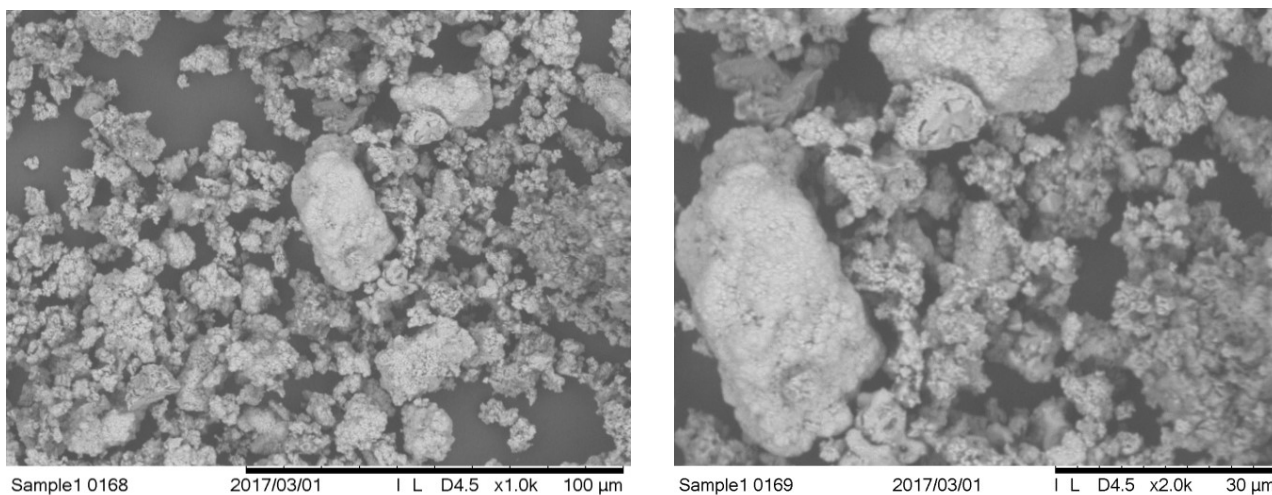


Рис. 4. Микрофотографии осадка нейтрализованных стоков 1–3, увеличение $\times 1000$ и $\times 2000$

На микрофотографиях отмечается наличие тонкодисперсных частиц, вероятнее всего, кремнегеля, которые являются рентгеноаморфными.

Результаты рентгенофазового анализа осадка из образца сравнения (стока 4), полученного после его нейтрализации, показали, что основная фаза дифрактограмм имеет структуру гидроксиапатита. По результатам сканирующей электронной микроскопии осадок имеет мелкодисперсную структуру (рис. 5, а). При введении в качестве затравки $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ (х. ч., ГОСТ 23999–80) в сток 4 на дифрактограмме нейтрализованного осадка $\text{pH} = 7,5-8,5$ обнаружена фаза брушита (рис. 5, б).

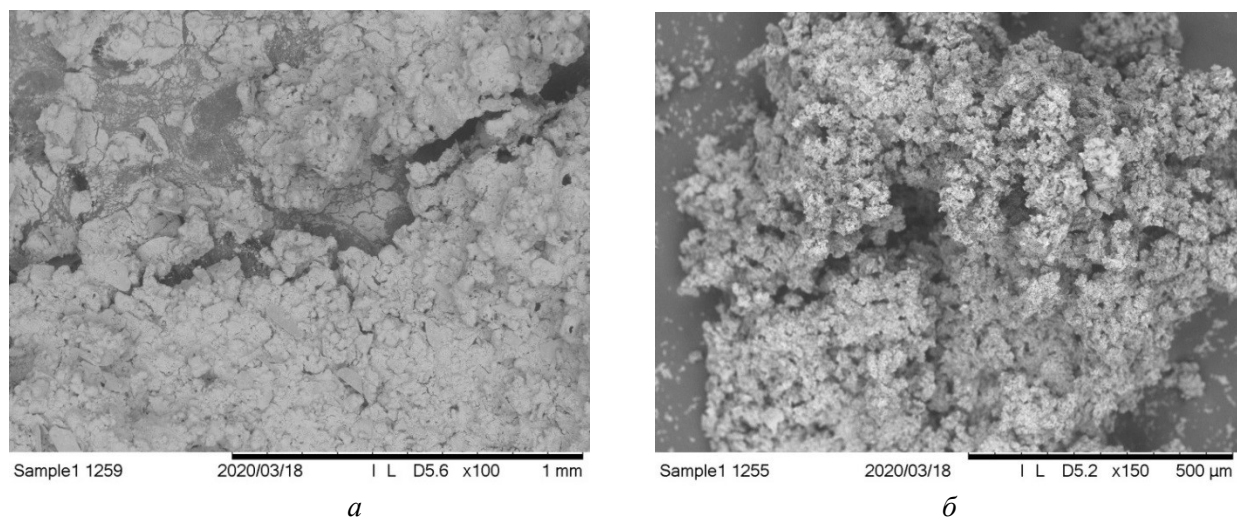


Рис. 5. Микрофотографии осадков, полученных из стока 4:
a — по технологии без рециркуляции; *б* — по рециркуляционной технологии ($K_{\text{rec}} = 2$)

Рассмотрена возможность нейтрализации кислых стоков производства минеральных удобрений в процессе с рециклом шлама. Установлена возможность сокращения расхода известьсодержащего реагента для нейтрализации кислых стоков. В жидкой фазе нейтрализованных стоков с использованием рециркуляционной технологии шлама наблюдается незначительное изменение содержания фтора в пределах ошибки определения и увеличение содержания фосфора.

Литература

1. Повышение эффективности процесса нейтрализации фосфат- и фторсодержащих сточных вод предприятий по производству минеральных удобрений / Ю. А. Бессолова и др. // Материалы Всероссийской научно-практической конференции «Череповецкие научные чтения — 2017» (Череповец, 21–22 ноября 2017 г.). Череповец: ЧГУ, 2018.
2. Модернизация системы очистки сточных вод в производстве минеральных удобрений / Ю. А. Бессолова и др. // Успехи в химии и хим. технологии: сб. науч. тр. Т. XXXII. 2018. № 3 (199). С. 57–58.
3. Вассерман И. М. Химическое осаждение из растворов. Л.: Химия, 1980. 208 с.
4. Новый справочник химика и технолога. Основные свойства неорганических, органических и элементоорганических соединений. СПб.: АНО НПО «Мир и семья», 2002.

Сведения об авторах

Почиталкина Ирина Александровна

доцент кафедры технологий неорганических веществ и электрохимических процессов, Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, г. Москва, Россия, pochitalkina@list.ru

Артамонов Александр Владимирович

старший научный сотрудник, Научно-исследовательский институт по удобрениям и инсектофунгицидам им. профессора Я. В. Самойлова, г. Череповец; кандидат технических наук, доцент кафедры химических технологий ФГБОУВО «Череповецкий государственный университет», г. Череповец, Россия

Бессолова Юлия Александровна

аспирант кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов, Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, г. Москва, Россия

Торочков Евгений Леонидович

начальник комплексного отдела международных связей, научно-технической информации и промышленной экологии, Научно-исследовательский институт по удобрениям и инсектофунгицидам им. профессора Я. В. Самойлова, г. Череповец, Россия

Pochitalkina Irina Alexandrovna

Associate Professor of Department of Technology of Inorganic Substances and Electrochemical Processing, D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia, pochitalkina@list.ru

Artamonov Alexander Vladimirovich

Senior Researcher, Y. Samoilov Research Institute of Fertilizers and Insectofungicides, Cherepovets; PhD (Engineering), Associate Professor, Department of Chemical Technologies of Cherepovets State University, Cherepovets, Russia

Bessolova Yliya Alexandrovna

Postgraduate Student of Department of Technology of Inorganic Substances and Electrochemical Processing, D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

Torochkov Yevgeny Leonidovich

Head of the Integrated Department of International Relations, Scientific and Technical Information and Industrial Ecology, Y. Samoilov Research Institute of Fertilizers and Insectofungicides, Cherepovets, Russia

DOI: 10.37614/2307-5252.2020.3.4.004

УДК 543

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ АТОМНО-ЭМИССИОННОГО АНАЛИЗА С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СОСТАВА МИНЕРАЛЬНЫХ ОБРАЗЦОВ

Д. Н. Бордиян¹, И. Р. Елизарова², В. Ф. Зайцев², М. Б. Малышева²

¹Апатитский филиал Мурманского государственного технического университета, Апатиты, Россия

²Центр коллективного пользования, Институт проблем промышленной экологии Севера ФИЦ «Кольский научный центр РАН», Апатиты, Россия

Аннотация

Предложен программный метод повышения интенсивности аналитического сигнала при изменении скорости потока газа распылителя в распылительной камере (WinLab32, эмиссионный спектрометр Optima 2100DV). Определение значения оптимального потока газа распылителя проведено в результате математической и эмпирической аппроксимации для каждой длины волны выбранных аналитов.

Ключевые слова:

атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой, минеральное сырье, повышение интенсивности аналитического сигнала, настройка индивидуального потока газа распылителя.

IMPROVEMENT OF ATOMIC-EMISSION ANALYSIS WITH INDUCTIVELY CONNECTED PLASMA FOR STUDYING THE COMPOSITION OF MINERAL SAMPLES

D. N. Bordiyan¹, I. R. Elizarova², V. F. Zaytsev², M. B. Malisheva²

¹Apatity Branch of Murmansk State Technical University, Apatity, Russia

²Center for Collective Use, Institute of North Ecological Problems of FRC "Kola Science Centre RAS", Apatity, Russia

Abstract

The paper considers a software method (WinLab32, Optima 2100DV) emission spectrometer for increasing the intensity of the analytical signal when the gas flow rate of the atomizer in the spray chamber changes. The determination of the optimal atomizer gas flow value was carried out as a result of mathematical and empirical approximations for each wavelength of the selected analytes.

Keywords:

inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy, mineral raw materials, increasing the intensity of the analytical signal, tuning the flow of the atomizer gas.

Введение

При проведении анализа методом ИСП-АЭС в качестве аналитического сигнала выступает интенсивность спектральной линии с определенной длиной волны, излученной возбужденными атомами в результате высокоэнергетического воздействия источника атомизации — индуктивно-связанной плазмы.

При невысоких концентрациях элемента в пробе его аналитический сигнал может быть недостаточным для регистрации. Существует большое количество способов пробоподготовки, позволяющих анализировать малые концентрации аналитов. Обычно используют концентрирование пробы. В некоторых случаях выделяют аналит и анализируют его отдельно, что позволяет уменьшить супрессию аналитического сигнала основными компонентами пробы. Такие приемы усложняют проведение анализа, вынуждая проводить дополнительные операции на стадии пробоподготовки.

Поэтому поиск способов повышения интенсивности аналитического сигнала, особенно исключающих манипуляции с анализируемым веществом, является актуальным.

Целью работы являлось нахождение оптимальных потоков газа распылителя, обеспечивающих увеличение значений интенсивности аналитического сигнала. Задачи работы: 1) установление лучшей аппроксимирующей функции; 2) установление оптимальных потоков газа для ряда аналитов как эмпирическим, так и комбинированным эмпирически-аналитическим методом; 3) проведение поверочных процедур с получением метрологических характеристик и их сравнение; 4) сравнительный количественный анализ ГСО 4318–88 (ДВБ) с использованием рекомендованного в инструкции пользователя эмиссионным спектрометром Optima 2100DV (PerkinElmer, США) потока (0,8 л/мин) и оптимальных для каждого аналита потоков газа распылителя.

Литературный обзор

В работе А. Конье [1] описана проблема определения методом ИСП-АЭС низких содержаний в водах хозяйственно-бытового назначения As, Hg, Pb, Se, которые составили 100, 1, 50, 10 мкг/л соответственно. Определение этих элементов затруднено из-за невысоких интенсивностей аналитического сигнала при анализе данным методом. Атомно-эмиссионный спектрометр HORIBA Jobin Yvon ULTIMA-2 все же соответствовал предъявляемым требованиям: пределы обнаружения перечисленных элементов в чистой воде составляли около 1,5 мкг/дм³, а пределы количественного определения составляли 5 мкг/дм³. Для решения вопроса предложено предварительное концентрирование, поскольку авторы сочли это наиболее простым и эффективным. Полнота обнаружения элементов в искусственных мультиэлементных растворах была повышена после процедуры выпаривания при 98 °С в течение 8 ч.

Низкие содержания некоторых примесных элементов в материалах черной металлургии не позволяют проводить их прямое определение методом ИСП-АЭС. Для этого применяют различные методы предварительного отделения и концентрирования для повышения точности определения следовых количеств элементов. Например, в работе [2] подробно рассмотрена необходимость предварительного отделения Zn, Pb, Sb, Cd, Co, Ta, Sn и P при нахождении их следовых концентраций в сталях и сплавах. В работе [3] установлено, что при анализе высокочистого железа предварительное удаление основы с применением экстракции метилизобутилкетонем приводит к снижению пределов обнаружения примесей с уровня мкг/г до нг/г.

Перечисленные подходы увеличения интенсивности аналитического сигнала имеют ряд негативных последствий: дополнительные процедуры увеличивают погрешность определений и делают возможным разного рода «потери» и «приобретения».

При проведении масс-спектрометрического анализа с индуктивно-связанной плазмой используют возможность повышения интенсивности аналитического сигнала в результате оптимизации потоков газа распылителя. Такая процедура является обязательной и входит в разряд ежедневных настроек масс-спектрометра, но настройка потока газа происходит по одному из элементов и является общей для всех других элементов анализа.

Публикации и сведения об исследованиях по определению оптимальных потоков газа распылителя в методе ИСП-АЭС с целью повышения интенсивности аналитического сигнала нами не найдены, возможно, они отсутствуют. Поэтому для повышения интенсивности аналитического сигнала аналитов определение оптимальных, индивидуальных для определяемых элементов, потоков газа распылителя представляет собой неисследованное, актуальное направление.

Методика исследования

Для проведения ИСП-АЭС-анализа использовали спектрометр Optima2100 DV с распылителем GemTip Cross-Flow (PerkinElmer, США). Программное обеспечение (ПО) WinLab32 позволяет задать при создании метода и во время проведения анализа значение потока газа распылителя. В инструкции пользователя [4] производителем рекомендовано использование значения в диапазоне 0,7–1,3 л/мин. В ПО WinLab32 установлено типичное значение потока газа распылителя, равное 0,8 л/мин. Это позволяет использовать гибкие настройки спектрометра с помощью программного обеспечения и увеличить значение аналитического сигнала.

С целью быстрого определения оптимальных потоков газа распылителя с помощью минимизированного числа экспериментальных данных (три пары значений потока газа распылителя и интенсивности аналитического сигнала) предложено использование трехпараметрических аппроксимирующих функций. Данные функции по своему физическому смыслу являются

зависимостью интенсивности аналитического сигнала от потока газа распылителя, а параметры a , b , c — эмпирические величины аппроксимирующей функции. В табл. 1 представлены расчетные формулы эмпирических параметров функции для аппроксимации при помощи трех координатных точек. Ордината — значение интенсивности аналитического сигнала, а значение потока газа распылителя — абсцисса, соответственно, полученное при расчетах значение x_{ext} (максимальное значение) соответствует оптимальному потоку газа распылителя данного аналита.

Таблица 1

Основные аппроксимирующие функции для определения оптимальных потоков газа распылителя

Уравнение функции	a	b	c	x_{ext}	y_{ext}
$y = ax^2 + bx + c$	$a = [(y_3 - y_2) / (x_3 - x_2) - (y_2 - y_1) / (x_2 - x_1)] / (x_3 - x_1)$	$b = (y_3 - y_2) / (x_3 - x_2) - a(x_3 + x_2) = (y_2 - y_1) / (x_2 - x_1) - a(x_2 + x_1)$	$c = y_i - x_i(a x_i + b)$	$x_{\text{ext}} = -b / 2a$	$y_{\text{ext}} = x_{\text{ext}}(a x_{\text{ext}} + b) + c = -b^2 / 4a + c$
$y = ax^3 + bx^2 + cx$	$a = [(y_3 / x_3 - y_2 / x_2) / (x_3 - x_2) - (y_2 / x_2 - y_1 / x_1) / (x_2 - x_1)] / (x_3 - x_1)$	$b = (y_3 / x_3 - y_2 / x_2) / (x_3 - x_2) - a(x_3 + x_2) = (y_2 / x_2 - y_1 / x_1) / (x_2 - x_1) - a(x_2 + x_1)$	$c = y_i / x_i - x_i(a x_i + b)$	$x_{\text{ext}} = b / 3a[\pm(1 - 3ac / b^2)^{0.5} - 1]$	$y_{\text{ext}} = x_{\text{ext}}[x_{\text{ext}}(a x_{\text{ext}} + b) + c] = -b^2 / 4a + c$
$y = ax / (x^2 + bx + c)$	$a = [(x_3 / y_3 - x_2 / y_2)(x_2 - x_1) - (x_2 / y_2 - x_1 / y_1)(x_3 - x_2)] / [x_2 x_3(x_3 - x_2) + x_1 x_3(x_1 - x_3) + x_1 x_2(x_2 - x_1)]$	$b = [a(x_3 / y_3 - x_2 / y_2) - x_3^2 + x_2^2] / (x_3 - x_2) = [a(x_2 / y_2 - x_1 / y_1) - x_2^2 + x_1^2] / (x_2 - x_1)$	$c = ax / y - x(x + b)$	$x_{\text{ext}} = \pm c^{0.5}$	$y_{\text{ext}} = \pm a / (2c^{0.5} \pm b)$

Для определения оптимального потока газа распылителя эмпирическим методом определяли интенсивность аналитического сигнала Ca, Co, Cu, Mn, Ni, Fe, Pb, Sr, Zn как наиболее важных в эко-анализе и мониторинге объектов окружающей среды. Значения потока газа распылителя изменяли с шагом 0,02 л/мин в интервале 0,7 ÷ 1,0 л/мин. Использовали мультиэлементный раствор 1 мг/дм³, приготовленный с использованием ГСО: 7682–99 (Ca), 7880–2001 (Co), 7836–2000 (Cu), 7875–2000 (Mn), 7873–2000 (Ni), 7835–2000 (Fe), 7877–2000 (Pb), 7145–95 (Sr), 8053–94 (Zn). Перечисленные элементы не имеют взаимных спектральных наложений на сильных линиях, что позволяет беспрепятственно проводить измерения при их одновременном присутствии в растворе.

Измеренные значения интенсивности и соответствующие им потоки газа распылителя использовали для нахождения лучшей аппроксимирующей функции. Были выбраны функции, которым нужны три экспериментальных значения для аппроксимации. Выбирали комбинацию значений трех потоков газа распылителя и соответствующих им значений интенсивности аналитического сигнала, при которой значение оптимального потока газа распылителя было наиболее точным. Для этого расчетные значения оптимумов сравнивали с эмпирическими. Если значения отклонялись менее чем на 0,01 л/мин, считалось, что аппроксимация точная. Таким образом, выбраны наиболее точные функция и комбинация трех значений потока газа распылителя, по которым проводили расчет оптимальных значений потока.

По выбранным трем значениям провели измерение интенсивности аналитического сигнала для нахождения оптимального значения потока комбинированным эмпирически-аналитическим методом в растворе 1 мг/дм³, приготовленном из ГСО: 7927–2001 (Al), 7205–95 (Ti), 7976–2001 (As), 7836–2000 (Cu). Данные элементы не имеют взаимных спектральных наложений на используемых в анализе длинах волн.

Эффективность предложенного приема повышения интенсивности аналитического сигнала показана сравнением результатов количественного анализа ГСО 4318–88 (ДВБ) при оптимальных и рекомендуемом значениях потока газа распылителя.

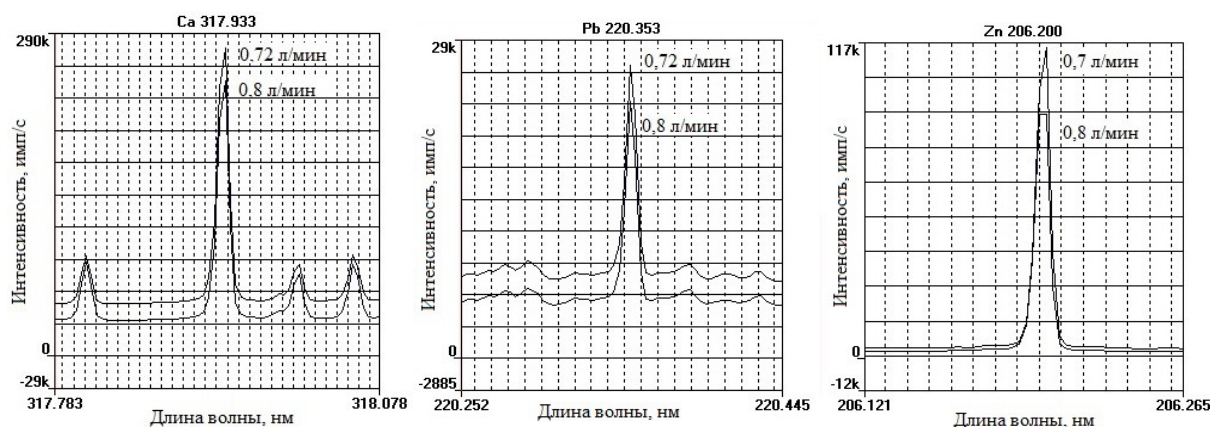
Результаты и обсуждение

Полученные эмпирические оптимальные потоки газа распылителя представлены в табл. 2.

Эмпирические оптимальные потоки газа распылителя

Элемент	Длина волны, нм	Поток газа распылителя, л/мин	Элемент	Длина волны, нм	Поток газа распылителя, л/мин
Cd	226,505	0,70	Ca	315,892	0,72
	214,442	0,70		317,938	0,72
	346,620	0,86		393,372	0,84
Cu	327,398	0,90	Sr	407,771	0,86
	324,757	0,88		421,552	0,86
Fe	238,204	0,72		460,740	0,96
	259,943	0,78	Mn	257,614	0,78
	302,111	0,88		293,309	0,76
Ni	221,648	0,72	Co	228,616	0,78
	300,254	0,82		238,896	0,78
Pb	220,353	0,72	Zn	206,203	0,70
	405,786	0,86		213,860	0,78
	239,457	0,72		330,263	0,78

Наибольший прирост интенсивности аналитического сигнала при оптимальном значении потока газа распылителя относительно рекомендуемого рассчитан на линиях Cd (214,442), Sr (460,740) и Zn (213,203) и составил соответственно (%): 15,6, 18,4 и 18,2. Для остальных линий прирост интенсивности находился в интервале 3–10 % (рис.).



Спектральные линии Ca (317,933), Zn (206,200), Pb (220,353) при оптимальных и рекомендуемом потоках газа распылителя

Значения потоков газа распылителя и интенсивности аналитического сигнала, полученные при нахождении эмпирических оптимальных потоков газа распылителя, использованы для выбора аппроксимирующей функции при подстановке значений в расчетные формулы. На основании расчетов было установлено, что функция квадратичной параболы является наиболее подходящей для аппроксимации. Наиболее точные значения оптимального потока газа распылителя были получены при использовании значений аналитического сигнала, полученных при 0,7, 0,8 и 0,9 л/мин, следовательно, для эмпирически-аналитического метода необходимо измерять интенсивность аналитического сигнала всего при этих трех значениях потока газа распылителя.

При данных значениях потока были измерены интенсивности аналитического сигнала на линиях Ti (334,940; 336,121; 337,279; 334,903; 224,700), Al (396,153; 394,401), As (193,696), Cu (224,700). Перечисленные линии Ti и Al были использованы при анализе ГСО 4318–88 (ДВБ), а линии As и Cu были применены для получения метрологических параметров прибора при проведении поверочных процедур.

Для определения метрологических характеристик анализа при рекомендуемом потоке газа распылителя и при найденных оптимальных его значениях проведены поверочные процедуры согласно методическим указаниям. Полученные метрологические параметры при рекомендуемом потоке газа распылителя представлены в табл. 3, при оптимальных значениях — в табл. 4.

Таблица 3

Метрологические параметры атомно-эмиссионного спектрометра Optima 2100 DV при рекомендуемом значении потока газа распылителя (0,8 л/мин)

Элемент (длина волны)	Относительная погрешность определения, %		Относительное СКО случайной составляющей погрешности, %		Предел обнаружения, мг/дм ³	
	получено	норматив	получено	норматив	получено	норматив
Cd (214,440)	2,7	±5	0,94	±5	0,0002	0,002
Fe (259,939)	3,9	±5	0,93	±5	0,00014	0,006
Cu (224,700)	4,2	±5	0,55	±5	0,00092	0,007

Таблица 4

Метрологические параметры атомно-эмиссионного спектрометра Optima 2100 DV при оптимальных значениях потока газа распылителя

Элемент (длина волны)	Поток газа распылителя, л/мин	Относительная погрешность определения, %		Относительное СКО случайной составляющей погрешности, %		Предел обнаружения, мг/дм ³	
		получено	норматив	получено	норматив	получено	норматив
Cd (214,440)	0,70	0,51	±5	0,61	±5	0,00026	0,002
Fe (259,939)	0,78	0,27	±5	0,95	±5	0,00015	0,006
Cu (224,700)	0,70	1,02	±5	0,41	±5	0,00042	0,007

Спектральное разрешение при оптимальном и рекомендуемом потоке газа распылителя определено по значению полуширины пика As ($\lambda = 193,696$ нм) — 0,003 нм (норматив $\leq 0,009$ нм). Эффективность повышения интенсивности аналитического сигнала показана путем сравнения результатов количественного анализа ГСО 4318–88 (ДВБ), разбавленного в 1/100 и в 1/10 раз, при оптимальных и рекомендуемом значениях потока газа распылителя. Рассчитанные массовые содержания элементов в ГСО и аттестованные значения представлены в табл. 5.

Таблица 5

Результаты анализа ГСО 4318-88 (ДВБ) при оптимальном и рекомендуемом (0,8 л/мин) потоке газа распылителя

Элемент (длина волны, нм)	Поток газа распылителя 0,8 л/мин		Оптимальный поток газа распылителя		Аттестованные значения ГСО
	ДВБ в 1/100	ДВБ в 1/10	ДВБ в 1/100	ДВБ в 1/10	
Al (396,153)	8,73 ± 0,1	8,76 ± 0,1	8,80 ± 0,2	8,79 ± 0,2	8,74 ± 0,1
Al (394,401)	8,73 ± 0,1	8,61 ± 0,1	8,80 ± 0,1	8,73 ± 0,1	
Ti (334,940)	0,76 ± 0,01	*	0,74 ± 0,01	0,78 ± 0,01	0,76 ± 0,02
Ti (336,121)	0,77 ± 0,01	*	0,78 ± 0,01	*	
Ti (337,279)	0,75 ± 0,01	*	0,75 ± 0,01	*	
Ca (317,933)	*	*	*	4,66 ± 0,03	4,68 ± 0,08
Ca (315,887)	*	*	*	4,65 ± 0,12	
Sr (407,771)	*	0,043 ± 0,001	*	0,043 ± 0,001	0,042 ± 0,002
Sr (421,552)	*	0,042 ± 0,001	*	0,043 ± 0,001	
Mn (257,610)	*	*	0,116 ± 0,001	0,121 ± 0,001	0,116 ± 0,005
Mn (293,305)	*	*	*	0,121 ± 0,001	
Fe 238,204	6,08 ± 0,10	*	*	6,00 ± 0,06	6,02 ± 0,08
Fe 259,939	*	5,96 ± 0,21	6,08 ± 0,04	5,98 ± 0,02	
Fe 302,107	*	*	6,09 ± 0,12	6,10 ± 0,05	

Примечание. * — полученный результат отклонялся от аттестованного значения концентрации.

Видно, что величины абсолютной погрешности измерения при использовании оптимальной величины газа распылителя были меньше — равны значениям при использовании рекомендуемого потока газа распылителя 0,8 л/мин. В подавляющем большинстве случаев абсолютная погрешность измерения была меньше, чем ее соответствующие значения, приведенные в сертификате на ГСО 4318–88. Показана возможность определения меди при использовании оптимального потока аргона с более точным соответствием результата анализа аттестованному значению.

Выводы

1. Установлена лучшая аппроксимирующая функция для нахождения оптимального потока газа распылителя по минимизированному числу экспериментальных данных — квадратичная парабола.

2. Определены оптимальные потоки газа распылителя индивидуально для каждого анализа эмпирическим методом. Разработан и применен комбинированный (эмпирически-аналитический) метод нахождения оптимальных потоков газа распылителя по минимизированному числу экспериментальных данных с использованием квадратично-параболической функции.

3. Проведена поверка спектрометра, показавшая улучшение метрологических характеристик и увеличение интенсивности аналитического сигнала до 18,4 % при оптимальных потоках газа распылителя.

4. Проведен сравнительный количественный анализ ГСО (ДВБ) с использованием рекомендованного в инструкции пользователя эмиссионным спектрометром Optima 2100 DV (PerkinElmer, США) потока (0,8 л/мин) и оптимальных потоков газа распылителя для каждого анализа, показана эффективность применения оптимизированных потоков аргона.

Литература

1. Конье А. Методы повышения чувствительности определения элементов в атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС) // Аналитика и контроль. 2007. № 1. С. 35–38.
2. Rett V. Indukcne vazane plazma – opticka emisni spektrometrie: pouziti pro analysu oceli a slitin «NIMONIC» / V. Rett, I. Hlavacek // Hutn. listy. 1979. Vol. 34, No. 6. P. 428–431.
3. Joeng-Sheinn Chen, Berndt H., Tolg G. A. Contribution to the trace analysis of high-purity iron by atomic spectrometry (Flame – AAS, Furnase – AAS, ICP-OES) // Fresenius J. Anal. Chem. 1992. Vol. 344, No. 12. P. 526–534.
4. Руководство пользователя. Программное Обеспечение ICPWinLab32 / PerkinElmer, США. 2014. 500 с.

Сведения об авторах

Бордиян Дмитрий Николаевич

студент, Апатитский филиал Мурманского государственного технического университета, г. Апатиты, Россия, asakura0ruichi@gmail.com

Елизарова Ирина Рудольфовна

кандидат технических наук, заведующая ЦКП ИППЭС КНЦ РАН, Центр коллективного пользования, Институт проблем промышленной экологии Севера ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия

Зайцев Виктор Феликсович

ведущий инженер-электроник, Центр коллективного пользования, Институт проблем промышленной экологии Севера ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия

Мальшева Мария Борисовна

ведущий инженер, Центр коллективного пользования, Институт проблем промышленной экологии Севера ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия

Bordiyani Dmitry Nikolaevich

Student, Apatity Branch of Murmansk State Technical University, Apatity, Russia, asakura0ruichi@gmail.com

Elizarova Irina Rudolfovna

PhD (Engineering), Head of the Center for Collective Use, Institute of North Ecological Problems of FRC KSC RAS, Apatity, Russia

Zaitsev Victor Feliksovich

Leading Electronics Engineer, Center for Collective Use, Institute of North Ecological Problems of FRC KSC RAS, Apatity, Russia

Malysheva Maria Borisovna

Leading Engineer, Center for Collective Use, Institute of North Ecological Problems of FRC KSC RAS, Apatity, Russia

СИНТЕЗ ПОРОШКОВ В СИСТЕМЕ $\text{Li}_2\text{O} — \text{ZnO} — \text{TiO}_2$ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ СООБЖИГОВОЙ КЕРАМИКИ

Д. И. Вершинин, И. Н. Хусаинов, Н. А. Макаров, А. В. Рассказин

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

Аннотация

Рассмотрено изменение фазового состава порошков в системе $\text{Li}_2\text{O} — \text{ZnO} — \text{TiO}_2$ при различных температурах и времени выдержки. Определено, что синтез соединений $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ и $\text{Li}_2\text{Zn}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ возможен при температурах 850–900 °С. При этом синтезируемые фазы крайне чувствительны к соотношению исходных компонентов.

Ключевые слова:

система $\text{Li}_2\text{O} — \text{ZnO} — \text{TiO}_2$, фазовые превращения, керамические диэлектрики, низкотемпературная сообжиговая керамика (НСК, LTCC).

SYNTHESIS OF POWDERS IN THE $\text{Li}_2\text{O} — \text{ZnO} — \text{TiO}_2$ SYSTEM FOR PRODUCTION OF LOW TEMPERATURE CO-FIRABLE CERAMIC

D. I. Vershinin, I. N. Khusainov, N. A. Makarov, A. V. Rasskazin

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

Abstract

The change in the phase composition of powders in the $\text{Li}_2\text{O} — \text{ZnO} — \text{TiO}_2$ system at different temperatures and holding times was studied. It was determined that the synthesis of $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ and $\text{Li}_2\text{Zn}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ compounds is possible at temperatures of 850–900 °C. At the same time, the synthesized phases are extremely sensitive to the ratio of the initial components.

Keywords:

$\text{Li}_2\text{O} — \text{ZnO} — \text{TiO}_2$ system, phase transformations, ceramic dielectrics, low temperature co-firable ceramic technology (LTCC).

Активное развитие технологий керамических материалов с низкими диэлектрическими потерями обусловило скачок в области беспроводных телекоммуникаций ВЧ-диапазона благодаря возможности миниатюризации и снижения стоимости электронных устройств [1]. В связи с этим большой интерес научного сообщества привлекают материалы на основе диоксида титана, характеризующиеся высокими значениями относительной диэлектрической проницаемости ϵ_r (20–50) и крайне малыми диэлектрическими потерями $\text{tg } \delta$ ($1 \cdot 10^{-3}$ и ниже). Более того, при условии спекания таких материалов при температурах ниже 961 °С имеется возможность производства электронных компонентов по технологии низкотемпературной сообжиговой керамики (LTCC, НСК), которая, в свою очередь, позволяет использовать серебро в качестве металлизации и осуществлять обжиг керамики и вжигание металлизации в одну стадию [2]. К материалам с необходимым уровнем свойств следует относить соединения в системах $\text{Li}_2\text{O} — \text{MgO} — \text{TiO}_2$, $\text{Li}_2\text{O} — \text{ZnO} — \text{TiO}_2$, $\text{ZnO} — \text{Nb}_2\text{O}_5$ и др. [1, 2]. При этом систематизированная информация по условиям синтеза и термической устойчивости большинства соединений практически отсутствует, а получаемые фазы характеризуются низкой стабильностью. Поэтому условия синтеза соединений в перечисленных системах сильно отличаются в различных источниках.

В данном исследовании с целью уточнения условий синтеза, а также оптимизации режимов получения порошков соединений необходимого фазового состава были рассмотрены и синтезированы порошки в одной из наиболее перспективных систем — $\text{Li}_2\text{O} — \text{ZnO} — \text{TiO}_2$. В этой системе имеется порядка восьми индивидуальных соединений [3], наилучшими диэлектрическими свойствами из них характеризуются фазы состава Li_2TiO_3 , $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ и $\text{Li}_2\text{Zn}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (соотношение оксидов 1 : 0 : 1, 1 : 1 : 3 и 1 : 3 : 4 соответственно). Температура синтеза соединений, согласно литературе, лежит в диапазоне 700–900 °С [4–7]. В исследовании рассмотрены фазовые превращения тройных соединений.

В качестве исходных материалов для синтеза порошков различного состава использовали Li_2CO_3 , ZnO , TiO_2 квалификации «ч» и выше. Порошки в соответствии с заданными соотношениями и учетом потерь при прокаливании смешивали в мельнице планетарного типа в среде ацетона в течение 24 ч. Полученную суспензию высушивали при температуре 75 °С, после чего порошок

просеивали через сито № 05. Полученные порошки исследовали при помощи дифференциально-термического анализа (ДТА). Далее проводили синтез порошков соединений в свободной засыпке в печи на воздухе при следующих условиях: 1) $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ при температурах синтеза 700, 850 и 900 °С и выдержке при конечных температурах 4 ч; 2) $\text{Li}_2\text{Zn}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ при температуре 900 °С и выдержке 4 и 8 ч.

Фазовый состав полученных порошков исследовали при помощи рентгенофазового (РФА) и петрографического анализов.

На рисунке 1 представлены результаты ДТА порошка, использованного для синтеза $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$. Скорость нагревания составляла 25 °С/мин. При температуре 496 °С наблюдается эндотермический пик, сопровождающийся потерей массы в 8,5 %. Пик соответствует разложению карбоната лития. Далее начиная с 676 °С происходят две экзотермические реакции, четко разделить которые весьма затруднительно. Первая экзотермическая реакция — образование фазы состава Li_2TiO_4 — начинается при 676 °С и заканчивается предположительно при 774 °С. Второй экзотермический эффект достигает максимума при температуре 813 °С и соответствует образованию необходимой фазы $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$.

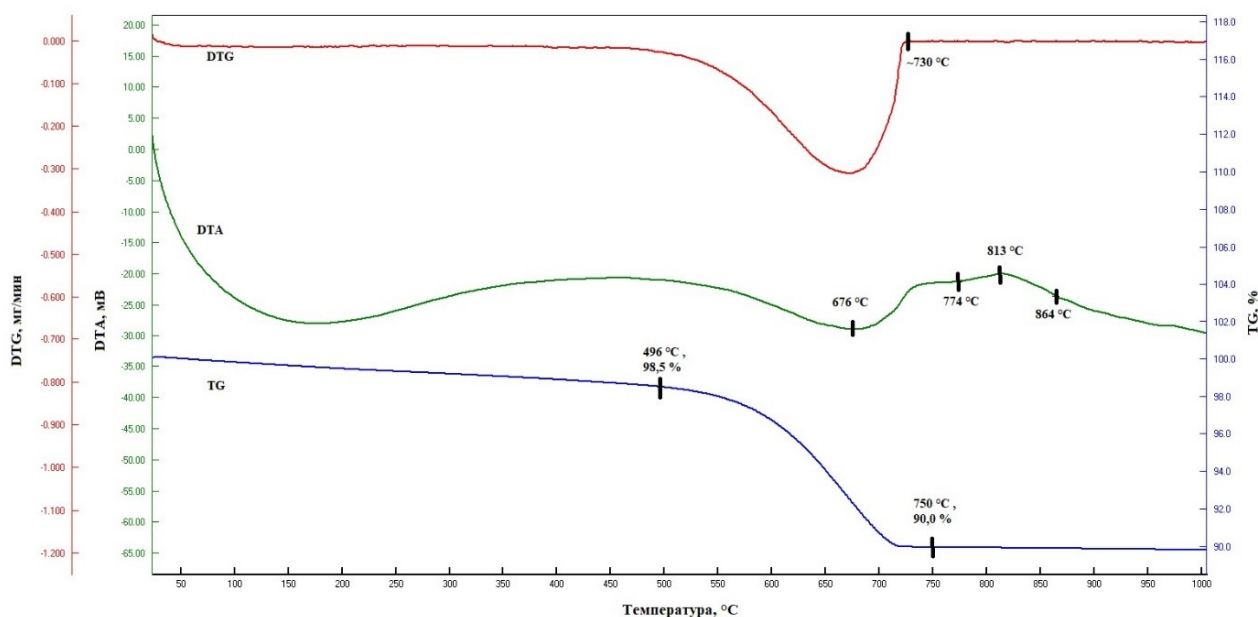


Рис. 1. Результаты ДТА порошка для синтеза $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$

При изучении фазовых превращений в данной системе необходимо использовать комплекс инструментальных методов, ввиду ограниченности метода РФА конкретно в данном случае: для исследуемых фаз характерны дифракционные максимумы при практически идентичных значениях 2Θ , а интенсивность пиков сильно варьируется, так как большинство соединений представляет собой твердые растворы.

Результаты РФА порошков, полученных при синтезе $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$, представлены на рис. 2.

При температуре синтеза 700 °С (рис. 2, а) наблюдается наличие фазы $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{TiO}_2$ и свободных оксидов Li_2O , ZnO , TiO_2 .

При температуре синтеза 850 °С (рис. 2, б) преобладает фаза состава $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{TiO}_2$, также присутствует TiO_2 . Дополнительно петрографический анализ подтверждает наличие свободных Li_2O , ZnO в малых количествах.

При увеличении температуры синтеза до 900 °С (рис. 2, в) наблюдается формирование фазы необходимого состава — $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$. При этом наблюдается наличие свободного TiO_2 в виде анатаза в количестве 3 %. Наличие вышеперечисленных фаз подтверждено петрографическим анализом.

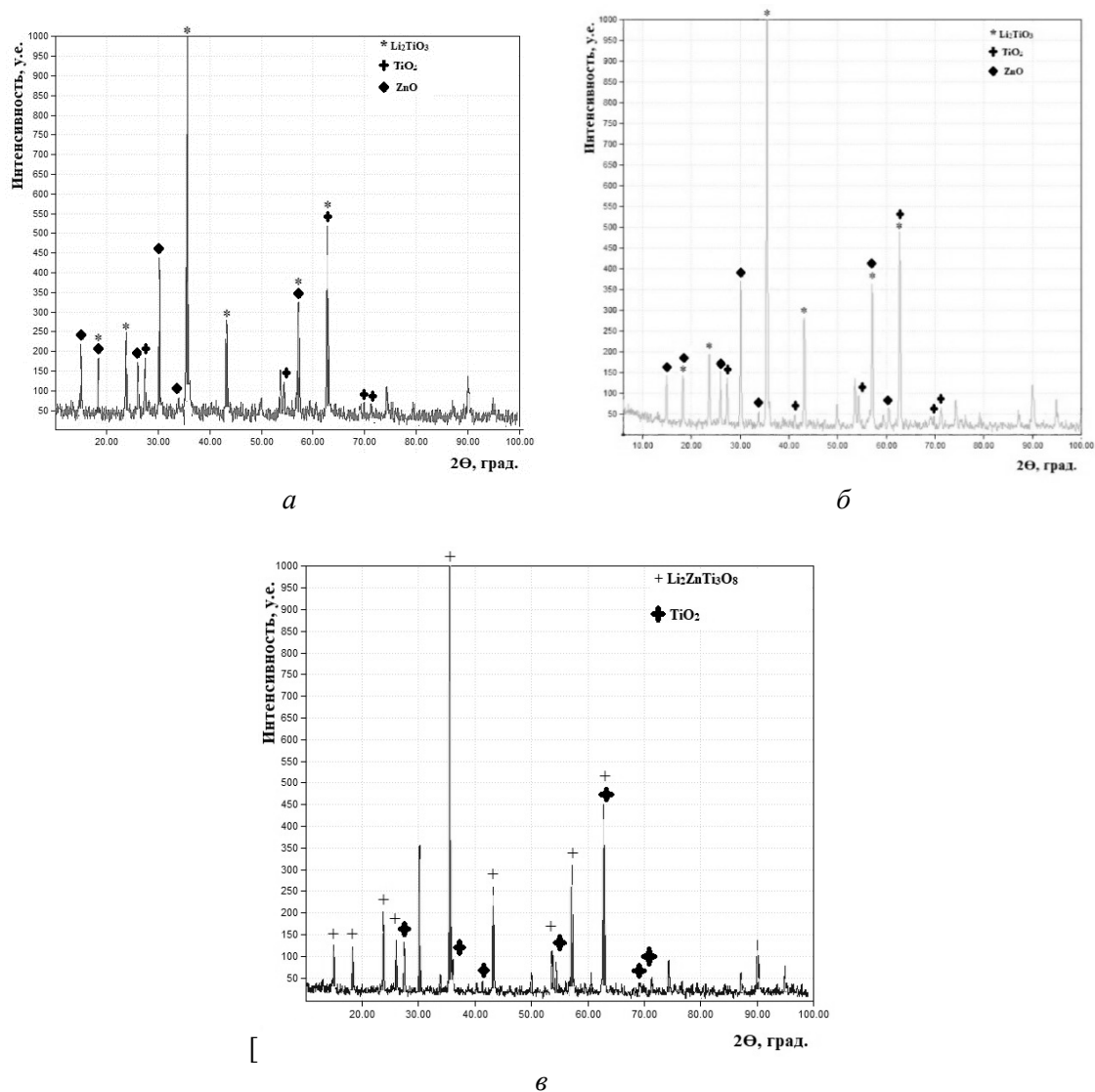


Рис. 2. Результаты рентгенофазового анализа порошков, полученных при синтезе $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$:
 а — 700 °С; б — 850 °С; в — 900 °С

Таким образом, синтез необходимого соединения начинается при температуре выше 850 °С и при температуре 900 °С формируется максимальное ее количество. Наличие свободного TiO_2 в количестве 3 % свидетельствует о неточном расчете навесок исходных компонентов. Тем не менее, ввиду высокого значения ϵ_r диоксида титана, его наличие в дальнейшем может сказаться положительно на диэлектрических свойствах материала.

Из результатов ДТА, РФА и петрографического анализа следует, что начало фазовых образований из исходных оксидов начинается уже при температуре 676 °С, когда Li_2CO_3 разлагается с образованием Li_2O еще частично. При этом формируется фаза $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{TiO}_2$, после чего при температуре около 813 °С происходит образование фазы состава $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$. Некоторая разница в температурах синтеза фаз, полученных при помощи ДТА и РФА, обусловлена разным объемом навесок.

Результаты РФА для порошков, полученных при синтезе $\text{Li}_2\text{Zn}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, представлены на рис. 3.

Оба синтеза проводили при температуре 900 °С. При выдержке 4 ч (рис. 3, а) присутствуют фазы $\text{Li}_2\text{Zn}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ в количестве ~ 60 % и Zn_2TiO_4 — ~ 40 %. Оксиды исходных компонентов в свободном виде отсутствуют. При увеличении длительности выдержки до 8 ч (рис. 3, б) изменений в количественном содержании фаз не наблюдается.

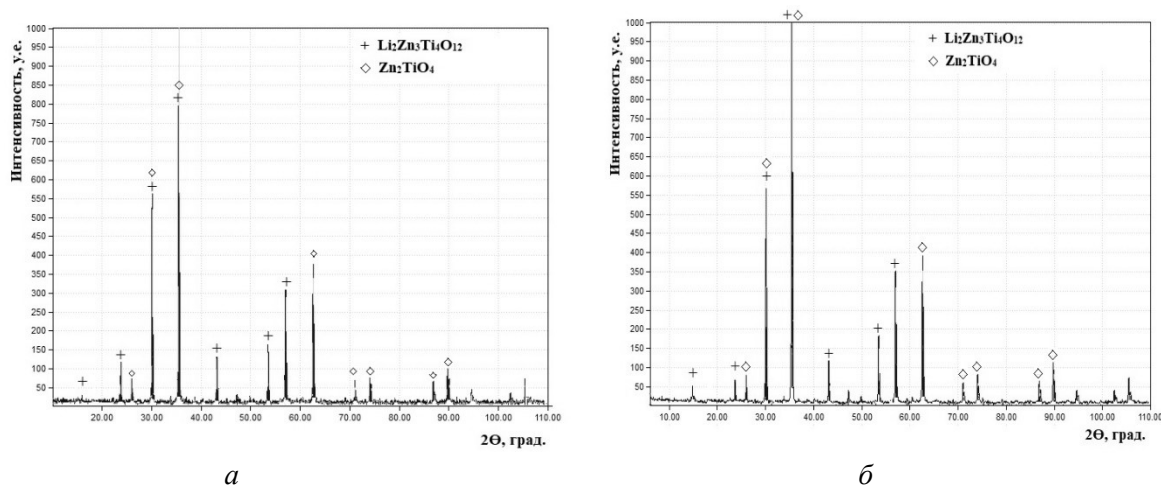


Рис. 3. Результаты рентгенофазового анализа порошков, полученных при синтезе $\text{Li}_2\text{Zn}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: а — 900 °С, выдержка 4 ч; б — 900 °С, выдержка 8 ч

Вероятно, в данном случае наблюдается недостаток Li_2O , вследствие чего образование искомой фазы $\text{Li}_2\text{Zn}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ протекает лишь до того момента, пока имеется достаточное количество Li_2O , а затем из оставшихся свободных оксидов ZnO и TiO_2 формируется побочная фаза Zn_2TiO_4 . Тем не менее температуры синтеза 900 °С достаточно для начала фазового образования, о чем свидетельствует наличие необходимой фазы $\text{Li}_2\text{Zn}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90164.

Литература

1. Sebastian M. T., Ubic R., Jantunen H. Low-loss dielectric ceramic materials and their properties // International Materials Reviews. 2015. Iss. 60, No. 7. P. 392–412.
2. A new temperature stable microwave dielectric ceramic with low-sintering temperature in Li_2TiO_3 — $\text{Li}_2\text{Zn}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ system / A. Sayyadi-Shahraki et al. // Journal of Alloys and Compounds. 2014. Iss. 597. P. 161–166.
3. Zhang Y. D., Zhou D. Pseudo phase diagram and microwave dielectric properties of Li_2O – MgO – TiO_2 ternary system // Journal of the American Ceramic Society. 2016. Iss. 99, No. 11. P. 3645–3650.
4. Influence of B_2O_3 additive on microwave dielectric properties of $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ ceramics for LTCC applications / C. Y. Liu et al. // International Journal of Applied Ceramic Technology. 2013. Iss. 10. P. E49–E56.
5. Microstructural and microwave dielectric properties of LZT ($\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$) ceramics sintered in presence of bismuth borate glass for LTCC applications / M. K. Zitani et al. // Ceramics International. 2018. Iss. 44, No. 4. P. 4016–4026.
6. Low-temperature firing and microwave dielectric properties of LBS glass-added $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ ceramics with TiO_2 / M. Hou et al. // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. 2012. No. 23. P. 1722–1727.
7. Sayyadi-Shahraki A., Taheri-Nassaj E. Low temperature cofirable $\text{Li}_2\text{Zn}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ microwave dielectric ceramic with Li_2O — ZnO — B_2O_3 glass additive // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. 2014. No. 25. P. 355–360.

Сведения об авторах

Вершинин Дмитрий Игоревич

аспирант, Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, г. Москва, Россия,
D.I.Vershinin@yandex.ru

Хусайнов Илья Ильевич

магистрант, Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, г. Москва, Россия,
I.N.Khusainov@mail.ru

Макаров Николай Александрович

доктор технических наук, Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, г. Москва, Россия, nikmak-ivmt@mail.ru

Рассказин Александр Викторович

магистрант, Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, г. Москва, Россия, rasskazin2016@mail.ru

Vershinin Dmitry Igorevich

PhD Student, D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia, D.I.Vershinin@yandex.ru

Khusainov Ilyas Nailievich

Student, D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia, I.N.Khusainov@mail.ru

Makarov Nikolai Aleksandrovich

Dr. Sc. (Engineering), D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia, nikmak-ivmt@mail.ru

Rasskazin Aleksandr Viktorovich

Student, D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia, rasskazin2016@mail.ru

DOI: 10.37614/2307-5252.2020.3.4.006

УДК 541.135

СОСТАВ ВНЕШЕСФЕРНЫХ КАТИОНОВ И КИНЕТИКА ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА РЕДОКС-ПАРЫ Ti (IV) / Ti (III) В РАСПЛАВЕ KCl — KF

Д. А. Ветрова, С. А. Кузнецов

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ «Кольский научный центр РАН», Апатиты, Россия

Аннотация

Методом циклической вольтамперометрии изучен процесс переноса заряда для редокс-пары Ti (IV) / Ti (III) в расплаве KCl — KF (10 мас. %) — K₂TiF₆. Изучено влияние сильнополяризующих катионов Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺ и Ba²⁺ на кинетику переноса заряда редокс-пары Ti (IV) / Ti (III) при их введении в исходный расплав. Рассчитаны энергии активации процесса переноса заряда для исходного расплава и с добавками катионов щелочноземельных металлов.

Ключевые слова:

расплавы, редокс-пара, комплексы титана, квазиобратимый процесс, циклическая вольтамперометрия, стандартные константы скорости переноса заряда.

COMPOSITION OF OUTER SPHERE CATIONS AND THE CHARGE TRANSFER KINETICS OF THE Ti (IV) / Ti (III) REDOX COUPLE IN THE KCl — KF MELT

D. A. Vetrova, S. A. Kuznetsov

Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC "Kola Science Centre RAS", Apatity, Russia

Abstract

The charge transfer kinetics for the redox couple Ti (IV) / Ti (III) in the KCl — KF (10 wt. %) — K₂TiF₆ was studied by cyclic voltammetry method. The influence of strongly polarizing Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺ and Ba²⁺ cations on the kinetics of charge transfer for the Ti (IV) / Ti (III) redox couple upon their introduction into the initial melt, was studied. The activation energies of the charge transfer process for the initial melt and for the melt with the addition of alkaline earth metal cations were calculated.

Keywords:

melts, redox couple, titanium complexes, quasi-reversible process, cyclic voltammetry, standard rate constant of charge transfer.

Изучению электрохимического поведения титана в хлоридных и хлоридно-фторидных расплавах посвящено большое количество исследований отечественных и зарубежных авторов [1–10].

В [1, 2] было показано, что процесс электровосстановления комплексов Ti (IV) до металла является двухстадийным:



В [2–4] были определены коэффициенты диффузии комплексов Ti (IV) в расплаве эквимольной смеси NaCl — KCl при различных температурах. В наших исследованиях [8, 9] были изучены механизм и кинетика процессов электровосстановления и электроокисления ионов титана при введении K₂TiF₆ в расплав NaCl — KCl — NaF.

Целью работы являлось изучение кинетики переноса заряда редокс-пары Ti (IV) / Ti (III) в расплаве KCl — KF (10 мас. %) — K₂TiF₆, расчет стандартных констант скорости переноса заряда (k_s) и исследование влияния добавок катионов щелочноземельных металлов (Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺ и Ba²⁺) на константы скорости переноса заряда редокс-пары Ti (IV) / Ti (III).

Исследования проводились методом циклической вольтамперометрии с помощью динамической электрохимической лаборатории VoltaLab 40 с программным обеспечением VoltaMaster 4 (версия 6). Температура изменялась в диапазоне 1073–1173 К. Скорость развертки потенциала варьировалась от 0,1 до 2,0 В·с⁻¹. Вольтамперные кривые регистрировались на электроде из стеклоглуглерода марки СУ-2000 диаметром 2,0 мм относительно квазиэлектрода сравнения из стеклоглуглерода.

Методика подготовки солей описана в работе [10]. Фоновый солевой электролит KCl — KF (10 мас. %) помещали в тигель из стеклоглуглерода, загружали его в реторту, которую вакуумировали при комнатной температуре и ступенчато нагревали до 873 К, после чего расплавляли электролит и вводили в расплав K₂TiF₆.

На рисунке 1 представлены типичные вольтамперные кривые для редокс-пары Ti (IV) / Ti (III), полученные на стеклоглуглеродном электроде в расплаве KCl — KF (10 мас. %) — K₂TiF₆.

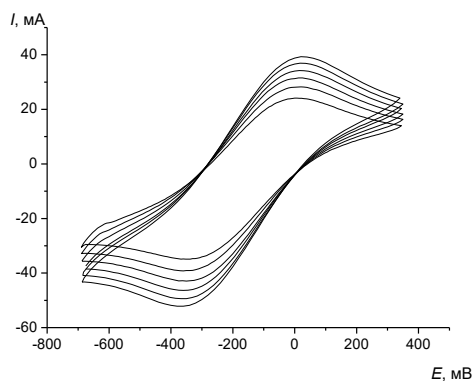


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы расплава KCl — KF (10 мас. %) — K₂TiF₆ при $T = 1023$ К. Скорости поляризации (В·с⁻¹): 0,75 (внутренняя кривая); 1,0; 1,25; 1,5; 1,75; 2,0. $C(K_2TiF_6) = 1,22 \cdot 10^{-4}$ моль·см⁻³

Были изучены зависимости силы тока пика ($I_p(K)$) и потенциала пика ($E_p(K)$) от скорости поляризации (рис. 2). По диагностическим критериям вольтамперометрии [11], отклонение экспериментальных точек от прямой (рис. 2, а), проходящей через начало координат, при скоростях поляризации $1,0 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1} \leq \nu \leq 2,0 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$ указывает на квазиобратимость процесса, что подтверждается и криволинейной зависимостью потенциала пика от логарифма скорости (рис. 2, б).

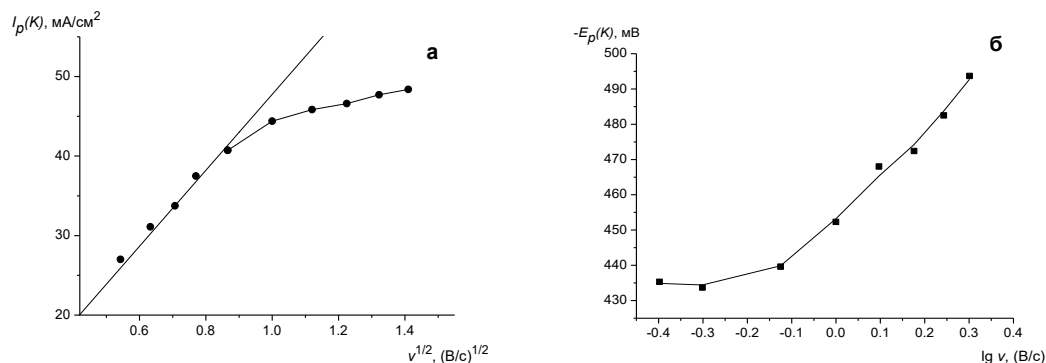


Рис. 2 Зависимость плотности тока пика (а) и потенциала пика (б) электровосстановления Ti (IV) до Ti (III) от скорости поляризации при $T = 1123$ К

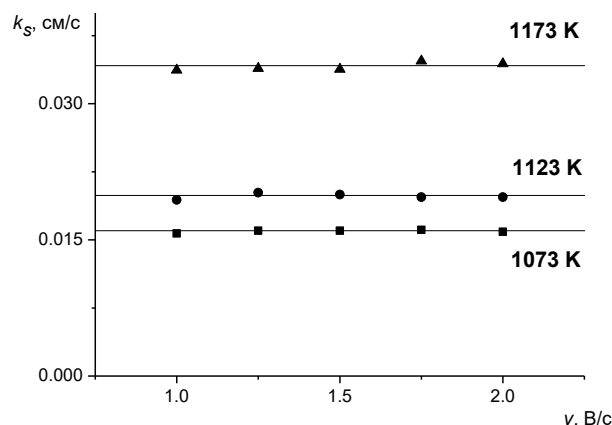


Рис. 3 Зависимость стандартных констант скорости переноса заряда от температуры при различных скоростях поляризации

Стандартные константы скорости переноса заряда были рассчитаны по методике Николсона [12], которая подробно описана в наших работах [9, 10, 13]. Полученные значения стандартных констант скорости переноса заряда для редокс-пары Ti (IV) / Ti (III) в расплаве KCl — KF (10 мас. %) — K₂TiF₆ представлены на рис. 3.

Как видно из рис. 3, стандартные константы скорости переноса заряда редокс-пары Ti (IV) / Ti (III) не зависят от скорости поляризации. Увеличение значений k_s с ростом температуры обусловлено возрастанием числа частиц с энергией, достаточной для преодоления потенциального барьера [14].

Температурная зависимость стандартных констант скорости переноса заряда в логарифмических координатах (рис. 4) описывается следующим эмпирическим уравнением:

$$\lg k_s = (2,01 \pm 0,40) - (4178 \pm 810) / T \quad (3)$$

с коэффициентом корреляции $R^2 = 0,9506$. Из этого уравнения была рассчитана энергия активации переноса заряда, равная (80 ± 15) кДж моль⁻¹.

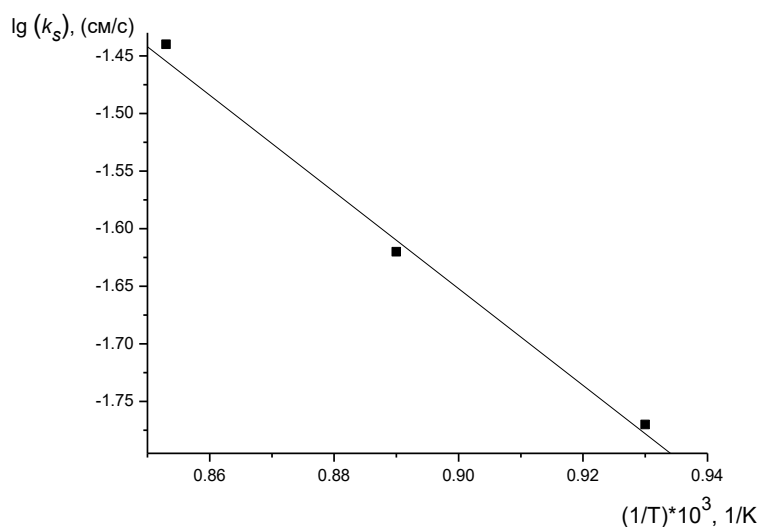


Рис. 4. Зависимость $\lg k_s$ от температуры

Исследование влияния сильнополяризующих катионов Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺ и Ba²⁺ на кинетику переноса заряда редокс-пары Ti (IV) / Ti (III) показало, что при введении добавок солей щелочноземельных металлов в исходный расплав наблюдается увеличение k_s , достигающее

максимального значения при определенном отношении $Me^{2+} / Ti(IV)$ (рис. 5), причем это отношение тем меньше, чем выше ионный потенциал катиона щелочноземельного металла. Возрастание значений k_s связано с вытеснением катионами щелочноземельных металлов катионов калия из второй координационной сферы комплексов титана, что приводит к уменьшению прочности фторидных комплексов титана. Дальнейшее уменьшение k_s происходит, по-видимому, из-за увеличения вязкости солевого расплава и, как следствие, уменьшения коэффициентов диффузии. Аналогичные зависимости получены для всех солевых систем с добавками щелочноземельных металлов

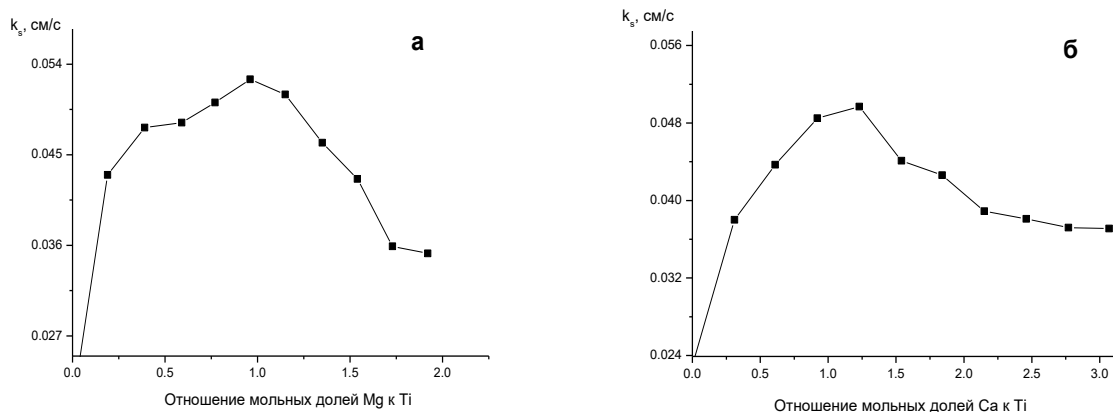


Рис. 5. Зависимость k_s от отношения мольных долей катионов щелочноземельных металлов к Ti (IV) в расплаве KCl — KF (10 мас. %) — K_2TiF_6 : а — Mg^{2+} ; б — Ca^{2+} . Скорость поляризации $1,5 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$, $T = 1073 \text{ К}$

Температурные зависимости максимальных значений стандартных констант скорости переноса заряда с добавками катионов щелочноземельных металлов описываются эмпирическими уравнениями:

$$\lg k_{s(Mg^{2+})} = -(0,19 \pm 0,09) - (1150 \pm 240) / T; \quad (4)$$

$$\lg k_{s(Ca^{2+})} = -(0,15 \pm 0,01) - (1367 \pm 280) / T; \quad (5)$$

$$\lg k_{s(Sr^{2+})} = (0,23 \pm 0,04) - (1483 \pm 300) / T; \quad (6)$$

$$\lg k_{s(Ba^{2+})} = (0,19 \pm 0,02) - (1710 \pm 350) / T. \quad (7)$$

Расчет энергий активации процесса переноса заряда в расплавах с катионами щелочноземельных металлов показал, что их значения (табл.) существенно меньше энергии активации исходной системы. Величины энергий активации для расплавов с добавками щелочноземельных металлов имеют тенденцию к уменьшению при переходе от катионов с меньшим ионным потенциалом к катионам с большим ионным потенциалом.

Энергия активации переноса заряда в расплаве KCl — KF (10 мас. %) — K_2TiF_6 при введении в расплав сильнополяризующих катионов

Катион	E_a , кДж/моль
Mg^{2+}	22 ± 4
Ca^{2+}	26 ± 5
Sr^{2+}	28 ± 5
Ba^{2+}	33 ± 7

На рисунке 6 показана зависимость максимального значения k_s от ионного потенциала катионов щелочноземельных металлов для расплавов $(NaCl - KCl)_{э\text{кв}} - NaF$ (10 мас. %) — K_2TiF_6 и KCl — KF (10 мас. %) — K_2TiF_6 . Как видно из рис. 6, константы скорости переноса заряда возрастают с увеличением ионного потенциала, для обоих расплавов зависимость носит прямолинейный характер и значения k_s редокс-пары Ti (IV) / Ti (III) в системах с добавками сильнополяризующих катионов имеют большие значения для расплава на основе эквимольной смеси NaCl — KCl [9].

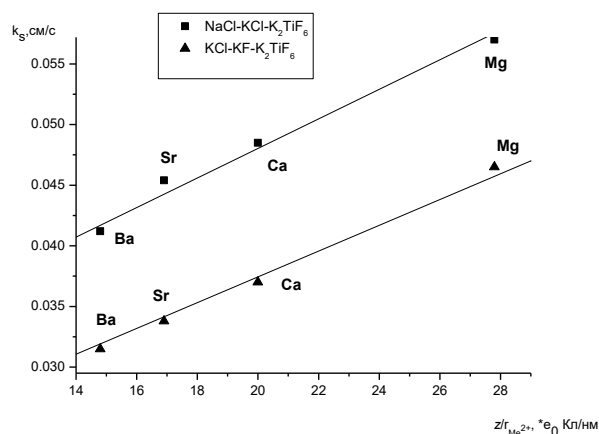


Рис. 6. Зависимость максимального значения стандартной константы скорости переноса заряда от ионного потенциала щелочноземельных металлов в расплавах $KCl - KF$ (10 мас. %) — K_2TiF_6 и $(NaCl - KCl)_{эКВ} - NaF$ (10 мас. %) — K_2TiF_6 . $T = 1073$ К

Таким образом, изучено влияние сильнополяризующих катионов Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} на кинетику переноса заряда редокс-пары $Ti(IV)/Ti(III)$ в расплаве $KCl - KF$ (10 мас. %) — K_2TiF_6 . Установлено, что величины констант скорости переноса заряда возрастают с увеличением ионного потенциала, достигая максимального значения для комплексов с внешнесферными катионами магния.

Литература

1. Polyakova L. P., Stangrit P. T., Polyakov E. G. Electrochemical study of titanium in chloride-fluoride melts // *Electrochim. Acta*. 1986. Vol. 31. P. 159–161.
2. Sequeira C. A. Chronopotentiometric study of titanium in molten $NaCl + KCl + K_2TiF_6$ // *J. Electroanal. Chem.* 1988. Vol. 239, No. 1–2. P. 203–208.
3. Полякова Л. П., Стогова Т. В. Исследование механизма взаимодействия титана с хлоридно-фторидными расплавами // *ЖПХ*. 1985. № 7. С. 1470–1473.
4. Polyakova L. P., Taxil P., Polyakov E. G. Electrochemical behaviour and codeposition of titanium and niobium in chloride–fluoride melts // *Alloys and Compd.* 2003. Vol. 359. P. 244–255.
5. Electroreduction processes involving titanium and boron species in halide melts / V. Malyshev et al. // *Revue Roumaine de Chimie*. 2009. Vol. 54, No. 1. P. 5–25.
6. Norikawa Y., Yasuda K., Nohira T. Electrochemical behavior of $Ti(III)$ ions in $KCl - KF$ eutectic melt // *The Electrochem. Soc. of Japan*. 2018. Vol. 86, No. 2. P. 99–103.
7. Norikawa Y., Yasuda K., Nohira T. Electrodeposition of titanium in a water-soluble $KCl - KF$ molten salt // *Materials Transactions*. 2017. Vol. 58, No. 3. P. 390–394.
8. Ветрова Д. А., Казакова О. С., Кузнецов С. А. Изучение электрохимического поведения редокс-пары $Ti(IV)/Ti(III)$ в расплаве $NaCl - KCl - K_2TiF_6$ для оптимизации электрорафинирования титана и синтеза сплавов на его основе // *ЖПХ*. 2014. Т. 87, № 4. С. 446–450.
9. Ветрова Д. А., Кузнецов С. А. Влияние сильнополяризующих катионов на кинетику переноса заряда редокс-пары $Ti(IV)/Ti(III)$ в хлоридно-фторидном расплаве // *Труды Кольского научного центра РАН. Апатиты*, 2015. С. 214–217.
10. Ветрова Д. А., Кузнецов С. А. Влияние катионов щелочноземельных металлов на кинетику переноса заряда редокс-пары $Ti(IV)/Ti(III)$ в хлоридно-фторидном расплаве // *Расплавы*. 2016. № 6. С. 525–535.
11. Nicholson R. S., Shain J. Theory of stationary electrode polarography // *Anal. Chem.* 1964. Vol. 36, No. 4. P. 706–723.
12. Nicholson R. S. Theory and application of cyclic voltammetry for measurement of electrode reaction kinetics // *Anal. Chem.* 1965. Vol. 37, No. 11. P. 1351–1355.
13. Ветрова Д. А., Кузнецов С. А. Электрохимия редокс-пары $Ti(IV)/Ti(III)$ в расплаве $KCl - KF$ // *Труды Кольского научного центра РАН*. 2019. № 1. С. 51–57.
14. Дамаскин Б. Б., Петрий О. А. Введение в электрохимическую кинетику. М.: Высшая школа, 1975. 416 с.

Сведения об авторах

Ветрова Дарья Аркадьевна

магистр, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия, vetrova-darja@rambler.ru

Кузнецов Сергей Александрович

доктор химических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия kuznet@chemy.kolasc.net.ru

Vetrova Daria Arkadievna

MSc, Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, Russia, vetrova-darja@rambler.ru

Kuznetsov Sergey Aleksandrovich

Dr. Sc. (Chemistry), Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, Russia, kuznet@chemy.kolasc.net.ru

DOI: 10.37614/2307-5252.2020.3.4.007

УДК 535:361:456.34:882

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ОН-ГРУПП И ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ В КРИСТАЛЛАХ НИОБАТА ЛИТИЯ

A. A. Габаин, Н. А. Теплякова, Н. В. Сидоров, М. Н. Палатников

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ «Кольский научный центр РАН», Апатиты, Россия

Аннотация

Методами спектроскопии КРС и ИК-спектроскопии поглощения исследованы особенности структуры номинально чистых и легированных монокристаллов LiNbO_3 . По ИК-спектрам поглощения в области валентных колебаний ОН-групп рассчитана концентрация ОН-групп, а также концентрация точечных дефектов. Обнаружена корреляция в поведении полос в ИК-спектрах поглощения сильно легированных кристаллов $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ с поведением линии спектра КРС, отвечающей валентным мостиковым колебаниям атомов кислорода в октаэдре вдоль полярной оси.

Ключевые слова:

монокристалл, ниобат лития, легирование, точечные дефекты, комбинационное рассеяние света, инфракрасное поглощение.

DETERMINATION OF OH-GROUPS CONCENTRATION, AND POINT DEFECTS IN LITHIUM NIOBATE CRYSTALS

A. A. Gabain, N. A. Teplyakova, N. V. Sidorov, M. N. Palatnikov

Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC "Kola Science Centre RAS", Apatity, Russia

Abstract

The analysis of structural particularities of nominally pure and doped LiNbO_3 single crystals was performed by methods of Raman light scattering and infrared absorption. The concentration of OH groups, as well as the concentration of point defects is calculated from IR absorption spectra in the region of stretching vibrations of OH groups. A correlation has been determined in behavior of IR absorption spectra bands of strongly doped $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ crystals with the behavior of the Raman spectra band that corresponds to stretching bridge vibrations of oxygen atoms in octahedra along the polar axis.

Keywords:

single crystal, lithium niobate, doping, point defects, Raman light scattering, infrared absorption.

Введение

Многие физические свойства кристалла ниобата лития могут быть улучшены путем изменения состояния дефектности его структуры. В кристаллической решетке конгруэнтного кристалла LiNbO_3 , согласно модели компенсации Li-вакансий [1], присутствует 1 мол. % точечных дефектов $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$ (избыточные катионы Nb^{5+} , расположенные в позициях катионов Li^+ идеальной структуры стехиометрического состава ($R = \text{Li}/\text{Nb} = 1$)) и 4 мол. % точечных дефектов V_{Li} . В структуре

идеального стехиометрического кристалла точечных дефектов Nb_{Li}^{4+} и, соответственно, дефектов V_{Li}^- нет. Наличие точечных дефектов Nb_{Li} , являющихся глубокими электронными ловушками, существенно влияет на фоторефрактивные свойства как номинально чистых, так и легированных кристаллов $LiNbO_3$ [1, 2]. Кроме дефектов Nb_{Li} , существуют многочисленные дефекты в виде мелких ловушек электронов [1–3]. В кристаллах $LiNbO_3$, выращенных в атмосфере воздуха, всегда присутствуют атомы водорода, связанные с атомами кислорода водородными связями. Присутствие OH-групп играет важную роль в формировании вторичной структуры и физических характеристик кристалла: оно повышает низкотемпературную проводимость, понижает эффект фоторефракции и величину коэрцитивного поля [2, 4, 5].

Оценить отношение R в кристалле $LiNbO_3$ и концентрацию имеющихся в нем точечных дефектов (Nb_{Li} и V_{Li}) можно из определения положения края фундаментального оптического поглощения [6]. Концентрация OH-групп может быть определена из ИК-спектра поглощения в области частот валентных колебаний OH-групп по методу Клавира [7]. Локализация атомов водорода в структуре кристалла возможна в нескольких позициях. Соответственно, в ИК-спектре поглощения кристалла будут проявляться несколько линий в области частот валентных колебаний OH-групп. При уменьшении числа возможных позиций атомов водорода в структуре кристалла, соответственно, уменьшается и число линий в спектре ИК-поглощения, соответствующих валентным колебаниям OH-групп. Этот факт позволяет определить стехиометрию (отношение R) кристалла $LiNbO_3$, в том числе и для окрашенных кристаллов, имеющих полосы поглощения в оптическом спектре в области края фундаментального поглощения, вследствие чего для таких кристаллов определение стехиометрии из положения края фундаментального оптического поглощения затруднено.

В настоящей работе с помощью изложенного выше подхода по ИК-спектрам поглощения в области частот валентных колебаний водородных связей исследовано влияние состава кристалла на концентрацию точечных дефектов Nb_{Li} и V_{Li} , концентрацию OH-групп и характер комплексных дефектов, связанных с OH-группами в кристаллах $LiNbO_3$, легированных цинком $LiNbO_3 : Zn$ (4,54, 4,68, 6,50 мол. % ZnO). Результаты исследований сравнивались с результатами, полученными для номинально чистых кристаллов $LiNbO_3$ стехиометрического ($LiNbO_{3стех.}$) и конгруэнтного ($LiNbO_{3конгр.}$) составов. Кристаллы, легированные цинком, при концентрациях, близких ко второму пороговому значению (7,0 мол. % ZnO), с низким эффектом фоторефракции и коэрцитивным полем перспективны как нелинейно-оптические материалы для преобразования лазерного излучения, в том числе на периодически поляризованных доменах [1, 2, 8].

Эксперимент

Кристаллы выращивались в воздушной атмосфере методом Чохральского на установке «Кристалл-2», снабженной системой автоматического весового контроля, позволяющей выращивать кристаллы с достаточно воспроизводимыми характеристиками. Номинально чистый кристалл конгруэнтного состава ($LiNbO_{3конгр.}$) был выращен из шихты конгруэнтного состава. Кристаллы $LiNbO_3 : Zn$ были получены методом прямого твёрдофазного легирования из расплава конгруэнтного состава [9]. Кристаллы $LiNbO_{3стех.}$ выращивались из расплава с ~ 58,6 мол. % Li_2O . Монодоменизация кристаллов осуществлялась методом высокотемпературного электродиффузионного отжига при охлаждении образцов со скоростью 20 град/ч в температурном интервале от ~ 1240–890 °C в условиях приложения постоянного электрического напряжения. Контроль степени монодоменности осуществлялся методом анализа частотной зависимости электрического импеданса и путем определения величины статического пьезомодуля ($d_{33ст}$) кристаллической були. Образцы для исследования вырезались из монодоменизированных кристаллов в форме прямоугольных параллелепипедов, ребра которых совпадали по направлению с кристаллофизическими осями X , Y , Z (Z — полярная ось кристалла). Грани параллелепипедов тщательно полировались.

Регистрация ИК-спектров производилась с помощью спектрометра IFS 66 v/s фирмы Bruker. Спектры КРС возбуждались линией 514,5 нм аргонового лазера Spectra Physics (модель 2018-RM) и регистрировались спектрографом T64000 производства фирмы Horiba Jobin Yvon с использованием конфокального микроскопа. Спектры регистрировались с разрешением $1,0 \text{ см}^{-1}$. Обработка спектров производилась с использованием пакета программ Horiba LabSpec 5.0 и Origin 8.1. Точность определения частот, ширин и интенсивностей линий $\pm 1,0$, $\pm 3,0 \text{ см}^{-1}$ и 5 % соответственно.

Результаты и их обсуждения

В таблице приведены значения параметров спектральных линий спектров ИК-поглощения исследованных монокристаллов LiNbO_3 в области $3420\text{--}3550\text{ см}^{-1}$, в которой проявляются валентные колебания ОН-групп. Видно, что спектры всех кристаллов заметно различаются. В ИК-спектре поглощения кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{стех.}}$ наблюдаются четыре полосы с частотами 3465, 3480, 3488 и 3498 см^{-1} (табл.). Причем ширина полос в спектре кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{стех.}}$ существенно меньше, чем в спектрах других кристаллов (табл.). Считается, что полоса с частотой $3465\text{--}3466\text{ см}^{-1}$ является характерной для стехиометрического кристалла высокой степени структурного совершенства, в структуре которого существует только одна позиция атома водорода [10, 11].

Значения частот (ν , см^{-1}), ширин (S , см^{-1}) и интенсивностей (I , отн. ед.) линий в ИК-спектрах поглощения и концентрации ОН-групп ($C(\text{OH}^-)/\text{см}^{-3}$) и точечных дефектов $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$ и V_{Li}^- в кристаллах LiNbO_3 разного состава

Кристалл	Параметры линий ИК-спектра поглощения			$C(\text{Nb}_{\text{Li}})$, мол. %	$C(\text{V}_{\text{Li}}^-)$, мол. %	C_{OH^-} , см^{-3}
	ν	I	S			
$\text{LiNbO}_{3\text{стех.}}$	3465	0,25	6,44	0	0	$4,03 \cdot 10^{16}$
	3480	0,17	7,77	0	0	$4,03 \cdot 10^{16}$
	3488	0,06	10,19	0	0	$4,03 \cdot 10^{16}$
	3498	0,01	9,37	0	0	$4,03 \cdot 10^{16}$
$\text{LiNbO}_{3\text{конгр.}}$	3467	0,04	10,22	0,91	3,63	$8,15 \cdot 10^{16}$
	3483	0,18	23,08	0,91	3,63	$8,15 \cdot 10^{16}$
	3486	0,34	27,85	0,91	3,63	$8,15 \cdot 10^{16}$
	3490	0,06	12,51	0,91	3,63	$8,15 \cdot 10^{16}$
$\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ (4,54)	3469	0,19	17,40	0	2,50	$6,11 \cdot 10^{16}$
	3483	0,30	16,66	0	2,50	$6,11 \cdot 10^{16}$
	3492	0,18	16,48	0	2,50	$6,11 \cdot 10^{16}$
$\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ (4,68)	3469	0,07	17,35	0	1,25	$3,34 \cdot 10^{16}$
	3483	0,12	14,97	0	1,25	$3,34 \cdot 10^{16}$
	3489	0,08	16,95	0	1,25	$3,34 \cdot 10^{16}$
	3500	0,06	15,45	0	1,25	$3,34 \cdot 10^{16}$
	3527	0,08	9,03	0	1,25	$3,34 \cdot 10^{16}$
$\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ (6,50)	3469	0,07	16,87	0	1,50	$4,00 \cdot 10^{16}$
	3483	0,21	17,33	0	1,50	$4,00 \cdot 10^{16}$
	3491	0,07	12,99	0	1,50	$4,00 \cdot 10^{16}$
	3502	0,02	12,33	0	1,50	$4,00 \cdot 10^{16}$
	3520	0,04	12,73	0	1,50	$4,00 \cdot 10^{16}$

В работах [10, 11] показано, что с приближением структуры кристалла LiNbO_3 к высокосовершенной структуре стехиометрического состава, для которой $R = \text{Li}/\text{Nb} = 1$ и отсутствуют точечные дефекты в виде рядом стоящих одноименных катионов, происходит уменьшение ширины линии с частотой 3466 см^{-1} при одновременном уменьшении интенсивностей и ширин полос с частотами 3480 и 3488 см^{-1} . В ИК-спектре поглощения идеального стехиометрического кристалла вообще не должно наблюдаться полос поглощения, связанных с ОН-группами [12]. В ИК-спектре реального высокоупорядоченного стехиометрического кристалла, полученного по технологии НТТSSG (high temperature top speed solution growth) из расплава конгруэнтного состава с использованием флюса K_2O , наблюдается только одна узкая полоса ($S = 3\text{ см}^{-1}$) с частотой 3466 см^{-1} [10, 11].

Из таблицы видно, что ИК-спектры кристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{конгр.}}$, а также легированных цинком кристаллов LiNbO_3 значительно отличаются от ИК-спектра кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{стех.}}$. ИК-спектры кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{конгр.}}$ и кристаллов $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ (4,54 мол. % ZnO) в области первой пороговой концентрации легирующего элемента ($\sim 4,0$ мол. % ZnO [1, 3, 13]) представляют собой размытую полосу поглощения, состоящую из нескольких компонентов одинаковой поляризации с частотами 3467, 3483, 3486 см^{-1} и слабой полосы с частотой $\sim 3490\text{ см}^{-1}$. Полосу с частотой $3480\text{--}3485\text{ см}^{-1}$ считают характерной для конгруэнтного кристалла и относят к валентным колебаниям комплекса

V_{Li} — OH [14]. Так как в идеальной структуре кристалла $LiNbO_3$ стехиометрического состава нет дефектов Nb_{Li} , то нет и дефектов V_{Li} . Это значит, что в ИК-спектре не должно быть полосы с частотой 3480–3485 cm^{-1} , что действительно подтверждается экспериментально [10, 11].

В структуре конгруэнтного кристалла присутствует ~ 1 мол. % дефектов Nb_{Li} и ~ 4 мол. % дефектов V_{Li} [1]. При легировании конгруэнтного кристалла катионами Zn будет происходить вытеснение из структуры дефектов Nb_{Li} , при этом, вследствие сохранения зарядовой нейтральности катионной подрешетки в целом, будет изменяться количество дефектов V_{Li} [1, 2]. Эти изменения структуры можно проследить по ИК-спектрам поглощения. В структуре конгруэнтного кристалла присутствуют дефекты Nb_{Li} и V_{Li} [1], и в ИК-спектре в области 3480–3486 cm^{-1} наблюдается две полосы поглощения (табл.). В спектре кристалла $LiNbO_3 : Zn$ (4,54 мол. % ZnO) в области 3480–3486 cm^{-1} уверенно наблюдается только одна асимметричная полоса поглощения (табл.). По результатам полнопрофильного рентгеноструктурного анализа, в структуре кристалла $LiNbO_3 : Zn$ (4,54 мол. % ZnO) нет дефектов Nb_{Li} , но при дальнейшем увеличении концентрации Zn дефекты Nb_{Li} вновь появляются [15] и в ИК-спектре присутствует уже несколько полос поглощения (табл.).

При увеличении содержания цинка в области 3465–3489 cm^{-1} в спектре в высокочастотной области появляются дополнительные полосы поглощения с частотой 3520–3527 cm^{-1} (табл.). При вхождении цинка в структуру кристалла одновременно идут два процесса: вытеснение им дефектов Nb_{Li} и замещение атомов Li и Nb. Причем процесс замещения носит плавный характер [1]. Необходимо отметить, что полосы поглощения в высокочастотной области (3520–3535 cm^{-1}) относятся к колебаниям комплексов $Me_{Nb} — OH_{Li}$ (Me — легирующий катион), при этом в работе [10] показано, что величина смещения ИК-спектра в высокочастотную область зависит от валентности легирующего металла: чем меньше валентность, тем слабее водородная связь, тем больше частота соответствующего OH-колебания.

Согласно модели компенсации Li-вакансий [1], концентрацию точечных дефектов Nb_{Li}^{4+} и V_{Li}^- в кристаллической решетке номинально чистых кристаллов $LiNbO_3$ можно рассчитать по формулам, предложенным в работе [6]. Из спектра ИК-поглощения можно рассчитать концентрацию OH-групп по методу Клавира [7]. Результаты расчета представлены в таблице.

Из таблицы видно, что в легированных кристаллах при концентрации легирующего элемента вблизи второго концентрационного порога (кристаллы $LiNbO_3 : Zn$ (4,68 и 6,50 мол. % ZnO)) количество OH-групп минимальное. Оно меньше, чем количество OH-групп в кристалле $LiNbO_{3стех.}$. Уменьшение количества связанных OH-групп, вероятно, приводит к увеличению количества свободных протонов в сильнолегированных кристаллах $LiNbO_3 : Zn$, что может обуславливать более высокие электропроводность и скорость термической фиксации голограмм в них по сравнению с конгруэнтным кристаллом [1, 2], а также снижение эффекта фоторефракции.

Образование водородной связи приводит не только к кардинальному изменению волновых функций внешних электронных орбиталей иона кислорода и параметров его электронной поляризуемости, но и к сильному искажению всего октаэдра NbO_6 [16]. Такие изменения структуры кристаллов можно исследовать по спектрам КРС в области 850–900 cm^{-1} , отвечающей валентным мостиковым колебаниям атомов кислорода B–O–B (B — Nb или легирующий металл) в октаэдре NbO_6 вдоль полярной оси [1]. В работе [1] при исследовании спектров КРС кристаллов $LiNbO_3$ разного состава было показано, что в спектрах номинально чистых и легированных небольшим количеством примесей (в частности, 0,23 мол. % ZnO) кристаллов в области 850–900 cm^{-1} наблюдается только одна линия, ширина которой зависит от величины Li/Nb. При увеличении содержания в структуре кристаллов легирующего элемента (2,27–5,84 мол. % ZnO [1, 15]) в области 850–900 cm^{-1} наблюдается две линии с частотами 873 и ~ 900 cm^{-1} . То есть характер мостиковой связи B–O–B определяется не только жесткостью ее мостиков B–O, но и положением катионов B (B — Nb или легирующий металл) в октаэдрах. Двухмодовое поведение линии в области 850–900 cm^{-1} обусловлено тем, что катионы Nb или легирующего металла в разных октаэдрах расположены в разных позициях, концентрация их достаточно велика, и они слабо взаимодействуют между собой [1]. Изменения в спектрах КРС в области валентных мостиковых колебаний сильно легированных кристаллов $LiNbO_3$ коррелирует с изменениями, наблюдающимися в ИК-спектрах (табл.). Это подтверждает результаты теоретической работы [16] и экспериментальных исследований [10, 11], в которых показано, что атомы водорода в структуре кристалла $LiNbO_3$ образуют водородные связи с одним из ионов кислорода октаэдра NbO_6 , расположенным на полярной оси.

Заключение

Таким образом, по ИК-спектрам поглощения в области валентных колебаний ОН-групп рассчитана концентрация ОН-групп, а также концентрация точечных дефектов Nb_{Li}^{4+} и V_{Li}^{-} в кристаллической решетке номинально чистых кристаллов $LiNbO_3$ стехиометрического и конгруэнтного составов, а также кристаллов, легированных цинком, при концентрациях, близких к пороговым значениям. Расчет количества ОН-групп показал минимальное содержание атомов водорода в легированных кристаллах $LiNbO_3 : Zn$ при концентрации легирующего элемента вблизи второго концентрационного порога (7,0 мол. % ZnO). При этом в сильно легированных кристаллах $LiNbO_3 : Zn$ свободных протонов (вносящих вклад в проводимость) больше, чем в слаболегированных и номинально чистых кристаллах, что может обуславливать более высокие электропроводность, скорость термической фиксации голограмм и снижение эффекта фоторефракции. Наблюдается корреляция в поведении параметров полос в ИК-спектрах поглощения сильнолегированных кристаллов $LiNbO_3 : Zn$ и в поведении линии спектра КРС, отвечающей валентным мостиковым колебаниям атомов кислорода в октаэдре NbO_6 вдоль полярной оси.

Литература

1. Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны / Н. В. Сидоров и др. М.: Наука, 2003. 255 с.
2. Volk T., Wohlecke M. Lithium Niobate. Defects, Photorefractive and Ferroelectric Switching. Berlin: Springer, 2008. 250 p.
3. Фундаментальные аспекты технологии сильно легированных кристаллов ниобата лития / М. Н. Палатников и др. Апатиты: КИЦ РАН, 2017. 241 с.
4. Hydrogen in lithium niobate / J. M. Cabrera et al. // *Advances in Physics*. 1996. Vol. 45, No. 5. P. 349–392.
5. Infrared absorption study of the OH vibrational band in $LiNbO_3$ crystals / L. Kovacs, et al. // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 1991. Vol. 53, No. 6. P. 797–803.
6. Исследование состава кристаллов ниобата лития методами оптической спектроскопии / М. И. Саллум и др. // *Известия РАН. Серия химическая*. 2009. Т. 58, № 11. С. 2162–2166.
7. Klauer S., Wöhlecke M., Kapphan S. Influence of the H–D isotopic substitution on the protonic conductivity in $LiNbO_3$ crystal // *Physical Review B*. 1992. Vol. 45. P. 2786–2799.
8. Shur, V. Ya., Akhmatkhanov A. R., Baturin I. S. Micro- and nano-domain engineering in lithium niobate // *Applied Physics Reviews*. 2015. Vol. 2, No. 4. P. 040604(1–22).
9. The search of homogeneity of $LiNbO_3$ crystals grown of charge with different genesis / M. N. Palatnikov et al. // *Journal of Crystal Growth*. 2014. Vol. 386. P. 113–118.
10. Growth, defect structure, and THz application of stoichiometric lithium niobate / K. Lengyel et al. // *Applied Physics Reviews*. 2015. Vol. 2. P. 040601–040628.
11. Growth of stoichiometric $LiNbO_3$ single crystals by top seeded solution growth method / K. Polgar et al. // *Journal of Crystal Growth*. 1997. Vol. 177, No. 3–4. P. 211–216.
12. Gröne A., Kapphan S. Sharp, temperature dependent OH/OD IR-absorption bands in nearly stoichiometric (VTE) $LiNbO_3$ // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 1995. Vol. 56, No. 5. P. 687–701.
13. Research of Concentration Conditions for Growth of Strongly Doped $LiNbO_3 : Zn$ Single Crystals / M. N. Palatnikov et al. // *Advanced Materials — Manufacturing, Physics, Mechanics and Applications*; Ivan A. Parinov, Shun-Hsyung, Vitaly Yu. Topolov (Eds.). Heidelberg; New York; Dordrecht; London: Springer, 2016. Vol. 175. P. 87–99.
14. Comparative study of defect structures in lithium niobate with different compositions / N. Iyi et al. // *Journal of Solid State Chemistry*. 1992. Vol. 101. P. 340–352.
15. Особенности структуры и оптические свойства кристаллов $LiNbO_3 : ZnO$ (3,43 ÷ 5,84 мол. %) / Н. В. Сидоров и др. // *Неорганические материалы*. 2017. Т. 53, № 5. С. 491–497.
16. Евдокимов С. В., Яценко А. В. Исследование локализации ионов H^+ в стехиометрическом $LiNbO_3$ // *Кристаллография*. 2003. Т. 48, № 4. С. 594–598.

Сведения об авторах

Габаин Алексей Анатольевич

инженер, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КИЦ РАН, г. Апатиты, Россия, fleischermed@gmail.com

Теплякова Наталья Александровна

кандидат физико-математических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия, n.tepliakova@ksc.ru

Сидоров Николай Васильевич

доктор физико-математических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия, n.sidorov@ksc.ru

Палатников Михаил Николаевич

доктор технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия, m.palatnikov@ksc.ru

Gabain Alexey Anatolyevich

Engineer, Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, Russia, fleischermed@gmail.com

Tepliakova Natalya Alexandrovna

PhD (Physics & Mathematics), Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, Russia, n.tepliakova@ksc.ru

Sidorov Nikolai Vasilyevich

Dr. Sc. (Physics & Mathematics), Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, Russia, n.sidorov@ksc.ru

Palatnikov Mikhail Nikolayevich

Dr. Sc. (Engineering), Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, Russia, m.palatnikov@ksc.ru

DOI: 10.37614/2307-5252.2020.3.4.008

УДК 535:361:456.34:882

ФОТОИНДУЦИРОВАННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА И ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПОЛЯ В КРИСТАЛЛАХ НИОБАТА ЛИТИЯ, ЛЕГИРОВАННЫХ ЦИНКОМ

А. А. Габаин, Н. А. Теплякова, Н. В. Сидоров, М. Н. Палатников

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ «Кольский научный центр РАН», Апатиты, Россия

Аннотация

Методом фотоиндуцированного рассеяния света исследованы номинально чистые и легированные цинком в широком диапазоне концентраций кристаллы ниобата лития. По параметрам фотоиндуцированного рассеянного света определены значения напряженностей фотовольтаического и диффузионного полей в кристаллах ниобата лития разного состава. Установлено, что значения напряженностей фотоэлектрических полей зависят от состояния дефектной структуры кристаллов.

Ключевые слова:

монокристалл, ниобат лития, легирование, фотоиндуцированное рассеяние света, фотовольтаическое и диффузионное поля.

PHOTOINDUCED LIGHT SCATTERING AND PHOTOELECTRIC FIELDS IN ZINC DOPED LITHIUM NIOBATE CRYSTALS

A. A. Gabain, N. A. Tepliakova, N. V. Sidorov, M. N. Palatnikov

Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC "Kola Science Centre RAS", Apatity, Russia

Abstract

Nominally pure and doped with zinc in a wide concentration range lithium niobate crystals were studied using photoinduced light scattering. Using the parameters of photo-induced scattered light, we determined the values of the photovoltaic and diffusion field intensities in lithium niobate crystals of different compositions. It was found that the values of the photoelectric field strengths depend on the state of the defect structure of the crystals.

Keywords:

single crystal, lithium niobate, doping, photoinduced light scattering, photovoltaic and diffusion fields.

Введение

Сегнетоэлектрический фоторефрактивный кристалл LiNbO_3 характеризуется высоким значением спонтанной поляризации, наличием множества собственных и примесных ловушек электронов различного характера, большими значениями напряженности фотоиндуцированных электрических полей, оказывающих значительное влияние на особенности прохождения лазерного излучения через кристалл [1–4]. Преимущественным механизмом фоторефракции в кристалле LiNbO_3 является фотовольтаический механизм, т. е. значение фотовольтаического поля (E_{pv}) значительно больше значения диффузионного поля (E_D) [2].

Регулирование величины эффекта фоторефракции обычно осуществляется путем легирования кристалла LiNbO_3 катионами различных металлов, способными встраиваться в кислородные октаэдры структуры [2, 3], или путем легирования шихты неметаллическими катионами, не способными встраиваться в кристаллическую структуру, но существенно изменяющими физические характеристики расплава и, соответственно, физические характеристики кристалла [5]. При этом «нефоторефрактивные» металлические катионы (Zn, Mg, Er и др.), в отличие от многозарядных «фоторефрактивных» катионов (Cu, Fe и др.), усиливающих эффект фоторефракции, не изменяют свое зарядовое состояние в кристалле (не являются донорами электронов) под действием лазерного излучения. Следствием фоторефрактивного эффекта является релеевское фотоиндуцированное рассеяние света (ФИРС), происходящее на статических и динамических (флуктуирующих) дефектах с измененным показателем преломления, наведенных лазерным излучением [4, 6, 7]. При этом значение электрооптического эффекта определяет значение угла θ раскрытия индикатрисы ФИРС в кристалле [6, 7]. В работе [4] принципиально показано, что анализ углового распределения интенсивности фотоиндуцированного рассеяния света позволяет экспериментально оценивать фотовольтаическое и диффузионное поля в кристалле LiNbO_3 .

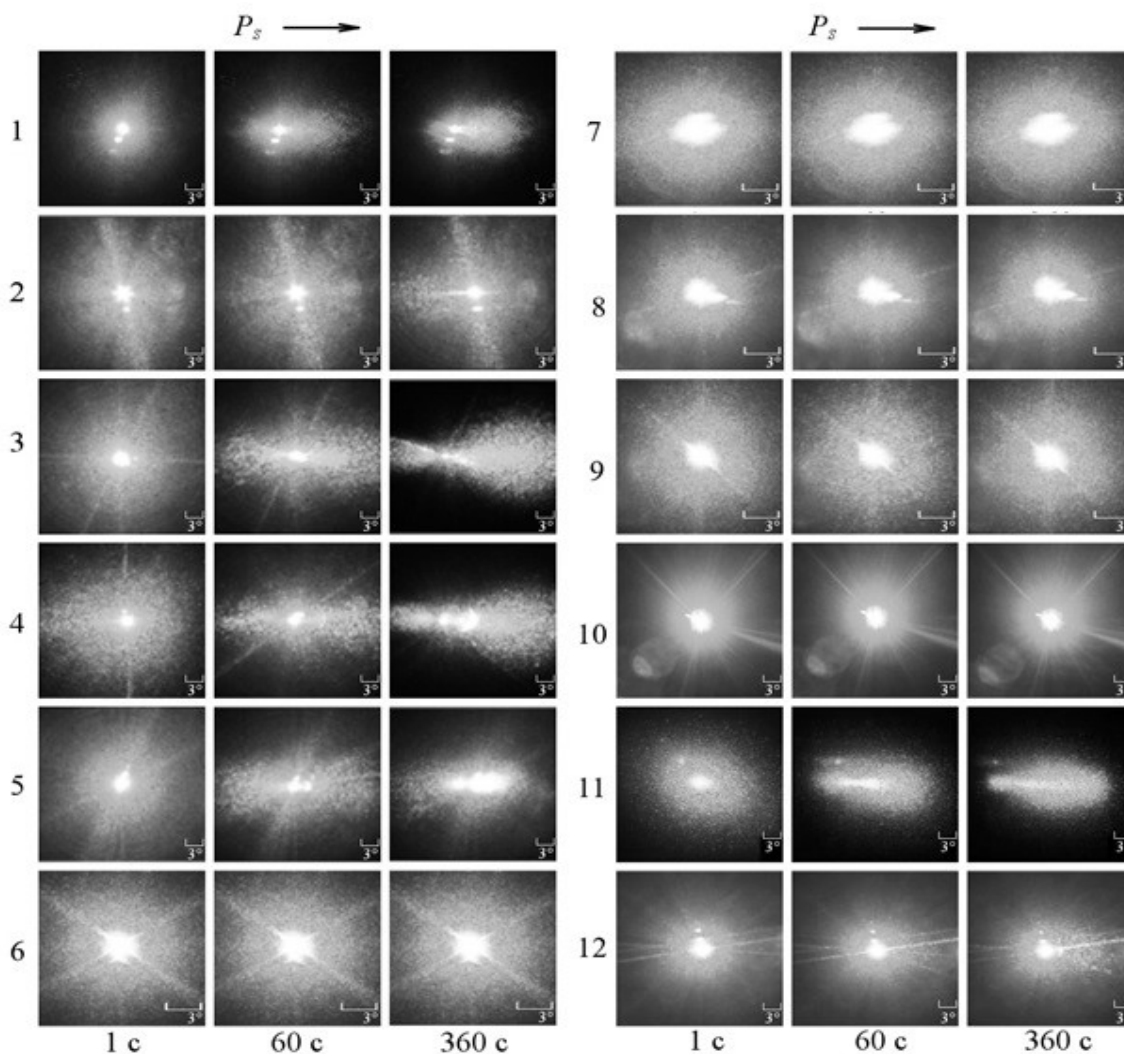
В данной работе исследовано изменение интенсивности спекл-структуры индикатрисы ФИРС в зависимости от состава кристалла и концентрации легирующего элемента в номинально чистых стехиометрическом ($\text{LiNbO}_{3\text{стех.}}$ (6 мас. % K_2O)) и конгруэнтном ($\text{LiNbO}_{3\text{конгр.}}$) кристаллах ниобата лития, в конгруэнтных кристаллах LiNbO_3 , легированных цинком.

Эксперимент

Кристаллы выращивались в воздушной атмосфере методом Чохральского на установке «Кристалл-2», снабженной системой автоматического весового контроля, позволяющей выращивать кристаллы с достаточно воспроизводимыми характеристиками. Номинально чистый кристалл конгруэнтного состава ($\text{LiNbO}_{3\text{конгр.}}$) был выращен из шихты конгруэнтного состава. Кристаллы $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ были получены методом прямого твёрдофазного легирования из расплава конгруэнтного состава [8]. Кристаллы $\text{LiNbO}_{3\text{стех.}}$ (6 мас. % K_2O) выращивались из конгруэнтного расплава с флюсом 6 мас. % K_2O . Монодоменизация кристаллов осуществлялась методом высокотемпературного электродиффузионного отжига при охлаждении образцов со скоростью 20 град/ч в температурном интервале от $\sim 1240\text{--}890$ °C в условиях приложения постоянного электрического напряжения. Контроль степени монодоменичности осуществлялся методом анализа частотной зависимости электрического импеданса и путем определения величины статического пьезомодуля ($d_{33\text{ст}}$) кристаллической були. Образцы для исследования вырезались из монодоменизированных кристаллов в форме прямоугольных параллелепипедов, ребра которых совпадали по направлению с кристаллофизическими осями X , Y , Z (Z — полярная ось кристалла). Грани параллелепипедов тщательно полировались.

Регистрация ФИРС осуществлялась с помощью установки, подробно описанной в работах [9–11]. Для возбуждения ФИРС использовалась линия генерации аргонового лазера фирмы Spectra Physics (модель 2018-RM): 514,5 нм ($P = 282$ мВт), 532,0 нм ($P = 160$ мВт). Диаметр лазерного пучка составлял 1,8 мм. Во всех случаях геометрия эксперимента была такой, чтобы регистрировалось ФИРС ee -типа [9–11], т. е. падающее на кристалл возбуждающее лазерное излучение и рассеянное излучение имеют одну и ту же поляризацию, при этом вектор \mathbf{E} ориентирован параллельно полярной оси кристалла (ось Z). При таком взаимном расположении оси Z кристалла и вектора \mathbf{E} возбуждающего излучения сечение ФИРС в кристалле ниобата лития является наиболее интенсивным [9–11] и представляет собой асимметричную «восьмерку» или эллипс, вытянутые вдоль полярной оси кристалла (рис.). Данная геометрия рассеяния позволяет более точно определять фотоэлектрические поля по сравнению с другими геометриями рассеяния, ранее используемыми в работах [9–11]. В начальный момент фотодиод устанавливался в центральной области картины

ФИРС, в точке падения возбуждающего лазерного луча. При этом отрицательный и положительный углы θ соответствуют отрицательному и положительному направлениям полярной оси кристалла. Все исследуемые образцы перед измерением ФИРС для заданного угла рассеяния θ предварительно облучались лазерным излучением в течение 60 мин для того, чтобы достичь стационарного состояния спекл-структуры индикатрисы ФИРС, когда минимальна перекачка энергии из лазерного луча в ФИРС и обратно. После построения зависимости интенсивности от угла рассеяния определялась интегральная интенсивность ФИРС методом трапеций.



Картинки ФИРС кристаллов ниобата лития разного состава:

1 — $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn} (0,018)$; 2 — $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn} (0,03)$; 3 — $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn} (0,52)$; 4 — $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn} (0,615)$; 5 — $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn} (0,88)$; 6 — $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn} (1,98)$; 7 — $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn} (2,01)$; 8 — $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn} (2,02)$; 9 — $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn} (2,12)$; 10 — $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn} (2,93 \text{ мас. \%})$; 11 — $\text{LiNbO}_{3\text{стех.}}$ (6 мас. % K_2O); 12 — $\text{LiNbO}_{3\text{конгр.}}$

Расчет величины напряжённости фотовольтаического и диффузионного полей в кристаллах осуществлялся в программе Mathcad 15.0 с использованием подхода, предложенного в работе [4]. При этом значения напряжённостей фотовольтаического и диффузионного полей рассчитывались по формулам, полученным и приведенным в работе [4]. Показатели преломления необыкновенного и обыкновенного лучей определялись из эмпирических уравнений, приведенных в справочнике [12].

Результаты и их обсуждения

На рисунке приведены типичные временные зависимости картин спекл-структур ФИРС исследованных кристаллов, полученные с использованием линии возбуждения 532,0 нм ($P = 160 \text{ мВт}$). Из рисунка видно, что динамика изменения картины ФИРС во времени зависит от концентрации Zn^{2+} . При этом для кристаллов $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn} (0,03)$, $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn} (1,98)$, $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn} (2,01)$,

$\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ (2,02), $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ (2,12), $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ (2,93 мас. %) и $\text{LiNbO}_{3\text{конг.}}$ фоторефрактивный отклик отсутствует, индикатриса ФИРС не раскрывается, а наблюдается только круговое рассеяние на статических структурных дефектах кристаллической решётки. Угол рассеяния составляет не более 9° . Картина рассеяния сохраняет форму, близкую к кругу, на протяжении всего эксперимента. Такое временное поведение картин ФИРС свидетельствует о низком значении эффекта фоторефракции в данных кристаллах. При этом гораздо больший размер центрального слоя (сечения лазерного луча), наблюдающийся для $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ (1,98) и $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ (2,01 мас. %), указывает на большую рассеивающую способность кристаллов, что свидетельствует об их более высокой дефектности (рис. 6 и 7).

Для кристаллов $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ (0,018), $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ (0,52), $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ (0,615), $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ (0,88 мас. %) и $\text{LiNbO}_{3\text{стех.}}$ (6 мас. % K_2O) наблюдается спекл-структура картины ФИРС, существенно изменяющаяся с течением времени (рис., 1, 3–5, 11). При этом индикатриса ФИРС из округлой формы (первые секунды возбуждения ФИРС) со временем трансформируется сначала в эллипсообразную форму, а затем приобретает вид асимметричной восьмерки, вытянутой вдоль полярной оси (рис.). Причем больший «лепесток» восьмерки со временем развивается по направлению полярной оси. Для этих кристаллов со временем характерно также постепенное «перетекание» интенсивности разных слоев картины ФИРС в направлении полярной оси кристалла. Необходимо отметить и то, что для кристаллов $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ (0,52) и $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ (0,615 мас. %) наблюдается явно выраженное деление центрального пятна на две половины (рис. 3, 4), что обусловлено двулучепреломлением.

Индикатриса ФИРС в кристаллах $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ (0,018), $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ (0,52), $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ (0,615), $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ (0,88 мас. %) и $\text{LiNbO}_{3\text{стех.}}$ (6 мас. % K_2O) раскрывается в первые 30 с облучения (рис.).

Согласно данным работ [2, 13, 14], при концентрации Zn^{2+} в 2,35 мол. % в кристалле LiNbO_3 практически нет дефектов Nb_{Li} . Таким образом можно объяснить значительное уменьшение эффекта фоторефракции в кристалле $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ (2,02 мас. %). Однако в кристалле $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ (0,03 мас. %), где концентрация дефектов Nb_{Li} велика, снижение фоторефрактивного эффекта (рис. 2) обусловлено другими причинами.

Этому может быть дано следующее объяснение. Согласно данным [2, 14, 15], при малых концентрациях катионы Zn^{2+} вытесняют не только дефекты Nb_{Li} и V_{Li} , но и одновременно катионы Li^+ , находящиеся в собственных положениях, а также заполняют вакантные октаэдры. При этом при замещении дефекта Nb_{Li} три литиевые вакансии исчезают, а при замещении дефекта V_{Li} (катиона Li^+ , находящегося в вакантном октаэдре идеальной структуры) или катиона Li^+ в собственном положении, наоборот, одна вакансия появляется. Таким образом, малые количества катионов Zn^{2+} , вытесняя дефекты Nb_{Li} и V_{Li} , упорядочивают чередование основных, примесных катионов и вакансий вдоль полярной оси и уменьшают, кроме того, дефектность кристалла по отношению к вакансиям Li^+ . Поскольку электроны в структуре локализуются на дефектах, то такое уменьшение дефектности катионной подрешетки кристалла неизбежно уменьшит эффект фоторефракции.

Кроме того, согласно данным работы [16], между упорядочением структурных единиц катионной подрешетки и состоянием электронной подсистемы кристалла LiNbO_3 наблюдается прямая существенная связь. При определенных малых концентрациях некоторые «нефоторефрактивные» катионы в LiNbO_3 могут образовывать большое количество мелких ловушек электронов вблизи дна зоны проводимости («уровней прилипания») [17].

Таким образом, экспериментальные данные указывают на то, что для кристалла $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ (0,03 мас. %) могут иметь место два конкурирующих процесса. С одной стороны, при значительном количестве глубоких уровней захвата электронов в запрещенной зоне (дефектов Nb_{Li}) образуются некомпенсированные внутренние электрические поля, влияющие на показатель преломления и усиливающие фоторефрактивные свойства кристалла. С другой стороны, при увеличении упорядочения структурных единиц катионной подрешетки в кристалле должно существенно возрастать количество мелких электронных ловушек («уровней прилипания») и, соответственно, сильно повышаться вероятность излучательной рекомбинации фотовозбужденных носителей без их захвата имеющимися глубокими ловушками. Этим можно объяснить существенное ослабление эффекта фоторефракции в кристалле $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ (0,03 мас. %) даже при наличии значительного количества глубоких уровней захвата — дефектов Nb_{Li} .

В таблице приведены значения напряжённостей фотовольтаического и диффузионного полей в исследованных кристаллах, рассчитанные по формулам, полученным и приведенным в [4].

Напряжённости фотовольтаического и диффузионного полей
в кристаллах ниобата лития разного состава при 514,5 нм

Кристалл	E_{PV} , кВ/см	E_D , кВ/см
LiNbO ₃ : Zn (0,018 мас. %)	4,820	1,256
LiNbO ₃ : Zn (0,03 мас. %)	6,075	0,650
LiNbO ₃ : Zn (0,52 мас. %)	4,730	2,313
LiNbO ₃ : Zn (0,615 мас. %)	8,203	1,159
LiNbO ₃ : Zn (0,88 мас. %)	4,783	1,384
LiNbO ₃ : Zn (1,98 мас. %)	6,551	0,491
LiNbO ₃ : Zn (2,01 мас. %)	6,551	0,491
LiNbO ₃ : Zn (2,02 мас. %)	6,823	0,220
LiNbO ₃ : Zn (2,12 мас. %)	6,551	0,491
LiNbO ₃ : Zn (2,93 мас. %)	7,721	0,480
LiNbO ₃ стех. (6 мас. % K ₂ O)	6,855	2,508
LiNbO ₃ конг.	6,232	0,810

Из таблицы и рисунка видно, что наличие ФИРС и величина угла раскрытия ФИРС в кристалле LiNbO₃ определяются не только величиной наведенного двулучепреломления, но и величиной диффузионного поля, при этом величина диффузионного поля выше в кристаллах, характеризующихся повышенной концентрацией мелких ловушек электронов.

Заключение

Исследовано рэлеевское фототоиндуцированное рассеяние света в номинально чистых стехиометрическом и конгруэнтном кристаллах LiNbO₃, в конгруэнтных кристаллах LiNbO₃, легированных Zn, в зависимости от концентрации легирующего элемента. По характеристикам ФИРС выполнена количественная оценка напряженностей фотовольтаического и диффузионного полей. Исследованные в данной работе кристаллы отличаются концентрацией легирующей примеси, количеством и типом дефектов с локализованными электронами в виде глубоких и мелких электронных ловушек, степенью деформации («возмущением») легирующей добавкой кислородных октаэдров O₆ и особенностями упорядочения структурных единиц катионной подрешетки вдоль полярной оси, а следовательно, зонной структурой и электрооптическими свойствами. Показано, что наличие ФИРС и величина угла раскрытия ФИРС в кристалле LiNbO₃ определяются не только величиной наведенного двулучепреломления, но и величиной диффузионного поля, при этом величина диффузионного поля выше в кристаллах, характеризующихся повышенной концентрацией мелких ловушек электронов. На основе регистрации характеристик индикатрисы фотоиндуцированного рассеяния света может быть создана новая эффективная методика измерения основных параметров фоторефрактивных сред. Метод оценки фотоэлектрических полей является одним из таких новых методов и может быть использован для более точной характеристики фоторефрактивного эффекта. Подобные исследования представляют значительный интерес для развития теории взаимодействия лазерного излучения с фоторефрактивным кристаллом ниобата лития, методов контроля фоторефрактивного эффекта, структурной и оптической однородности кристаллов.

Литература

1. Кузьминов Ю. С. Электрооптический и нелинейнооптический кристалл ниобата лития. М.: Наука, 1987. 264 с.
2. Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны / Н. В. Сидоров и др. М.: Наука, 2003. 255 с.
3. Volk T., Wohlecke M. Lithium Niobate. Defects, Photorefraction and Ferroelectric Switching. Berlin: Springer, 2008. 250 p.
4. Goulikov M., Imlau M., Woike Th. Photorefractive parameters of lithium niobate crystals from photoinduced light scattering // Physical Review B. 2008. Vol. 77. P. 235110-1–235110-7.
5. Обуховский В. В. Процессы фоторефрактивного рассеяния света в кристаллах: автореф. дис. ... д-ра физ.-мат. наук. Киев, 1989. 24 с.

6. Максименко В. А., Сюй А. В., Карпец Ю. М. Фотоиндуцированные процессы в кристаллах ниобата лития. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2008. 96 с.
7. Structure disorder and photorefractive properties of $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ and $\text{LiNbO}_3 : \text{B}$ crystals / N. V. Sidorov et al. // *Advanced Materials — Techniques, Physics, Mechanics and Applications, Series “Springer Proceedings in Physics”* / Ivan A. Parinov, Shun-Hsyung Chang, Muaffaq A. Jani (Eds.). Heidelberg; New York; Dordrecht; London: Springer, 2017. Vol. 193. P. 191–203.
8. Фундаментальные аспекты технологии сильно легированных кристаллов ниобата лития / М. Н. Палатников и др. Апатиты: КНЦ РАН, 2017. 241 с.
9. Фотоэлектрические поля в кристаллах ниобата лития / А. В. Сюй и др. // *Оптический журнал*. 2015. Т. 82, № 5. С. 71–75.
10. Syuy A. V., Gaponov A. Y., Efremenko V. G. Determination of Photoelectric Fields in a Lithium Niobate Crystal by Parameters of Indicatrix of Photoinduced Scattered Radiation // *Optik*. 2013. Vol. 124, No. 21. P. 5259–5261.
11. Фотоэлектрические поля и запрещенная зона в легированных кристаллах ниобата лития / Н. В. Сидоров и др. // *Неорганические материалы*. 2018. Т. 54, № 6. С. 611–615.
12. Гурзаян Г. Г., Дмитриев В. Г., Никогосян Д. Н. Нелинейно-оптические кристаллы. Свойства и применение в квантовой электронике. М.: Радио и связь, 1991. 160 с.
13. Пикуль О. Ю., Сидоров Н. В. Лазерная коноскопия кристаллов. Апатиты: КНЦ РАН, 2014. 161 с.
14. Черная Т. С., Максимов Б. А., Волк Т. Р. Атомы Zn в ниобате лития и механизмы их вхождения в кристалл // *Письма в ЖЭТФ*. 2001. Т. 73, № 2. С. 110–113.
15. Особенности структуры и оптические свойства кристаллов $\text{LiNbO}_3 : \text{ZnO}$ (3,43÷5,84 мол. %) / Н. В. Сидоров и др. // *Неорганические материалы*. 2017. Т. 53, № 5. С. 491–497.
16. Структурный беспорядок и оптические свойства конгруэнтных кристаллов ниобата лития, легированных цинком и бором / Н. В. Сидоров и др. // *Оптика и спектроскопия*. 2016. Т. 121, № 1. С. 40–49.
17. Блистанов А. А., Любченко В. М., Горюнова А. Н. Рекомбинационные процессы в кристаллах LiNbO_3 // *Кристаллография*. 1998. Т. 43, № 1. С. 86–91.

Сведения об авторах

Габаин Алексей Анатольевич

инженер, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия, fleischermed@gmail.com

Теплякова Наталья Александровна

кандидат физико-математических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия, n.tepliakova@ksc.ru

Сидоров Николай Васильевич

доктор физико-математических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия, n.sidorov@ksc.ru

Палатников Михаил Николаевич

доктор технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия, m.palatnikov@ksc.ru

Gabain Alexey Anatolyevich

Engineer, Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, Russia, fleischermed@gmail.com

Tepliyakova Natalya Alexandrovna

PhD (Physics & Mathematics), Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, Russia, n.tepliakova@ksc.ru

Sidorov Nikolai Vasilyevich

Dr. Sc. (Physics & Mathematics), Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, Russia, n.sidorov@ksc.ru

Palatnikov Mikhail Nikolayevich

Dr. Sc. (Engineering), Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, Russia, m.palatnikov@ksc.ru

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ГИДРОКСИАПАТИТА РАЗЛИЧНЫМИ КАТИОНАМИ НА ЕГО ФАЗОВЫЙ СОСТАВ

А. С. Гигилев

Томский государственный университет, Томск, Россия

Аннотация

Описан синтез гидроксиапатита с использованием двухзарядных катионов Mg^{2+} , Sr^{2+} , Zn^{2+} в качестве модифицирующих добавок. Приведены результаты рентгенофазового анализа полученных образцов.

Ключевые слова:

синтез, гидроксиапатит, катионы.

INFLUENCE OF MODIFICATION OF HYDROXYAPATITES BY VARIOUS CATIONS ON ITS PHASE COMPOSITION

A. S. Gigilev

Tomsk State University, Tomsk, Russia

Abstract

The paper describes the synthesis of hydroxyapatite using doubly charged cations Mg^{2+} , Sr^{2+} , Zn^{2+} as modifying additives. The results of X-ray phase analysis of the obtained samples are presented.

Keywords:

synthesis, hydroxyapatite, cations.

Фазовый состав гидроксиапатита (ГА) зависит от многих факторов. В первую очередь, наличие той или иной фазы достигается за счет выбранного способа синтеза. Метод жидкофазного синтеза применяется для получения преимущественно однофазного продукта. В результате гидротермального способа получения ГА помимо фазы ГА $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ могут получаться и другие фосфаты кальция, прежде всего $Ca_3(PO_4)_2$, $Ca_2P_2O_7$. Изменяя условия синтеза, можно варьировать качественный и количественный выходы целевых продуктов.

Возможное модифицирование ГА катионами различных металлов приводит к образованию некоторых изоморфных ему фосфатов. В случае явления изоморфизма существуют некоторые критерии для образования твердых растворов замещения: 1) по Р. К. Эвансу, главным критерием является аналогия кристаллической структуры; 2) по А. Ф. Уэлсу, изоморфны те кристаллы, в которых одинаково расположены геометрически подобные структурные единицы; 3) по В. М. Гольдшмидту, радиусы ионов не должны отличаться более чем на 15 %; 4) при изоморфизме параметры решетки могут изменяться на 6 %; 5) соотношение коэффициентов поляризации менее или равно 6,5.

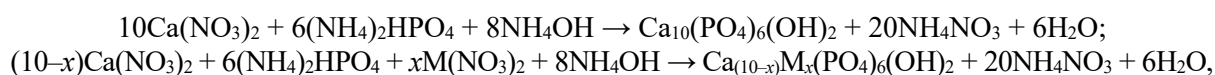
В данной работе в качестве модифицирующих были выбраны двухзарядные катионы Mg^{2+} , Sr^{2+} , Zn^{2+} . В табл. 1 приведены важные для этих ионов характеристики: значения радиусов, их потенциалов и их сравнение.

Таблица 1

Параметры ионов и их сравнение

Параметр	Ca^{2+}	Zn^{2+}	Sr^{2+}	Mg^{2+}
$r_{иона}$, нм	0,106	0,083	0,116	0,072
Потенциал $\varphi \cdot 10^{28}$, Кл ² /м	2,427	3,096	8,849	14,257
Разница в ионных радиусах, % (относительно Ca^{2+})		39,5	9,43	47,2

Синтез образцов ГА, SrГА, MgГА и ZnГА проводили с соблюдением стехиометрического соотношения $Ca/P = 1,67$ ($(Ca + M) / P = 1,67$). В основе синтеза лежат химические реакции, уравнения которых [1]:



где М — Zn^{2+} , Sr^{2+} , Mg^{2+} ; x (моль) = 0,1, 0,3, 0,5.

Водный раствор нитрата кальция смешивали с раствором гидрофосфата аммония; концентрации растворов составляли 0,5 и 0,3 М соответственно. Для синтеза ZnГА, SrГА и MgГА необходимые навески нитратов цинка, стронция, магния соответственно вносили в раствор нитрата кальция. Затем pH смеси реагентов доводили до значения 10–11 водным раствором аммиака ($\rho = 0,903$ г/мл). Реакционную смесь подвергали воздействию микроволнового излучения мощностью 110 Вт в течение 30 мин, затем отстаивали при комнатной температуре в течение 48 ч. Осадок отфильтровывали, промывали разбавленным раствором этилового спирта и высушивали до постоянной массы (~ 15 ч) при 90 °С, после чего прокаливали в течение 4 ч при температуре 900 °С.

В таблице 2 приведены результаты РФА, содержание фаз и показано изменение параметров элементарной кристаллической ячейки в зависимости от степени замещения ионов кальция ионами Mg^{2+} , Sr^{2+} , Zn^{2+} .

Таблица 2

Результаты рентгенофазового анализа полученных образцов

№ п/п	Образец	Обнаруженные фазы	Содержание фаз, % по массе	Параметры решетки, Å		V, Å ³
				a	c	
1	ГА	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	100	9,369	6,832	519,36
2	ZnГА $x = 0,1$	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	98	9,426	6,885	529,80
		$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	2	10,394	37,261	3486,10
3	ZnГА $x = 0,3$	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	86	9,424	6,885	529,61
		$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	14	10,383	37,259	3478,45
4	ZnГА $x = 0,5$	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	85	9,424	6,887	529,72
		$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	15	10,382	37,251	3477,04
5	SrГА $x = 0,1$	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	100	9,429	6,888	530,27
6	SrГА $x = 0,3$	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	100	9,434	6,893	531,27
7	SrГА $x = 0,5$	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	100	9,441	6,900	532,68
8	MgГА $x = 0,6$	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	78	9,403	6,868	525,89
		$\text{Ca}_{2,59}\text{Mg}_{0,41}(\text{PO}_4)_2$	22	10,325	37,119	3426,94

Замещение ионов кальция ионами стронция, различие между радиусами которых не превышает 15 %, соответствует некоторым из критериев изоморфизма, и наблюдается линейное увеличение параметров элементарной ячейки ГА с увеличением содержания ионов стронция в процессе синтеза.

Появление фазы трикальцийфосфата (ТКФ) при модифицировании ГА ионами цинка объясняется дефицитом ионов кальция в процессе синтеза ZnГА, причем доля фазы $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ коррелирует с количеством ионов цинка. Изменение параметров элементарной ячейки ТКФ при этом может быть связано с тем, что ионы цинка участвуют в образовании $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, но не фазы $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Косвенным доказательством этого является обнаружение фазы $\text{Ca}_{2,59}\text{Mg}_{0,41}(\text{PO}_4)_2$ при введении 0,6 моль ионов Mg^{2+} в процессе модифицирования ГА. Ион магния по своим характеристикам значительно ближе к иону цинка, нежели к ионам кальция и стронция. Рентгенографически подобная фаза в случае с ZnГА не идентифицирована предположительно ввиду ее отсутствия в рабочей базе данных.

Литература

1. Коротченко Н. М., Рассказова Л. А. Лабораторный практикум по курсу Современный неорганический синтез. СВЧ-синтез веществ и материалов. Фосфаты кальция: учебно-методическое пособие. Томск: Издательский дом Томского государственного университета, 2015. 64 с.

Сведения об авторе

Гигилев Александр Сергеевич

магистрант, Томский государственный университет, г. Томск, Россия, gigilev@mail.tsu.ru

Gigilev Alexander Sergeevich

Master Student, Tomsk State University, Tomsk, Russia, gigilev@mail.tsu.ru

СИНЕРГЕТИЧЕСКАЯ ЭКСТРАКЦИЯ РЕНИЯ (VII) СМЕСЯМИ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ АЛИФАТИЧЕСКИХ СПИРТОВ И КЕТОНОВ ИЗ СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ

А. М. Дворникова, А. Г. Касиков

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ
«Кольский научный центр РАН», Апатиты, Россия*

Аннотация

Изучена экстракция Re (VII) из сернокислых растворов синергетическими смесями нейтральных экстрагентов — октиловых спирта и кетона. Установлено, что синергетический эффект проявляется при экстракции из сильноокислых растворов, содержащих ≥ 5 моль/л H_2SO_4 , коэффициенты синергизма при этом достигают 2–2,3, обеспечивая извлечение 97,5–98,7% рения (VII) за одну ступень экстракции. Высокая эффективность экстракции сохраняется при варьировании состава экстрагента в широком диапазоне (содержание кетона от 10 до 50 %).

Ключевые слова:

синергетическая экстракция, рений, нейтральные экстрагенты, 2-октанол, 2-октанон.

SYNERGISTIC EXTRACTION OF RHENIUM (VII) WITH MIXTURES OF HIGH-ALIPHATIC ALCOHOLS AND KETONES FROM SULPHURIC ACID MEDIA

A. M. Dvornikova, A. G. Kasikov

*Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC “Kola
Science Centre RAS”, Apatity, Russia*

Abstract

Rhenium (VII) solvent extraction with synergistic mixtures of neutral extractants (octyl alcohols and ketones) from sulphuric acid media has been investigated. It was observed that the synergistic effect appeared under solvent extraction from high acid solutions, consisting ≥ 5 mol/L H_2SO_4 . The synergistic coefficients were up to 2–2,3 providing 97,5–98,7% rhenium (VII) extraction efficiency at one SX step. High rhenium (VII) SX efficiency maintained in the wide range of extraction mixtures compositions (10–50 % v/v of ketone).

Keywords:

synergistic extraction, rhenium, neutral extractants, 2-octanol, 2-octanone.

Синергизм в жидкостной экстракции — это явление неаддитивного усиления экстракции целевого компонента при использовании смеси экстрагентов по отношению к индивидуальным реагентам. В последнее время значительные усилия были направлены на поиск и изучение синергетических экстракционных систем как с точки зрения их практического применения, так и для изучения механизмов, лежащих в основе наблюдаемого эффекта [1, 2].

Синергетический эффект при экстракции неорганических комплексов наблюдается при следующих сочетаниях экстрагентов [3]: солеобразующий (органические кислоты, амины) и нейтральный (ТБФ, кетоны и т. п.); хелатирующий (β -дикетоны, оксимы, краун-эфиры и т. п.) и нейтральный; катионообменный и анионообменный (так называемые бинарные экстрагенты); смесь двух нейтральных экстрагентов.

Если первые три типа синергетических экстрагентов интенсивно изучаются и данные о них довольно широко представлены в литературе [1], смеси последнего типа встречаются намного реже, поскольку считаются менее эффективными [4]. В частности, нами найдены только две публикации, в которых изучалась экстракция синергетическими смесями нейтральных экстрагентов [5, 6].

В [5] установлен синергетический эффект при экстракции фторидных комплексов Ta и Nb из сернокислых растворов смесями ряда алифатических спиртов (циклогексанола ЦГЛ, 1-октанола ОКЛ1) и фосфорорганических соединений (ТБФ, фосфинооксида разнорадикального ФОР, диизоамилметилфосфоната ДАМФ). В зависимости от состава синергетической смеси эффективность экстракции возрастает от ОКЛ1 к ЦГЛ и в ряду: ТБФ < ДАМФ < ФОР. Смеси ЦГЛ с ТБФ предложено использовать для коллективной экстракции Ta и Nb.

В отличие от фосфорорганических соединений, смеси на основе кетонов (циклогексанона ЦГН, дибутилкетона ДБК, 2-октанона ОКН и МИБК) и алифатических спиртов (пентанола, изоамилового

спирта ИАС, циклогексанола ЦГЛ, 1-октанола ОКЛ1 и 2-октанола ОКЛ2) проявляют синергетические свойства только при экстракции Та и антисинергетный эффект при экстракции Nb, что позволяет рекомендовать подобные экстрагенты для разделения этих элементов [5].

При этом экстракция фторидных комплексов Та из растворов 3 моль/л H_2SO_4 в зависимости от состава смеси возрастает в ряду: МИБК < ОКН2 < ДБК < ЦГН и ОКЛ1 < ИАС < пентанол < ОКЛ2 < ЦГЛ. Коэффициенты распределения тантала для таких смесей в 4–8 раз превышают величины, полученные при экстракции индивидуальными спиртами, и в 1,5–2 раза — кетонами (что соответствует коэффициентам синергизма $\sim 1,5$ –2). При этом установлен антисинергетный эффект при экстракции Nb, коэффициенты распределения которого снижаются в 3–6 раз. Для селективной экстракции Та рекомендованы смеси 60–80 % МИБК с пентанолом или ОКЛ-1 [5].

В [6] показано, что синергетический экстрагент ИАС + МИБК может быть использован для количественной экстракции Pt(IV) как матричного компонента из 6 моль/л HCl для отделения от микропримесей Al, Ca, Mg, Mn, Ni, Cr, коэффициент синергизма при этом составил 1,9–2,4 при соотношении экстрагентов в смеси 1 : 1. Проявление эффекта синергизма в такой смеси авторы на основе данных физико-химического анализа экстрактов (ИК-спектроскопии и др.) связывают с повышением активности спирта из-за ослабления водородных связей между молекулами ИАС за счет более сильного взаимодействия ИАС — МИБК.

Таким образом, смеси нейтральных экстрагентов, хотя и отличаются не очень высокими синергетическими коэффициентами, могут быть использованы для некоторых специальных целей как в аналитической практике, так и в технологическом приложении.

Поскольку экстракционные смеси рекомендованных выше составов имеют ограниченное применение в экстракционной технологии из-за высокой растворимости компонентов в водной фазе и пожароопасности, в настоящей работе изучены синергетические свойства смесей более высокомолекулярных алифатических спирта и кетона, отвечающих современным требованиям к промышленным экстрагентам (смеси на основе 2-октанола и 2-октанона), для экстракции рения (VII) из кислых сернокислых растворов.

Состав смеси выбран исходя из установленной нами ранее [7] высокой экстракционной способности вторичных спиртов по отношению к рению (VII) из кислых растворов, а также с учетом того, что 2-октанон практически не экстрагирует кислоту из растворов [8].

Для приготовления экстрагента в работе использовали 2-октанол квалификации «97 %» производства Acros Organics (США) и 2-октанон марки «Ч» производства ЗАО «Вектон» (Россия). Состав экстрагентов в работе указан в процентах по объему (об. %). Рабочие растворы, содержащие рений (VII), готовили разбавлением концентрированного раствора перрената аммония с добавлением расчетных количеств концентрированной H_2SO_4 . Все неорганические реагенты, использованные в работе, соответствовали квалификации не ниже «Ч».

Экстракцию проводили в пробирках объемом 0,05 л при $O : B = 1$ и ручном встряхивании в течение 5 мин при комнатной температуре (298 ± 2 К). Разделение фаз проводили в делительной воронке. Рений в реэкстрактах определяли методом AAS ICP на приборе «Плазма 400». Концентрацию металла в органической фазе рассчитывали по материальному балансу.

Анализ влияния состава экстракционной смеси на экстракцию рения (VII) из кислого раствора (рис. 1) показал, что максимальные коэффициенты распределения достигаются при содержании в смеси 10–50 % ОКН.

На рисунке 2 представлены данные по влиянию кислотности водной фазы на коэффициенты распределения рения (VII) при экстракции синергетической смесью 80 % ОКЛ2 + 20 % ОКН (3) и индивидуальными экстрагентами ОКН (1) и ОКЛ2 (2).

Из рисунка 2 очевидно, что синергетический эффект наблюдается только при экстракции из сильноокислых растворов с $C(H_2SO_4) \geq 5$ моль/л. При меньшей кислотности экстракция рения (VII) смесью даже несколько ниже, чем индивидуальными реагентами. При этом кривая зависимости D_{Re} от кислотности для синергетической смеси, как и для ОКЛ2, проходит через максимум (при 6 моль/л H_2SO_4). По-видимому, как и в случае спирта [7], это связано с подавлением экстракции рения (VII) за счет усиления соэкстракции H_2SO_4 при высоких ее концентрациях в водной фазе.

В таблице обобщены полученные данные по экстракции рения (VII) синергетической смесью и ее компонентами.

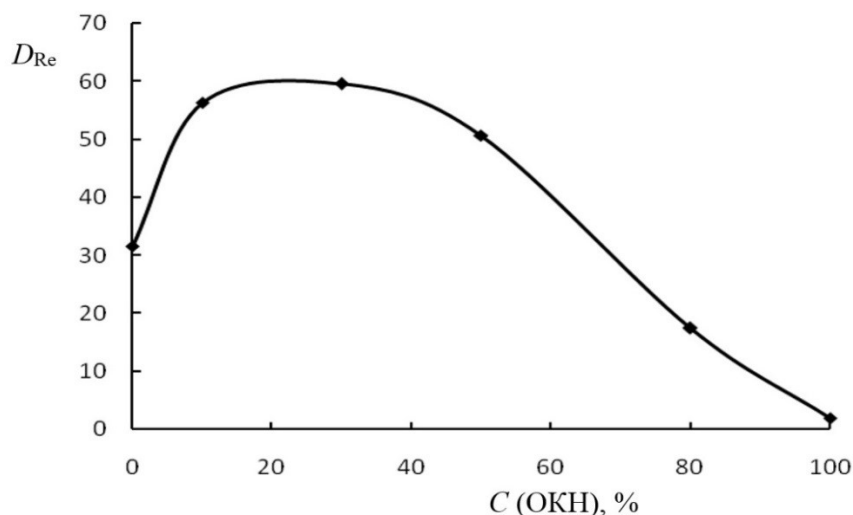


Рис. 1. Влияние состава синергетической смеси ОКЛ2 + ОКН на коэффициенты распределения рения (VII) при экстракции из 5 моль/л H_2SO_4 . $C(Re)_{исх.} = 1$ г/л, $O : B = 1 : 1$, $\tau = 5$ мин

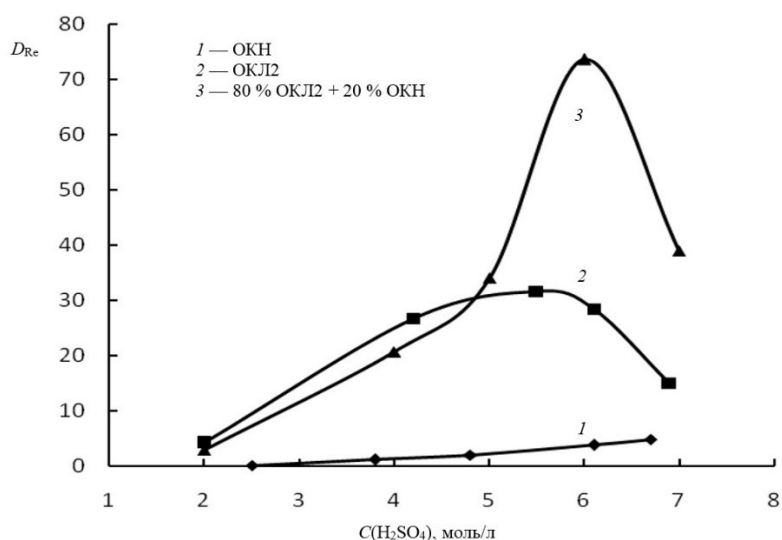


Рис. 2. Влияние концентрации H_2SO_4 на коэффициенты распределения при экстракции рения (VII) спиртом, кетоном и их смесью. $C(Re)_{исх.} \sim 1$ г/л, $O : B = 1 : 1$, $\tau = 5$ мин

Коэффициенты распределения рения (VII) при экстракции спиртом, кетоном и их смесью из растворов с различной концентрацией H_2SO_4 и параметры синергетической экстракции смесью

$C(H_2SO_4)$, моль/л	2	4	5	6	7
Октанол-2	4,1	26,7	31,6	28,4	15
Октанон-2	0,04	1,1	2,0	3,75	4,83
Смесь 80 % октанол-2 + 20 % октанон-2	2,9	20,7	34,0	73,6	39,0
Коэффициент синергизма $K = [D_{mix} / (DI + DII)]$	0,70	0,74	1,01	2,29	1,97

Примечание. $C(Re)_{исх.} \sim 1$ г/л, $O : B = 1 : 1$, $\tau = 5$ мин.

Как видно из таблицы, коэффициенты синергизма при экстракции рения (VII) из сильноокислых растворов достигают значений 2–2,3, увеличивая степень извлечения рения (VII) в этих условиях до 97,5–98,7 % за одну ступень экстракции. Такое усиление экстракции, вероятно, обусловлено снижением степени ассоциации спирта и увеличением его активности в смеси за счет более сильных взаимодействий

между молекулами ОКЛ2 и ОКН [6], а также в некоторой степени снижением соэкстракции H_2SO_4 за счет замены части спирта в смеси на кетон, практически не экстрагирующий кислоту.

Таким образом, в результате проведенной работы установлен синергетический эффект при экстракции рения (VII) смесями октиловых спирта и кетона при экстракции из кислых растворов с концентрацией ≥ 5 моль/л H_2SO_4 . Высокая эффективность экстракции сохраняется при варьировании состава экстрагента в широком диапазоне (10–50 % ОКН в ОКЛ2).

Литература

1. Sakar (Sain) R., Ray S., Basu S. Synergism in solvent extraction and solvent extraction kinetics // J. Chem. Bio. Phy. Sci. Sec. A 2014. Vol. 4, No. 4. P. 3156–3181.
2. Synergistic extraction of Cd, Cu and Ni with D2EHPA/TBP: Screening of Factors by Fractional Factorial Design / L. Y. Lee et al. // Int. J. Chem. Eng. Appl. 2019. Vol.10, No. 4. P. 114–120. doi: 10.18178/ijcea.2019.10.4.752
3. Жерин И. И., Амелина Г. Н. Основы радиохимии, методы выделения и разделения радиоактивных элементов. Томск: ТПУ, 2009. 196 с.
4. Ягодин Г. А., Синегрибова О. А., Чекмарев А. М. Технология редких металлов в атомной технике. М. Атомиздат, 1974. 344 с.
5. Коваль Е. В. Экстракция тантала и ниобия из фторидно-сульфатных растворов спиртами: автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 2006. 22 с.
6. Synergetic extraction of platinum (IV) from dilute hydrochloric acid by isoamyl alcohol-methylisobutylketone mixture / Z. Aneva et al. // Mikrochim. Acta. 1986. Vol. 1. P. 341–350. doi: 10.1007/BF01206728
7. Касиков А. Г., Петрова А. М. Экстракция рения (VII) алифатическими спиртами из кислых растворов // ЖПХ. 2009. Т. 82, № 2. С. 203–209. doi: 10.1134/S1070427209020050
8. Николотова Т. И., Карташова Н. А. Экстракция нейтральными органическими соединениями // Справочник по экстракции / под ред. А. М. Розена. М.: Атомиздат, 1976. Т. 1. 600 с.

Сведения об авторах

Дворникова Анна Михайловна

кандидат технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия, Petrova_am@mail.ru

Касиков Александр Георгиевич

кандидат технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия, Cobaltag@yandex.ru

Dvornikova Anna Mikhailovna

PhD (Engineering), Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, Russia, A.Dvornikova@ksc.ru, Petrova_am@mail.ru

Kasikov Alexandr Georgievich

PhD (Engineering), Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, Russia, Cobaltag@yandex.ru

DOI: 10.37614/2307-5252.2020.3.4.011

УДК 666.3/.7

МЕХАНОСТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА КЕРАМОМАТРИЧНЫХ КОМПОЗИТОВ Al_2O_3 — ZrO_2 , АРМИРОВАННЫХ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИМИ ВОЛОКНАМИ НА ОСНОВЕ Al_2O_3

Г. И. Дейнега, Е. С. Лукин, Н. А. Попова, Д. О. Ефимова

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

Аннотация

Рассмотрено получение композиционных материалов в системе Al_2O_3 — ZrO_2 методами свободного и вакуумного спекания, а также влияние введения добавки поликристаллических волокон на основе Al_2O_3 на упрочнение композитов.

Ключевые слова:

поликристаллические волокна, композит, оксид алюминия, диоксид циркония Al_2O_3 , ZrO_2 .

MECHANOSTRUCTURAL PROPERTIES OF Al_2O_3 — ZrO_2 CERAMIC MATRIX COMPOSITES REINFORCED WITH POLYCRYSTALLINE FIBERS BASED ON Al_2O_3

G. I. Deynega, E. S. Lukin, N. A. Popova, D. O. Efimova

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

Abstract

The article considers the production of composite materials in the Al_2O_3 — ZrO_2 system by free and vacuum sintering methods, as well as the effect of the introduction of an additive of polycrystalline fibers based on Al_2O_3 on the strengthening of the composites.

Keywords:

polycrystalline fibers, composite, aluminum oxide, zirconium dioxide Al_2O_3 , ZrO_2 .

В современном мире развитие техники и науки требует создания новых перспективных материалов, обладающих высокими показателями ключевых свойств и более совершенной структурой. Данные требования напрямую относятся к таким материалам, как полимеры, стекло, металлы, керамика, а также к композитам на их основе. Благодаря возможности сочетания сильных сторон компонентов композиционные материалы являются наиболее перспективными и находят широкое применение в технике и промышленности.

Композиционные материалы на основе металлических матриц зачастую не обладают необходимой прочностью и имеют высокую удельную плотность, а композиционные материалы на основе матриц из стекла и полимеров легко размягчаются и теряют свои высокие механические характеристики при воздействии высоких температур. Таким образом, композиты на основе керамических матриц, способные стабильно работать при высоких температурах и обладающие химической инертностью, низкой плотностью, высокими механическими характеристиками, а также широкой базой сырья для их изготовления, являются более перспективными и экономически выгодными материалами.

До настоящего времени керамика из окиси алюминия (Al_2O_3) остается наиболее популярным керамическим материалом, что объясняется превосходным соотношением высоких эксплуатационных свойств и низкой стоимости [1]. Благодаря сочетанию высоких показателей механических характеристик, электрофизических свойств, высокой температуры плавления и химической стойкости материалы на основе Al_2O_3 находят широкое применение в технике и промышленности.

Однако недостатком алюмооксидной керамики является низкая вязкость разрушения. Один из способов решения данной проблемы — введение в структуру армирующих компонентов (волокон, частиц, второй фазы), в частности поликристаллических волокон на основе Al_2O_3 , а также ZrO_2 . Добавка поликристаллических волокон на основе Al_2O_3 благодаря высокому коэффициенту упругости (400 ГПа) [2] создает непрерывные растягивающие структуры, повышающие вязкость разрушения материала. Применение в качестве второй фазы ZrO_2 оказывает положительное влияние на прочностные характеристики материалов, механические свойства композитов увеличиваются до 100 % [3].

В настоящей работе исследовано влияние добавки ZrO_2 и поликристаллических волокон на основе Al_2O_3 на прочностные свойства алюмооксидной керамики. Порошок α - Al_2O_3 получен методом термолитического порошка гиббсита ($Al(OH)_3$). Порошок t - ZrO_2 (3 % мол. Y_2O_3) получен методом гетерофазного осаждения и дальнейшего смешивания гидроксида с солью стабилизатора. Поликристаллические волокна на основе Al_2O_3 изготовлены по текстильной технологии с дальнейшей высокотемпературной обработкой при 1550 °С.

Композиционный материал синтезирован методами свободного и вакуумного спекания в температурном интервале 1550–1750 °С с шагом 100 °С. Предварительное смешивание исходных компонентов матрицы производилось на планетарной мельнице в среде спирта. Смешивание матрицы и армирующих элементов производилось в водной среде на валковой мельнице. Были приготовлены следующие составы: 70 % Al_2O_3 — 30 % ZrO_2 и 80 % Al_2O_3 — 20 % ZrO_2 с содержанием волокна в количестве от 5,10 и 15 %. Формование образцов производилось методом одноосного двустороннего прессования. Образцы изготовлены в виде балочек (6 x 6 x 40 мм) и дисков ($d = 20$ мм, $h = 5$ мм).

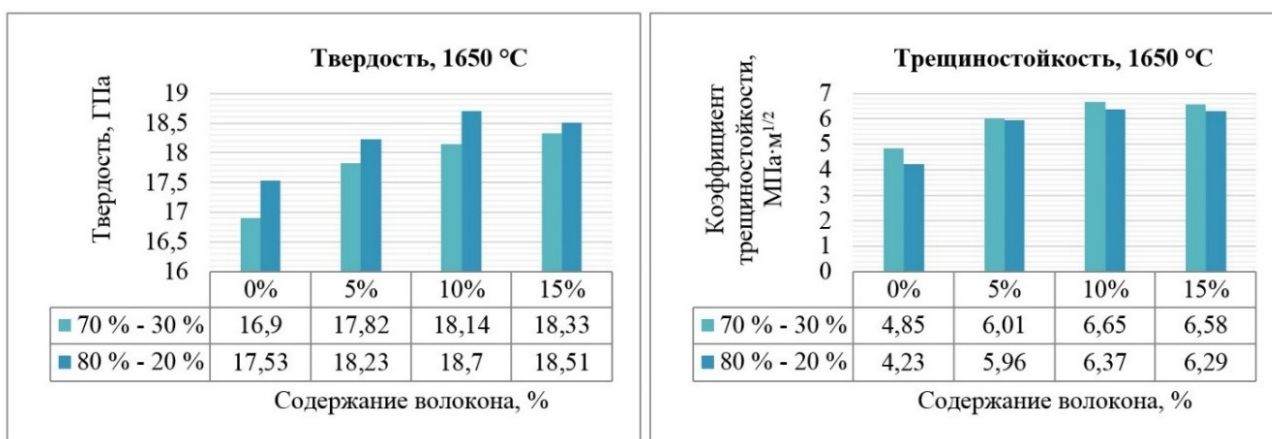
Композиционный материал, синтезированный методом свободного спекания, обладает низкой плотностью, высокой пористостью (20 %) и низкой механической прочностью (< 150 МПа). Композиты, полученные методом вакуумного спекания, имеют низкие значения пористости (< 1 %), высокую плотность (4,3 г/см³) и повышенную механическую прочность (400 МПа). Наиболее высокие показатели механической прочности и плотности получены на материале, синтезированном методом спекания в вакууме при температуре 1650 °С. Основные физико-механические свойства

композиционных материалов, полученных методом вакуумного спекания при температуре 1650 °С, приведены в таблице.

Физико-механические свойства композитов после синтеза методом вакуумного спекания при 1650 °С

Состав, содержание волокна	Линейная усадка, %	Кажущаяся плотность обожженного изделия, г/см ³	Открытая пористость, %	Предел прочности при изгибе, МПа
80 % Al ₂ O ₃ — 20 % ZrO ₂				
5 %	15,69	4,28	0,79	400
10 %	16,04	4,26	0,73	430
15 %	16,15	4,30	0,58	425
70 % Al ₂ O ₃ — 30 % ZrO ₂				
5 %	15,68	4,16	0,71	410
10 %	15,69	4,11	0,62	430
15 %	15,31	4,15	0,79	390

Композиты, синтезированные вышеуказанным методом, были исследованы на твердость и вязкость разрушения. Результаты приведены на рисунке.



Исследование твердости и трещиностойкости композиционных материалов, синтезированных методом вакуумного спекания при 1650 °С

При увеличении содержания волокна до 10 % наблюдается рост физико-механических показателей и коэффициента трещиностойкости благодаря увеличению доли армирующего компонента, обладающего высоким коэффициентом упругости. Однако при дальнейшем увеличении количества волокна физико-механические показатели и трещиностойкость снижаются, что объясняется увеличением доли спекшегося материала, который при спекании композита создает дополнительные дефекты.

Установлено, что оптимальная температура спекания полученного керамоматричного композита состава Al₂O₃ : ZrO₂, 80 : 20 и 70 : 30 с добавкой поликристаллических волокон из Al₂O₃ в количестве от 5 до 15 %, обладающего высокими показателями физико-механических свойств, составляет 1650 °С. Также установлено, что оптимальное количество добавки поликристаллических волокон из Al₂O₃ соответствует 10 %, так как при данном количестве добавки достигнуты наилучшие показатели трещиностойкости.

Литература

1. Бахатнагар А. Легкие баллистические материалы. М.: Техносфера, 2011. 392 с.
2. Афанасов И. М., Лазорьяк Б. И. Высокотемпературные керамические волокна. М., 2010. 51 с.
3. Структура и механические свойства керамических материалов системы Al₂O₃ — ZrO₂ / С. В. Веселов и др. // Научный вестник НГТУ. 2016. Т. 65, № 4. С. 207–217.

Сведения об авторах

Дейнега Григорий Иванович

аспирант, Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, г. Москва, Россия, deynegagi@gmail.com

Лукин Евгений Степанович

доктор технических наук, Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, г. Москва, Россия, eram@muctr.ru

Попова Нелля Александровна

старший преподаватель, Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, г. Москва, Россия, eram@muctr.ru

Ефимова Диана Олеговна

бакалавр, Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, г. Москва, Россия, eram@muctr.ru

Deynega Grigory Ivanovich

PhD Student, D. Mendeleev Russian University of Chemical Technology, Moscow, Russia, deynegagi@gmail.com

Lukin Eugene Stepanovich

Dr. Sc. (Engineering), D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia, eram@muctr.ru

Popova Nellya Alexandrovna

Chief Lecturer, D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia, eram@muctr.ru

Efimova Diana Olegovna

BS, D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia, eram@muctr.ru

DOI: 10.37614/2307-5252.2020.3.4.012

УДК 66.081:544.42

ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ФОСФАТОВ ТИТАНА ПО ОТНОШЕНИЮ К ИОНАМ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

П. Е. Евстропова, М. В. Маслова

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ «Кольский научный центр РАН», Апатиты, Россия

Аннотация

Исследован процесс сорбции ионов свинца, цинка, кадмия и кобальта из водных растворов на титансодержащих сорбентах различного состава. Для моделирования кинетики сорбции использовали диффузионные модели Морриса — Вебера и Бойда, модели псевдопервого порядка Лагергрена и псевдвторого порядка Хо и Маккея. Показано, что на скорость сорбционного процесса оказывают влияние как состав сорбента, так и взаимодействие в системе сорбент — сорбат. Высокое химическое сродство исследуемых катионов к фосфатным группам определяет перспективность использования фосфата титана для концентрирования тяжелых металлов и их последующей иммобилизации в фосфатных матрицах.

Ключевые слова:

титановая соль, фосфат титана, сорбент, сорбционные свойства, кинетика сорбции.

STUDY OF THE SORPTION PROPERTIES OF TITANIUM PHOSPHATES TOWARDS THE METAL IONS

P. E. Evstropova, M. V. Maslova

Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC "Kola Science Centre RAS", Apatity, Russia

Abstract

The process of sorption of lead, zinc, cadmium and cobalt ions from aqueous solutions on titanium-containing sorbents of various compositions is studied. Morris — Weber and Boyd diffusion models, Lagergren pseudo-first order models, and Ho and Mackay pseudo-second order models were used to simulate sorption kinetics. It was shown that the speed of the sorption process is influenced by both the composition of the sorbent and the interaction in the sorbent — sorbate system. The high chemical affinity of the studied cations to phosphate groups determines the prospects of using titanium phosphate for the concentration of heavy metals and their subsequent immobilization in phosphate matrices.

Keywords:

titanium salt, titanium phosphate, sorbent, sorption properties, sorption kinetics.

Тяжелые металлы относятся к приоритетным загрязняющим веществам. Очистка природных и сточных вод от их катионов для обеспечения безопасности источников подземных вод и управления качеством водоподготовки является важной составной частью комплекса мероприятий по снижению отрицательного воздействия антропогенных и техногенных факторов на водные объекты.

В последнее время для очистки природных и сточных вод все более широкое применение находят сорбционные методы, позволяющие удалять загрязнения чрезвычайно широкой природы практически до низкой остаточной концентрации (ppm). При этом отсутствуют вторичные загрязнения. В зависимости от поставленных задач эффективность работы сорбента определяется его максимальной емкостью при коллективной сорбции или селективностью к удалению целевого компонента из сложных растворов. Но во всех случаях при реализации ионообменных процессов на практике необходимо учитывать кинетические свойства сорбента, определяющие возможность поглощения сорбтива за время контакта с сорбентом. Знание стадии, тормозящей массоперенос, необходимо, чтобы выбрать оптимальные условия эксплуатации и интенсифицировать сорбцию извлекаемых компонентов.

Ранее нами были синтезированы фосфаты титана из кристаллического прекурсора СТМ ($\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), который был получен из сфенового концентрата [1]. В зависимости от условий синтеза можно получать аморфные $\text{TiO}(\text{OH})\text{H}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (TiOP) или кристаллические $\text{Ti}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (α -TiP) материалы. Различный состав и структура синтезированных соединений может оказывать влияние на их сорбционные свойства.

В рамках данных исследований изучены кинетические характеристики синтезированных сорбентов по отношению к катионам тяжелых металлов.

Кинетику сорбции катионов свинца и цинка изучали при температуре 25 °С методом ограниченного объема из водных растворов солей нитратов металлов при pH = 6. В качестве объектов исследований были выбраны катионы свинца, цинка, кобальта и кадмия, что обусловлено их широким распространением в сточных водах различных производств. Концентрация металла в растворе составляла приблизительно 10^{-2} моль·л⁻¹, объем раствора, контактирующего с сорбентом, 200 мл, навеска сорбента 1 г. Процесс сорбции вели при интенсивном перемешивании, скорость вращения мешалки составляла 300 об·мин⁻¹. Методом отдельных навесок через определенные интервалы времени устанавливали характер изменения концентрации раствора, находящегося в контакте с ионитом до установления равновесия. Концентрацию сорбата во всех точках объема раствора и непосредственно у поверхности сорбента при данных скоростях считали постоянной, т. е. рассматривали диффузию из хорошо перемешиваемого раствора. Данный метод подразумевает достаточно высокую скорость переноса вещества из раствора к поверхности сорбента.

Степень достижения равновесия в системе F рассчитывали как $F = C_t / C_e$, где C_t — количество сорбированного вещества в момент времени t (ммоль·г⁻¹); C_e — количество сорбированного вещества в состоянии равновесия (ммоль·г⁻¹).

Для описания внешней диффузии использовали уравнение пленочной диффузии:

$$-\ln(1 - F) = 3(Dct) / (r\delta m), \quad (1)$$

где D — коэффициент диффузии вещества через пленку толщиной δ , покрывающую зерно сорбента; r — радиус частицы сорбента; t — время контакта; c и m — концентрация сорбтива в растворе и сорбенте соответственно. Линеаризация уравнения в координатах $\ln(1 - F) - t$ позволяет вычислить скорость реакции обмена во внешнедиффузионной области.

Уравнение модели Морриса — Вебера [2], описывающее внутривещную диффузию, имеет следующий вид:

$$A = k_{id} \cdot t^{1/2} + C, \quad (2)$$

где k_{id} — константа скорости диффузии, мг·г⁻¹·мин^{-1/2}; C — параметр, связанный с толщиной пограничного слоя, мг·г⁻¹.

Для выявления вклада химического взаимодействия в общую скорость процесса использовали кинетические модели псевдопервого и псевдвторого порядков. Кинетическое уравнение псевдопервого порядка Лагергрена можно представить в виде:

$$dq_1 / dt = k_1 (q_e - q_1) \quad (3)$$

или в линейной форме:

$$\lg(q_e - q_1) = \lg q_e - k_1 t / 2,3, \quad (4)$$

где q_e и q_t — количество металла, сорбированное при равновесии и за определенный промежуток времени t , $\text{мг} \cdot \text{г}^{-1}$; k_1 — константа скорости, мин^{-1} . Линеаризация уравнения в координатах $\lg(q_e - q_t) - t$ позволяет определить константу скорости адсорбции и количество металла, сорбируемое при равновесии. Это уравнение описывает случаи плёночной диффузии, контролирующей скорость адсорбции в течение первых нескольких минут в экспериментах с перемешиванием [3].

Уравнение псевдотортого порядка Хо и Маккея [4] широко используется для описания кинетических закономерностей адсорбции. В интегрированной форме оно может быть представлено следующим образом [5]:

$$t / q_t = 1 / (k_2 \cdot q_e^2) + t / q_e, \quad (5)$$

где k_2 — константа скорости, $\text{г} \cdot \text{мг}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$. Решение уравнения в координатах $tq_t^{-1} - t$ позволяет найти значения k_2 и q_e .

Полученные экспериментальные данные — кинетические кривые сорбции (рис. 1) — представляют собой зависимости, которые при малых временах контакта фаз являются прямыми, а затем искривляются. Согласно литературным данным [6], это свидетельствует о том, что и диффузия ионов через пленку раствора, и диффузия в зерне сорбента вносят свой вклад в общую скорость процесса.

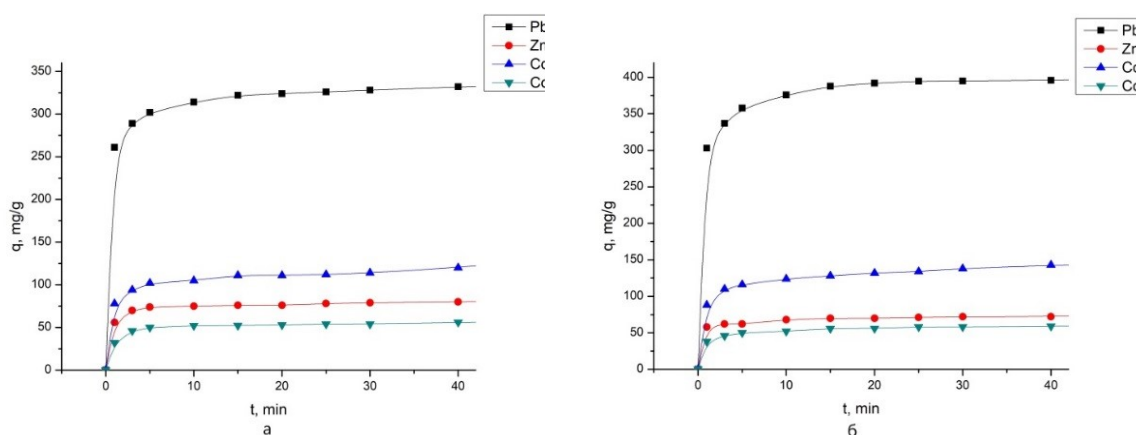


Рис. 1. Кинетические кривые сорбции ионов Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} на сорбенте TiOP (а) и α -TiP (б)

Для первичного разграничения внешне- и внутридиффузионного лимитирования адсорбции использовали диффузионные модели Бойда и Морриса — Вебера, предполагающие анализ кинетических данных в координатах $-\ln(1 - F) - t$, и $F - t^{1/2}$ соответственно (рис. 2, 3). Для анализируемых моделей наблюдается нелинейная зависимость изменения адсорбции от времени, что свидетельствует о смешанно-диффузионном механизме сорбции.

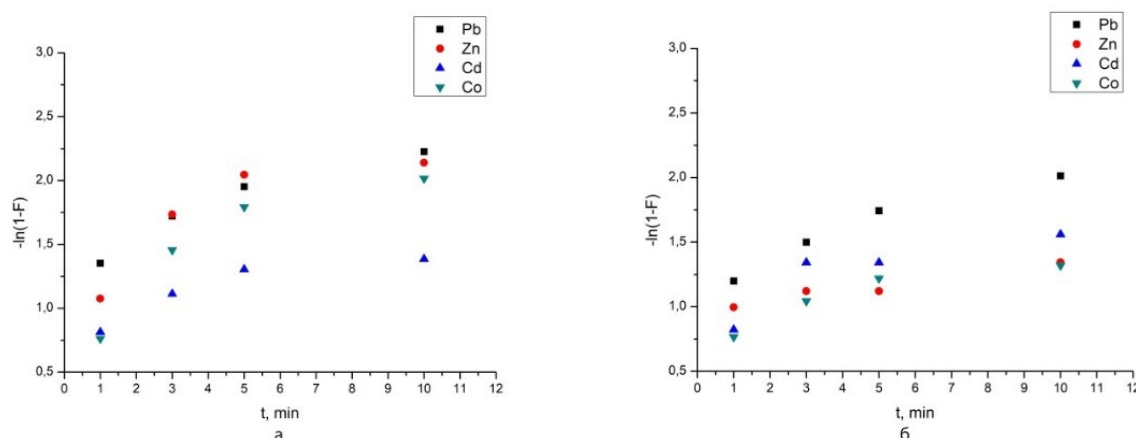


Рис. 2. Зависимости $-\ln(1 - F) - t$ при сорбции Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} на сорбенте TiOP (а) и α -TiP (б)

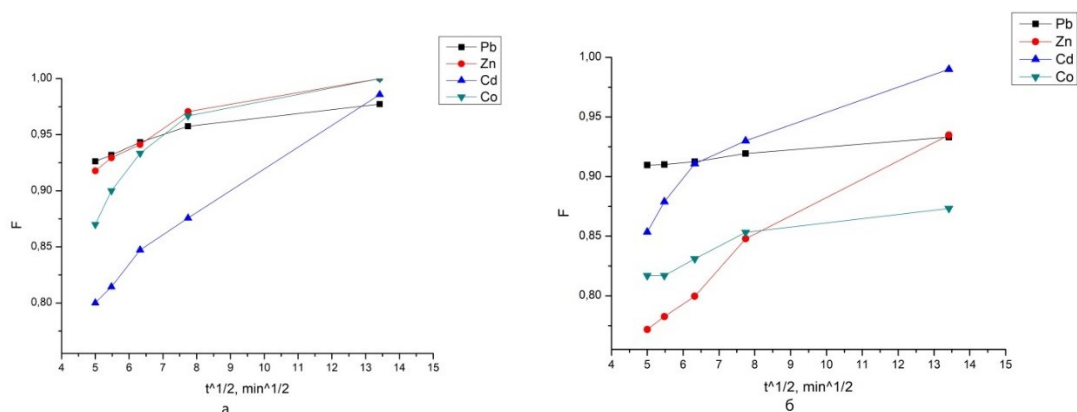


Рис. 3. Зависимости $F - t^{1/2}$ при сорбции Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} на сорбенте TiOP (а) и α -TiP (б)

Вид кинетических кривых свидетельствует о нескольких периодах сорбции. На первом участке за небольшой промежуток времени скорость извлечения катионов наивысшая. Реальные ионообменные процессы редко могут быть описаны в рамках представлений о единственной лимитирующей стадии. Для таких систем правильное описание кинетики может быть получено путем учета влияния нескольких стадий.

Было установлено, что в процессе ионного обмена при высокой концентрации внешнего раствора в интервале времени от 0 до 20 мин действуют два механизма: внешне- и внутридиффузионный. При внешнедиффузионном механизме кинетики процесс выравнивания концентрации в приповерхностном слое жидкости (диффузионном слое) осуществляется намного быстрее, чем диффузия в твердой фазе, поэтому градиенты концентрации появляются только в зерне. Построение экспериментальных данных в координатах $-\ln(1 - F)$ от t может быть адекватно описано линейными зависимостями при малых временах контакта фаз ($R = 0,995-0,997$), однако наблюдается отклонение от линейности при степени завершенности процесса $F > 0,85$. В небольшом временном интервале до 5 мин диффузия в пленке вносит вклад в общую скорость при высоких степенях завершенности процесса. Уменьшение концентрации поглощаемых ионов во внешнем растворе приводит к увеличению вклада внешней диффузии в кинетику ионного обмена вследствие роста соотношения концентраций ионов в ионите и растворе.

Рассчитанные константы скорости внешнедиффузионной стадии сведены в таблице. Анализ кинетических кривых показывает, что для концентрированных растворов по внешнедиффузионному механизму реализуется от 85 до 95 % обменной емкости.

Параметры кинетических моделей сорбции ионов Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} на сорбентах TiOP и α -TiP

Сорбируемый ион	Диффузионная модель Бойда				Диффузионная модель Морриса — Вебера			
	TiOP		α -TiP		TiOP		α -TiP	
	R^2	k	R^2	k	R^2	$k, \text{мг} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1/2}$	R^2	$k, \text{мг} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1/2}$
Pb^{2+}	0,98547	0,10333	0,97424	0,0887	0,99352	0,00575	0,9522	0,00319
Zn^{2+}	0,96029	0,11569	0,99911	0,04644	0,99075	0,0096	0,96734	0,02449
Cd^{2+}	0,99035	0,10597	0,99309	0,09199	0,99061	0,02173	0,98391	0,00891
Co^{2+}	0,96131	0,13567	0,98351	0,0928	0,95268	0,012261	0,98226	0,0062
Сорбируемый ион	Модель псевдопервого порядка				Модель псевдвторого порядка			
	TiOP		α -TiP		TiOP		α -TiP	
	R^2	$k, \text{мин}^{-1}$	R^2	$k, \text{мин}^{-1}$	R^2	$k, \text{г}/(\text{мг} \cdot \text{мин})$	R^2	$k, \text{г}/(\text{мг} \cdot \text{мин})$
Pb^{2+}	0,67347	0,0111	0,3303	0,00558	0,99991	0,2696	0,9998	0,0033
Zn^{2+}	0,86737	0,03317	0,93977	0,00901	0,99971	0,007	0,99727	0,003
Cd^{2+}	0,6847	0,01942	0,47147	0,00824	0,99772	0,0019	0,9998	0,0043
Co^{2+}	0,84407	0,0351	0,43417	0,0055	0,99959	0,0078	0,99981	0,0098

Стадия внутренней диффузии — это перенос ионов внутри частицы сорбента от ионообменных центров к ее поверхности и наоборот. Синтезированные фосфаты титана относятся к порошковым материалам. Частицы порошков представляют собой агломераты, в которых межчастичное

пространство заполнено жидким раствором. Это поровое пространство играет важную роль в ионообменных процессах, поскольку по нему осуществляется почти весь транспорт ионов вглубь частицы. Следовательно, структура пор сорбента оказывает существенное влияние на скорость протекания диффузионных процессов. Константы скорости внутренней диффузии представлены в таблице.

Скорость сорбции как для внешней, так и для внутренней диффузии коррелирует с кристаллографическими радиусами исследуемых катионов, которые могут быть расположены в следующей последовательности: $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+} > Co^{2+}$. Для выявления вклада химического взаимодействия в общую скорость процесса использовали кинетические модели псевдопервого, псевдвторого порядков и модель Еловича.

Уравнение псевдопервого порядка адекватно описывает закономерности сорбции, когда значительное влияние на процесс оказывает явление пленочной диффузии. Уравнение псевдвторого порядка позволяет учитывать не только взаимодействия сорбат — сорбент, но и межмолекулярные взаимодействия адсорбируемых веществ. Модель Еловича учитывает вклад в кинетику извлечения вещества как процессов сорбции, так и явление десорбции, приобретающей значительное влияние при приближении к равновесному состоянию.

Уравнение псевдопервого порядка адекватно описывает закономерности адсорбции на начальных этапах адсорбционного процесса, когда значительное влияние на процесс оказывает явление пленочной диффузии. По всей видимости, увеличение концентрации ионов металлов у поверхности сорбента в начальные моменты процесса при невысоких степенях заполнения адсорбционного пространства промотирует диффузию молекул адсорбата внутрь пор адсорбента под влиянием градиента концентрации.

Как и модель псевдопервого порядка, модель псевдвторого порядка предполагает, что химическая реакция обмена лимитирует процесс сорбции. Тогда реакция между сорбатом и функциональной группой сорбента является реакцией второго порядка и они взаимодействуют между собой в соотношении 1 : 1.

Было установлено, что все экспериментальные данные в координатах уравнения псевдвторого порядка в течение всего эксперимента описываются с высокой точностью (рис. 4). Данное уравнение позволяет учитывать не только взаимодействия сорбат— сорбент, но и межмолекулярные взаимодействия адсорбируемых веществ [7, 8], что и определяет высокую адекватность использования кинетической модели Хо и Маккея.

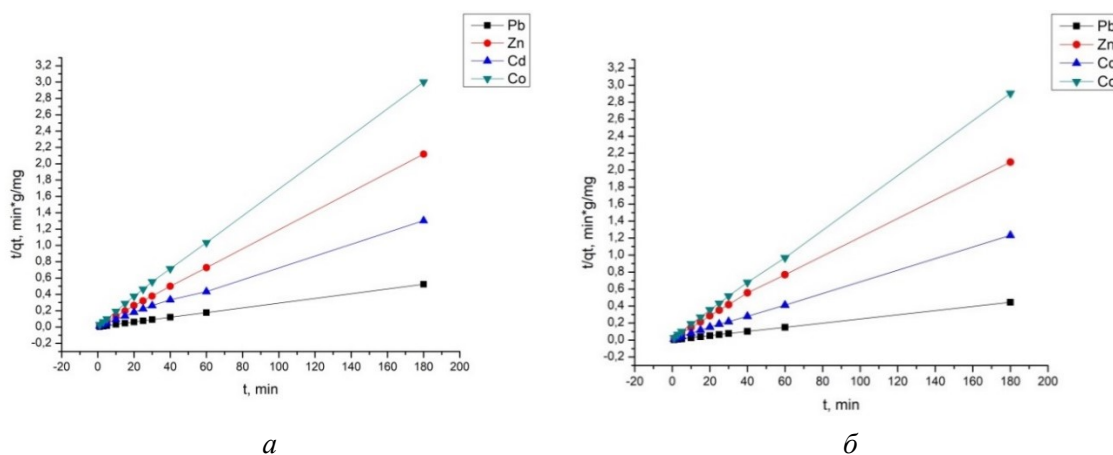


Рис. 4. Зависимости t/q_t от t при сорбции ионов Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} на сорбенте TiOP (а) и α -TiP (б)

Значения констант и величин достоверности аппроксимации кинетических моделей адсорбции исследуемых ионов на фосфатных сорбентах представлены в таблице. Рассчитанные значения коэффициентов детерминации достаточно высоки для модели псевдвторого порядка ($R^2 > 0,9$), что говорит о применимости этой кинетической модели для прогноза кинетики адсорбции ионов Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} и Co^{2+} на TiOP и α -TiP.

В результате обработки кинетических данных показано, что механизм сорбционного процесса имеет сложный характер, при этом влияние могут оказывать как структура, свойства сорбента и исследуемых ионов, так и взаимодействия между ними. Титанофосфатные сорбенты обладают высокой адсорбционной емкостью по отношению к катионам металлов, в частности к катиону

свинца. В процессе сорбции обеспечивается высокая скорость массопереноса при сорбции на исследуемых сорбентах, равновесие в системе раствор — сорбент устанавливается уже через 10 мин, в то время как при использовании классических сорбентов равновесие может устанавливаться от нескольких десятков часов до нескольких дней. В скорость сорбционного процесса вносят вклад как диффузионное лимитирование (внутри- и внешнедиффузионное), так и скорость химической стадии адсорбции. При сорбции ионов Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} на TiOP и α -TiP необходимо учитывать полимолекулярные взаимодействия в системе сорбат — сорбент, что показано применением модели псевдвторого порядка.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда (РНФ) в рамках научного проекта № 17-19-01522.

Литература

1. Евстропова П. Е., Маслова М. В. Синтез фосфата титана из кристаллического прекурсора // Труды Кольского научного центра РАН. 2019. Вып. 3. С. 86–93.
2. Weber Jr. W. J., Morris J. C. // J. Sanit. Eng. Div. 1963. 89, No. 2. P. 31–60.
3. Ho Y. S., Ng J. C. Y., McKay G. // Separation and Purification Methods. 2000. 29 (2). P. 189–232.
4. Douven S., Paez C. A., Gommers C. J. // Journal of Colloid and Interface Science. 2015. 448. P. 437–450.
5. Ho Y. S. // Journal of Hazardous Materials. 2006. 136. P. 681–689.
6. Лакиза Н. В. Равновесие и кинетика процессов разделения и концентрирования ионов переходных металлов карбоксиэтилированными полисахаридами: автореф. дис. ... канд. хим. наук. Екатеринбург, 2007. С. 24.
7. Maheria K., Chudasama U. Synthesis and characterization of a new phase of titanium phosphate and its application in separation of metal ions // Ind. J. Chem. Tech. 2007. Vol. 14. P. 423–426.
8. Ho Y. S., McKay G. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents // Trans IchemE. 1998. Vol. 76. P. 332–340.

Сведения об авторах

Евстропова Полина Евгеньевна

студентка второго курса, группа Хм18о-1, Апатитский филиал Мурманского государственного технического университета, г. Апатиты, Россия, polinaevstropova@yandex.ru

Маслова Марина Валентиновна

доктор технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия, m.maslova@ksc.ru

Evstropova Polina Evgenievna

Second-year Student, group Khb18o-1, Apatity Branch of Murmansk State Technical University, Apatity, Russia, polinaevstropova@yandex.ru

Maslova Marina Valentinovna

Dr. Sc. (Engineering), Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, Russia, m.maslova@ksc.ru

DOI: 10.37614/2307-5252.2020.3.4.013

УДК 622.765

СИНЕРГИЗМ ДЕЙСТВИЯ В БИНАРНОМ РАСТВОРЕ НЕИОНОГЕННОГО И АНИОННОГО ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

А. С. Женевская¹, Г. В. Митрофанова^{1,2}

¹Апатитский филиал Мурманского государственного технического университета, Апатиты, Россия

²Горный институт ФИЦ «Кольский научный центр РАН», Апатиты, Россия

Аннотация

Изучена адсорбция на границе раздела газ — воздух и мицеллообразование в бинарных растворах оксизетилированного алкилфенола (Неонол АФ 9-10) и олеата натрия. С использованием уравнений Рубина и Розена определены параметры взаимодействия и состав смешанных мицелл и адсорбционных

слоев в зависимости от состава исходного раствора. Установлено, что мицеллы и адсорбционный слой на границе раздела обогащены неионогенным компонентом. Максимальный синергетический эффект при мицеллообразовании обнаружен для растворов, содержащих 30–40 % мольных реагента Неонол АФ 9-10.

Ключевые слова:

бинарные растворы, синергизм, оксиэтилированные алкилфенолы, олеат натрия, мицеллообразование, адсорбционный слой.

SYNERGISM OF NON-IONIC AND ANIONIC SURFACTANTS IN A BINARY SOLUTION

A. S. Genevskaya¹, G. V. Mitrofanova^{1,2}

¹*Apatity Branch of Murmansk State Technical University, Apatity, Russia*

²*Mining Institute of FRC "Kola Science Centre RAS", Apatity, Russia*

Abstract

Adsorption at the gas — air interface and micelle formation in binary solutions of ethoxylated alkyl phenol (Neonol AF 9-10) and sodium oleate have been studied. The Rubini and Rosen equations were used to determine the interaction parameters and the composition of mixed micelles and adsorption layers depending on the initial solution composition. The authors have found out that the micelles and the adsorption layer at the interface are enriched in a non-ionic component. The maximum synergistic effect during micelle formation was found for solutions containing 20–30 % molar of reagent Neonol AF 9-10, and during adsorption — 20 and 50 %.

Keywords:

binary solutions, synergism, ethoxylated alkyl phenols, sodium oleate, micelle formation, adsorption layer.

Введение

В практике флотационного обогащения минерального сырья, как правило, используют смеси реагентов, отличающихся по своим характеристикам и свойствам. Известно, что при совместном использовании реагенты различной природы усиливают действие друг друга, обеспечивая оптимальную собирательную активность и пенообразующие свойства смеси [1–3].

В качестве компонента реагентной смеси часто используются неионогенные вещества — алифатические спирты, оксиэтилированные фенолы и спирты. Они выступают, с одной стороны, как регуляторы пенообразования, с другой стороны, они играют роль дополнительного собирателя [4–6].

Смеси поверхностно-активных веществ позволяют более эффективно, по сравнению с индивидуальными веществами, регулировать свойства дисперсных систем. Такое неидеальное поведение смешанных растворов обусловлено неспецифическим взаимодействием между молекулами различных реагентов [7]. Эффект такого взаимодействия проявляется при мицеллообразовании [8] и при формировании адсорбционного слоя на границе газ — воздух [7], когда состав образующихся агрегатов отличается от состава исходного раствора. Изучение этих процессов в бинарных растворах флотационных реагентов позволит определить соотношение, при котором проявляется максимальный синергизм их действия.

В настоящей работе изучены бинарные растворы олеата натрия и оксиэтилированного изононилфенола со степенью оксиэтилирования $n = 10$ (реагент Неонол АФ 9-10).

Экспериментальная часть

Исследования поверхностной активности растворов индивидуальных соединений и смесей реагентов, взятых в мольных соотношениях 1 : 9 до 9 : 1, проводили методом дю-Нуи с помощью тензиометра К20 (KRUSS GmbH). Все исследуемые растворы готовили на дистиллированной воде. Для предотвращения гидролиза солей рН всех растворов поддерживали на уровне 10,2–10,5. Изотермы поверхностного натяжения олеата натрия, Неонола АФ 9-10 и некоторых бинарных растворов представлены на рис. 1, из данных которого видно, что ход кривых поверхностного натяжения имеет типичный вид для растворов мицеллообразующих поверхностно-активных веществ (ПАВ). Критические концентрации мицеллообразования (ККМ) олеата натрия и Неонола АФ 9-10 составили 1 и 0,12 ммоль/л соответственно. Определенные по изломам на изотермах поверхностного натяжения ККМ бинарных растворов приведены в табл. 1. Там же представлены значения ККМ, рассчитанные для смесей аналогичного состава при условии идеального смешения по уравнению Ланге — Бека [9]:

$$\frac{1}{C_{12}} = \frac{\alpha_1}{C_1} + \frac{1-\alpha_1}{C_2}, \quad (1)$$

где C_1 и C_2 — ККМ индивидуальных реагентов; C_{12} — ККМ смеси; α_1 и $(1 - \alpha_1)$ — доли реагентов в растворе.

При идеальном смешении состав мицеллы, коэффициенты активности компонентов в которой $f_1 = f_2 = 1$, рассчитывается по формуле [10]:

$$x_{1ид}^m = \frac{\alpha_1 C_2}{\alpha_1 C_2 + \alpha_2 C_1} \quad \dots\dots\dots (2)$$

Для термодинамического описания процесса мицеллообразования и определения состава смешанных мицелл использовали известный подход Рубена и Розена [9], в основе которого лежит теория регулярных растворов. Модель с успехом используется при анализе поведения мицеллярных растворов смесей ПАВ разной природы [11, 12].

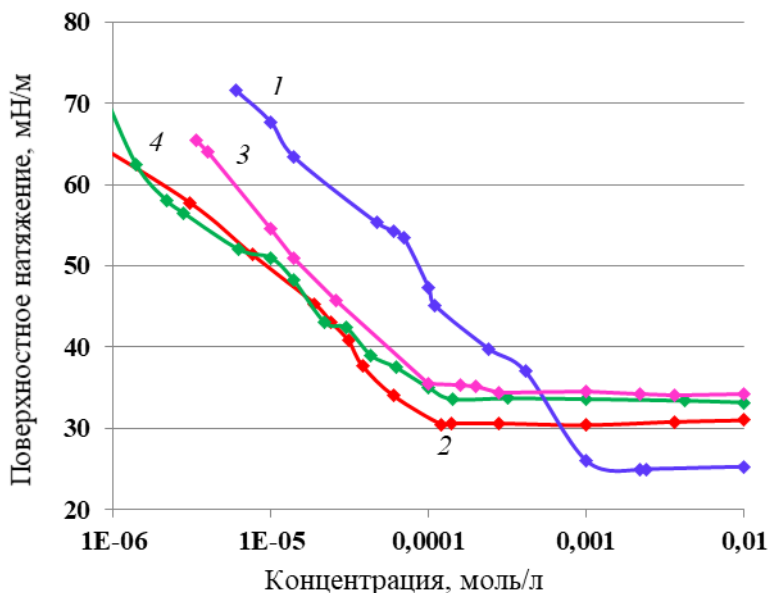


Рис. 1. Изотермы поверхностного натяжения в растворах ПАВ, $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 10,2$: 1 — олеат натрия; 2 — Неонол АФ 9-10; 3 — смесь олеат натрия : Неонол АФ-9-10 = 5 : 5; 4 — смесь олеат натрия : Неонол АФ-9-10 = 7 : 3

Таблица 1

Характеристики смешанного мицеллообразования в бинарном растворе ПАВ:
Неонол АФ 9-10 (компонент 1) — олеат натрия (компонент 2)

α_1	ККМ смеси, ммоль/л		x_1^m		β_m	f_1^m	f_2^m	G^m , кДж/моль
	идеал.	экспер.	идеал.	экспер.				
0,9	0,132	0,100	0,99	0,84	-4,04	0,90	0,06	-1,370
0,8	0,146	0,089	0,97	0,76	-4,45	0,78	0,07	-1,994
0,7	0,164	0,091	0,95	0,73	-4,29	0,73	0,10	-2,100
0,6	0,187	0,100	0,93	0,71	-3,99	0,71	0,14	-2,052
0,5	0,218	0,100	0,89	0,67	-4,24	0,62	0,15	-2,334
0,4	0,261	0,091	0,85	0,62	-5,01	0,49	0,14	-2,917
0,3	0,324	0,100	0,78	0,59	-5,11	0,42	0,17	-3,060
0,2	0,428	0,200	0,68	0,57	-3,01	0,58	0,37	-1,821
0,1	0,631	0,891	0,48	0,37	1,76	—	—	—

Зная ККМ растворов, можно рассчитать состав смешанных мицелл, решая уравнение (2):

$$\frac{(x_1^m)^{\alpha_1} \ln \left[\frac{\alpha_1 C_{12}}{x_1^m C_1} \right]}{(1-x_1^m)^{\alpha_2} \ln \left[\frac{(1-\alpha_1) C_{12}}{(1-x_1^m) C_2} \right]} = 1, \quad (3)$$

где α_1 и $(1 - \alpha_1)$ — доли компонентов в бинарном растворе, в нашем случае α_1 — доля реагента Неонол АФ 9-10, $(1 - \alpha_1)$ — доля олеата натрия; x_1 и $(1 - x_1)$ — доли Неонола АФ9-10 и олеата натрия

в мицелле; C_1 , C_2 — значения ККМ Неонола АФ 9-10 и олеата натрия; C_{12} — ККМ бинарного раствора.

Рассчитанные мольные доли ПАВ в смешанной мицелле позволяют определить значение параметра взаимодействия β_m между молекулами:

$$\beta_m = \ln[\alpha_1 C_{12}/(x_1^m C_1)]/[(1 - x_1^m)^2]. \quad (4)$$

Если рассчитанный параметр β_m удовлетворяет двум условиям $\beta_m < 0$ и $|\beta_m| > |\ln(\frac{C_1}{C_2})|$, можно говорить о синергизме действия компонентов бинарного раствора.

Расчет коэффициентов активности компонентов в смешанной мицелле:

$$f_1^m = \exp[\beta_m(1 - x_1^m)^2]; \quad (5)$$

$$f_2^m = \exp[\beta_m(x_1^m)^2] \quad (6)$$

позволяет определить избыточную энергию Гиббса образования смешанных мицелл G_m^E [7]:

$$G_m^E = RT(x_1^m \ln f_1^m + x_2^m \ln f_2^m). \quad (7)$$

Проведенный расчет показал (табл. 1), что при любом составе раствора смешанные мицеллы обогащены неионогенным веществом по сравнению с составом раствора. Доля Неонола АФ 9-10 в мицелле (x_1) плавно уменьшается со снижением его доли в бинарном растворе. S-образная форма кривой состава смешанной мицеллы говорит о неидеальном взаимодействии реагентов (рис. 2). Отрицательное отклонение ККМ от идеального (табл. 1) свидетельствует о взаимном притяжении компонентов смешанной мицеллы. Для раствора, содержащего 10 % мольных реагента Неонол АФ 9-10, ККМ смеси превышает рассчитанное значение. По-видимому, такого содержания неионогенного вещества уже недостаточно для компенсации взаимного отталкивания одноименно заряженных олеат-ионов.

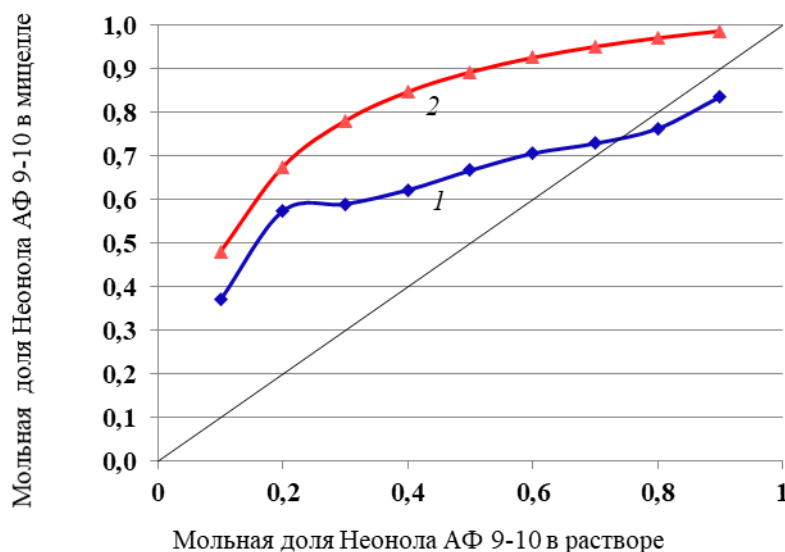


Рис. 2. Мольная доля Неонола АФ 9-10 в смешанной мицелле, определенная экспериментально (1) и рассчитанная при условии идеального смешения (2)

Практически на всем диапазоне соотношений, за исключением 10 %-й добавки Неонола АФ 9–10, параметр β_m отрицательный, что говорит о синергизме совместного действия исследуемых компонентов. Максимальные величина параметра взаимодействия и избыточная энергия Гиббса образования смешанных мицелл характерны для смесей, содержащих 20–30 % неионогенного соединения.

Представления о мицеллообразовании в растворах смесей ПАВ были распространены на адсорбцию ПАВ из смешанных растворов на границе раздела фаз газ — жидкость. Выражения для расчета состава смешанных адсорбционных слоев (x_1^σ и x_2^σ) и параметра взаимодействия β_σ имеют вид:

$$\frac{(x_1^\sigma)^2 \ln \left[\frac{\alpha_1 C_{12}^\sigma}{x_1^\sigma C_1^\sigma} \right]}{(1-x_1^\sigma)^2 \ln \left[\frac{(1-\alpha_1) C_{12}^\sigma}{(1-x_1^\sigma) C_2^\sigma} \right]} = 1, \quad (8)$$

$$\beta_\sigma = \ln[\alpha_1 C_{12}^\sigma / (x_1^\sigma C_1^\sigma)] / [(1-x_1^\sigma)^2]. \quad (9)$$

Для расчета на изотермах поверхностного натяжения индивидуальных ПАВ и их смесей проводят сечение при $\sigma = \text{const}$ и определяют $C_1^\sigma, C_2^\sigma, C_{12}^\sigma$ — концентрации ПАВ и их смесей, при которых достигается выбранное значение поверхностного натяжения. Расчеты проводили для значений поверхностного натяжения 35, 40, 45 и 50 мН/м (табл. 2).

Таблица 2

Параметры взаимодействия молекул ПАВ в адсорбционном слое на границе воздух — бинарный раствор Неонол АФ 9-10 (компонент 1) — олеат натрия (компонент 2)

α_1	Поверхностное натяжение σ , мН/м							
	35		40		45		50	
	x_1^σ	β_σ	x_1^σ	β_σ	x_1^σ	β_σ	x_1^σ	β_σ
0,9	0,88	-2,98	0,76	-5,22	0,71	-6,78	0,67	-7,87
0,8	0,86	-2,33	0,73	-4,56	0,67	-6,25	0,63	-7,58
0,7	0,82	-2,10	0,73	-3,43	0,66	-5,33	0,62	-6,75
0,6	0,71	-3,69	0,65	-5,05	0,62	-5,77	0,60	-6,37
0,5	0,71	-2,89	0,65	-3,79	0,60	-5,10	0,57	-6,62
0,4	0,70	-2,04	0,64	-2,94	0,60	-3,53	0,57	-4,09
0,3	0,66	-1,77	0,60	-2,45	0,56	-3,00	0,54	-3,33
0,2	0,58	-2,12	0,54	-3,16	0,51	-4,09	0,49	-4,91
0,1	0,48	-2,27	0,46	-3,10	0,44	-3,77	0,42	-4,34

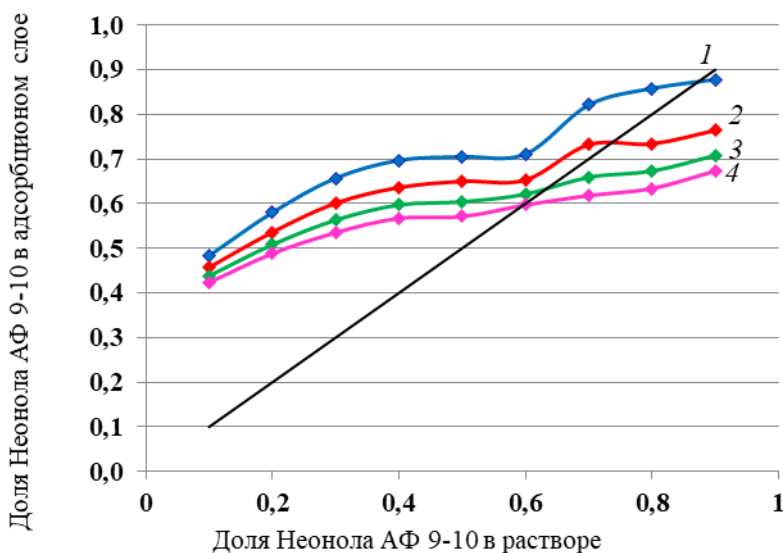


Рис. 3. Мольная доля реагента Неонол 9-10 в адсорбционном слое на границе раздела воздух — раствор при поверхностном натяжении, мН/м: 1 — 35; 2 — 40; 3 — 45; 4 — 50

Результаты расчета показали, что из бинарных растворов Неонола АФ 9-10 и олеата натрия формируются смешанные адсорбционные слои на границе раздела. Параметр взаимодействия β_σ в поверхностном адсорбционном слое имеет отрицательное значение на всем диапазоне концентраций и для всех вариантов состава бинарного раствора. То есть и при формировании адсорбционного слоя на границе раздела проявляется синергизм при взаимодействии исследуемых компонентов смеси, причем больший эффект взаимодействия проявляется при более низких

концентрациях смеси ПАВ. Из растворов, содержащих большую долю олеата натрия, на границе раздела формируется слой, обогащенный, по сравнению с раствором, неионогенным веществом. По мере увеличения содержания Неонола АФ 9-10 в бинарном растворе его доля в адсорбционном слое растет, причем этот рост тем больше, чем ближе концентрация раствора к области ККМ (рис. 3).

С точки зрения флотационного процесса больший интерес представляют характеристики насыщенного адсорбционного слоя. По полученным результатам видно, что при концентрациях растворов, близких к ККМ ($\sigma = 35 \text{ мН/м}$), большее взаимодействие между компонентами смешанного адсорбционного слоя проявляется для растворов состава Неонол А 9-10 : олеат натрия 5 : 5 и 6 : 5.

Литература

1. Курков А. В., Горохов И. Н., Пастухова И. В. Регулирующее действие органических межмолекулярных ассоциатов с водородной связью при флотации несulfидных минералов // Горный журнал. 2011. № 2. С. 44–48.
2. Synergetic Effect of the Mixed Anionic/Non-Ionic Collectors in Low Temperature Flotation of Scheelite / C. Chen et al. // Minerals. 2017. Iss. 6.
3. Филипова Л. О., Шапошникова Е. Л. Влияние дополнительного неионогенного собирателя на адсорбцию олеата натрия на поверхности кальцийсодержащих минералов в условиях повышенных температур // ГИАБ. 1997. № 2. С. 195–198.
4. Lafhaj Z., Filippov L. O., Filippova I. V. Improvement of calcium mineral separation contrast using anionic reagents: electrokinetics properties and flotation // Journal of Physics: Conference Series. 2017. Vol. 879. 012012.
5. Игнаткина В. А. Экспериментальные исследования изменений контрастности флотационных свойств кальциевых минералов // ФТПРПИ. 2017. № 5. С. 113–122.
6. Иванова В. А., Митрофанова Г. В., Перункова Т. Н. Сравнительная оценка действия алифатических и ароматических оксиэтилированных соединений при флотации кальцийсодержащих минералов // Современные процессы комплексной и глубокой переработки труднообогатимого минерального сырья (Плаксинские чтения — 2015): мат-лы междунар. совещания. Иркутск, 2015. С. 189–192.
7. Соболева О. А., Кривобокова М. В. Смешанные мицеллы и адсорбционные слои неионогенного поверхностно-активного вещества с катионным (мономерным и димерным) // Вестник Московского университета. Серия 2 — Химия. 2015. Т. 45, № 5. С. 344–349.
8. Sis H., Chander G., Chander S. Synergism in Sodium Oleate/Ethoxylated Nonylphenol Mixtures // Journal of Dispersion Science and Technology. 2005. Vol. 26, Iss. 5. P. 605–614.
9. Rosen M. J., Hua X. Y. Surface concentrations and molecular interactions in binary mixtures of surfactants // J. Colloid Interface Sci. 1982. Vol. 86, No. 1. P. 164–172.
10. Negm N. A., Tawfi S. M. Studies of monolayer and mixed micelle formation of anionic and nonionic surfactants in the presence of adenosine-5-monophosphate // J. Solution Chem. 2012. No. 41. P.335–350.
11. Holland P. M., Rubingh D. N. Nonideal multicomponent mixed micelle model // J. Phys. Chem. 1983. Vol. 87, No. 11. P. 1984119–0.
12. Самоорганизация в смешанных мицеллярных растворах цвиттер-ионного и анионного поверхностно-активных веществ / Д. А. Курышов и др. // Вестник Казанского технологического университета. 2013. Т. 16, № 1. С. 32–36.

Сведения об авторах

Женевская Алена Сергеевна

студентка, Апатитский филиал Мурманского государственного технического университета, г. Апатиты, Россия, zheneva98@yandex.ru

Митрофанова Галина Викторовна

кандидат технических наук, Горный институт ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия, gera@goi.kolasc.net.ru

Genevskaya Alena Sergeevna

Student, Apatity Branch of Murmansk State Technical University, Apatity, Russia, zheneva98@yandex.ru

Mitrofanova Galina Viktorovna

PhD (Engineering), Mining Institute of FRC KSC RAS, Apatity, Russia, gera@goi.kolasc.net.ru

ПРОМЫШЛЕННАЯ И ЛАБОРАТОРНАЯ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ЖИДКОГО СЕРНИСТОГО АНГИДРИДА НА ОСНОВЕ СЕРЫ И КИСЛОРОДА

В. В. Игин¹, М. А. Зеленова-Гюльалиева¹, К. В. Аксенчик²

¹Научно-исследовательский институт по удобрениям и инсектофунгицидам им. профессора Я. В. Самойлова, Череповец, Россия

²ФГБОУВО «Череповецкий государственный университет», Череповец, Россия

Аннотация

Рассматривается промышленная установка получения жидкого сернистого ангидрида на основе серы и кислорода, которая разработана в НИУИФ (патент № 2711642 от 17.01.2020). Принципиальным отличием предлагаемой промышленной схемы является применение технического кислорода вместо воздушного дутья и использование в аппаратурной схеме серной печи и конденсатора паров серы, совмещённых в одном корпусе. Для определения конструктивных параметров оборудования и отработки процессов приведено описание лабораторной установки получения жидкого сернистого ангидрида, разработанной и уже смонтированной в НИУИФ. В настоящий момент на установке проводятся эксперименты с целью наладки режима работы.

Ключевые слова:

жидкий сернистый ангидрид, сера, кислород, конденсация, сжигание.

INDUSTRIAL AND LABORATORY TECHNOLOGIES OF LIQUID SULPHUR DIOXIDE PRODUCTION BASED ON SULFUR AND OXYGEN

V. V. Igin¹, M. A. Zelenova-Gyulalieva¹, K. V. Aksenchik²

¹Y. Samoilov Research Institute of Fertilizers and Insectofungicides, Cherepovets, Russia

²Cherepovets State University, Cherepovets, Russia

Abstract

The article tells about the industrial unit for production of liquid sulfur dioxide based on sulfur and oxygen, which has been developed by Research Institute of Fertilizers and Insectofungicides (patent No. 2711642 dated 01/17/2020). The principal difference of the proposed industrial process is the use of technical oxygen instead of FDF and the use of a sulfur furnace and a sulfur vapor condenser combined in one housing. To determine the design parameters of equipment and to master the process, the article describes a lab unit for production of liquid sulfur dioxide, developed by and implemented at Research Institute of Fertilizers and Insectofungicides. At the moment, the lab unit is run to adjust the operating mode.

Keywords:

liquid sulphur dioxide, sulfur, oxygen, combustion, condensation.

Потребность в жидком сернистом ангидриде в Российской Федерации в настоящее время находится на уровне 18 000 т/год. Его основными потребителями в РФ и за рубежом являются целлюлозно-бумажные производства. Небольшое количество жидкого сернистого ангидрида используется в винодельческой промышленности в качестве консерванта, а также в производстве хлорсульфированного полиэтилена в качестве реагента.

Производство жидкого сернистого ангидрида (SO₂*) в Российской Федерации в настоящее время полностью отсутствует, а потребности в нем полностью удовлетворяются за счет импорта. Средняя цена одной тонны жидкого сернистого ангидрида является достаточно высокой и составляет от 305 до 345 долл. США с колебаниями в этом диапазоне в зависимости от конъюнктуры рынка. Целесообразно возобновление производства этого продукта в необходимом количестве с освобождением от его импорта.

В продолжении начатой работы, результаты которой рассмотрены в [1], была разработана промышленная установка получения жидкого сернистого ангидрида на основе серы и кислорода. Рассмотрим промышленную технологию производства жидкого сернистого ангидрида, которая разработана на основе патента № 2711642 от 17 января 2020 г. [2].

Технологическая схема включает в себя узел плавления и фильтрации серы, серный насос, серную печь, совмещённую с конденсатором паров серы, линию подачи технического кислорода в серную печь, конденсатор диоксида серы, холодильную установку, насос жидкого диоксида серы

и холодильники. Предложенное решение даёт снижение энергозатрат, исключает возможность кристаллизации жидкой серы в оборудовании и тем самым повышает надежность работы установки.

Схема установки представлена на рис. 1. Работа установки заключается в следующем. Кислород подаётся в серную печь, совмещённую с конденсатором паров серы (1), заполненную слоем кипящей жидкой серы, где происходит её горение с недостатком кислорода. После серной печи газообразный диоксид серы и пары серы поступают в конденсатор паров серы, являющийся её продолжением. Охлаждение газовой смеси и конденсация паров серы в конденсаторе осуществляются кипящей котловой водой при избыточном давлении ~ 150 кПа при температуре от 120 до 125 °С. После конденсатора жидкий конденсат серы под действием силы тяжести возвращается в серную печь, в которую осуществляется дозировка жидкой серы. После конденсатора паров серы газообразный диоксид серы доохлаждается в холодильной установке (2) и поступает в конденсатор диоксида серы (3), где происходит его конденсация. Из конденсатора транспортировка жидкого сернистого ангидрида осуществляется насосом (4) через теплообменник (5). Незначительное количество газообразного сернистого ангидрида, содержащегося в сдвух инертных газов из конденсатора диоксида серы, улавливается в санитарной башне (6).

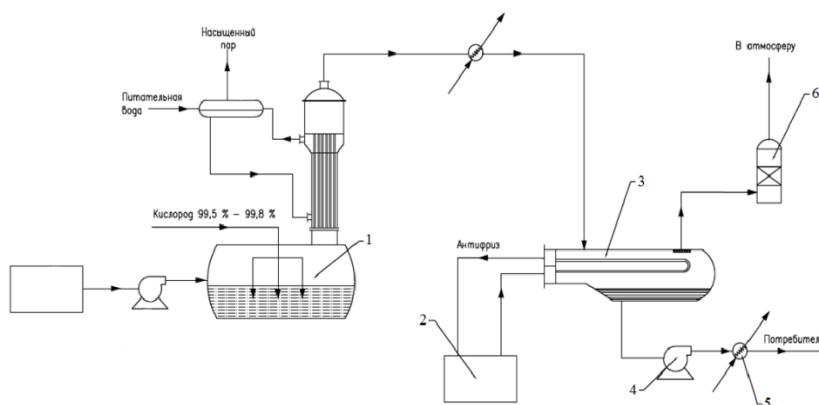


Рис. 1. Установка производства жидкого диоксида серы на основе серы и кислорода

В таблице приведены сравнительные расчётные данные по расходу сырья, материалов и энергоресурсов на одну тонну жидкого сернистого ангидрида, которые подтверждают существенное преимущество предлагаемой технологии в сравнении с существующими.

Сравнительные расчётные данные по расходу сырья, материалов и энергоресурсов на одну тонну жидкого сернистого ангидрида

Сырье, материалы и энергоресурсы	Расход на одну тонну жидкого SO ₂	
	существующая технология	предлагаемая технология
Сырье		
сера техническая, т	0,650	0,503
кислород технический (99,7 %), м ³	541*	352,0
Электроэнергия, кВт·ч	950	25,0
Вода питательная в котёл-утилизатор, м ³	3,90	—
Вода питательная в конденсатор паров серы, м ³	—	3,90
Вода оборотная на охлаждение SO ₂ -содержащего газа, м ³	—	4,5
Антифриз с T = -65 °С на охлаждение и конденсацию SO ₂ , т	0,75	—
Рассол CaCl ₂ с T = -10 °С на охлаждение и конденсацию SO ₂ , т	—	0,65
Пар (P = 0,6 МПа (абс.), T = 151 °С) на плавление серы, Гкал	0,03	0,03

* 541 м³ — удельный расход кислорода в составе воздуха.

Принципиальным отличием предлагаемой промышленной схемы является применение технического кислорода вместо воздушного дутья и использование в аппаратурной схеме серной печи и конденсатора паров серы, совмещённых в одном корпусе. Благодаря этим решениям в схеме не требуется осушка воздушного дутья и содержащего сернистый ангидрид газа, так как технический кислород и расплавленная сера, подаваемые в реактор-конденсатор, уже свободны от паров влаги. В существующих схемах требуется обязательная осушка воздуха, подаваемого на сжигание серы, а также газа, содержащего сернистый ангидрид.

В технологической схеме установки на производство одной тонны жидкого сернистого ангидрида требуются существенно меньшие энергозатраты, чем в существующих технологиях, так как не требуется применение компрессора для сжатия газа до 7–8 атм и энергозатратной холодильной установки с получением холода до $-65\text{ }^{\circ}\text{C}$. Разработанная промышленная установка может быть реализована на любой производственной площадке без привязки к сернокислотному производству. Отходом производства здесь является небольшое количество образующегося при чистках плавилки и реактора серного кека, вывозимого в отвал. Газообразный диоксид серы, содержащийся в сдувках инертного газа из конденсатора диоксида серы, улавливается в санитарной башне, что делает эту установку экологически чистой.

Рассмотрим лабораторную установку производства жидкого диоксида серы, схема которой представлена на рис. 2. На рис. 3 представлена реальная фотография лабораторной установки, а на рис. 4 — мнемосхема процесса.

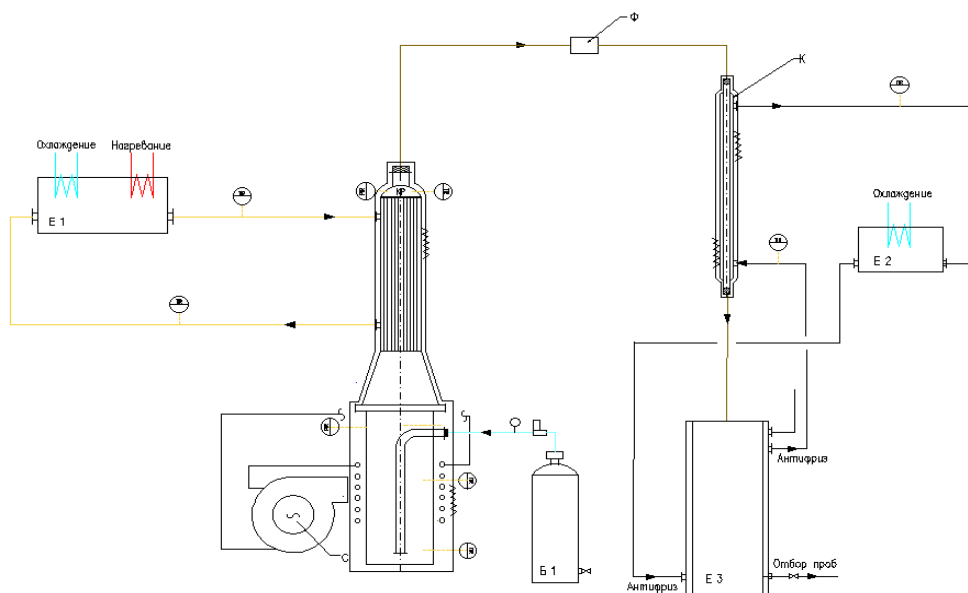


Рис. 2. Схема лабораторной установки получения жидкого сернистого ангидрида на основе серы и кислорода

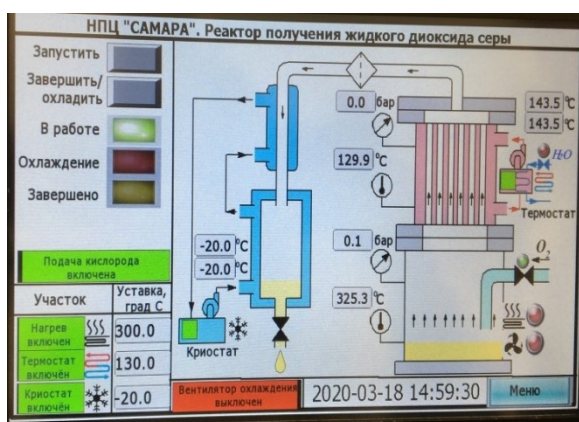


Рис. 3 Фото лабораторной установки получения жидкого сернистого ангидрида



Рис. 4 Мнемосхема процесса получения жидкого сернистого ангидрида

Твёрдая сера засыпается в комбинированный реактор поз. КА, где происходит её плавление за счет передачи тепла через стенку от электрической спирали. Комбинированный реактор для получения диоксида серы конструкционно разделен на две части (верхнюю и нижнюю), соединённые между собой фланцевым соединением. Высота всего аппарата достигает 600 мм. Нижняя часть (реактор) представляет собой цилиндрический вертикальный аппарат из нержавеющей стали, в который засыпается твёрдая сера для плавления и последующего сжигания. Реактор оборудован электрической спиралью. Кислород в количестве 1,5–3,0 л/мин подаётся в реактор снизу, в слой жидкой серы, барботированием. Слой жидкой кипящей серы составляет по высоте от 150 до 200 мм. Диаметр реактора — 100 мм, высота — до 250 мм. После того как в нижней части реактора будет расплавлена сера и достигнута температура её зажигания до 250 °С, в реактор начнет подаваться кислород из кислородного баллона поз. Б1 с концентрацией не менее 99,7 % O₂ для сжигания жидкой серы в недостатке кислорода. Сжигание серы происходит с полным расходом кислорода и получением практически 100 %-го газообразного диоксида серы. Регулирование производительности установки осуществляется изменением расхода кислорода в реакторе. При сжигании серы выделяется большое количество тепла (2214,68 ккал/кг S_ж), которое идет на подогрев поступающих в реактор потоков стекающей из конденсатора жидкой серы и подаваемого кислорода до температуры 444,6 °С и в основном на испарение серы, за счёт которого в реакторе устанавливается температура, равная температуре кипения жидкой серы (444,6 °С). Испарение серы в реакторе поддерживает оптимальный режим протекания реакции кислорода с жидкой серой.

Конденсация паров серы, поступающих вместе с образующимся диоксидом серы, происходит в верхней части комбинированного реактора. Верхняя часть реактора (конденсатор) представляет собой кожухотрубный теплообменник, соединённый с нижней частью реактора фланцевым соединением. По межтрубному пространству поступает высокотемпературное силиконовое масло, по трубкам — газообразный диоксид серы и пары серы. В трубках конденсатора происходит охлаждение и конденсация паров серы, которая стекает обратно в реактор. Комбинированный реактор теплоизолируется. Для охлаждения подогретого минерального масла в термостате поз. Е1 предусмотрен режим охлаждения минерального масла.

Работа лабораторного реактора периодическая и заключается в следующем. Реактор загружается твердой серой и монтируется в установке. Далее сера с помощью электрической спирали плавится и разогревается до температуры воспламенения, после чего в реактор подаётся кислород с дальнейшим получением и сжижением сернистого ангидрида. После израсходования серы реактор останавливается, демонтируется, очищается от остатков серы и снова ею загружается.

После конденсатора паров серы сернистый ангидрид проходит через фильтр, в котором улавливаются остатки сублимированной в реакторе серы. Фильтр представляет собой цилиндрический корпус из нержавеющей стали с установкой в нём фильтрующего материала из слоя стекловолокна. Конструкция фильтра разборная для обеспечения возможности снятия и установки фильтрующего материала.

Охлаждённый и освобождённый от паров серы сернистый газ поступает в конденсатор диоксида серы, охлаждающийся антифризом с помощью термостата поз. Е2 с входной температурой от -10 до -15 °С. Конденсатор представляет собой кожухотрубный теплообменник типа «труба в трубе», предназначенный для сжижения газообразного диоксида серы. По межтрубному пространству поступает антифриз, по трубке — газообразный диоксид серы и ее пары. Конденсатор теплоизолируется.

Приём и хранение жидкого диоксида серы производится в приёмном стакане, охлаждающемся антифризом, через рубашку. На стакане имеется крышка с резьбой. Крышка снабжена штуцером с вентилем для забора жидкого диоксида серы из стакана. Диаметр стакана 80 мм, высота 250 мм, диаметр стакана вместе с рубашкой 100 мм.

В настоящий момент установка смонтирована, проводятся лабораторные исследования. Полученный на установке жидкий диоксид серы исследуется на показатели, указанные в ГОСТ 2918–79.

Литература

1. Игин В. В., Зеленова М. А., Аксенчик К. В. Технология производства жидкого сернистого ангидрида на основе серы и кислорода // Труды Кольского научного центра. Химия и материаловедение. 2019. № 3. С. 106–113.
2. Пат. Рос. Федерация 2019105626/05. Установка для получения жидкого сернистого ангидрида от / Зеленова М. А., Игин В. В., Грабун Е. М. 27.02.2019 // Патент РФ. № 271164.

Сведения об авторах

Игин Владимир Васильевич

начальник отдела серной кислоты, кандидат технических наук, Научно-исследовательский институт по удобрениям и инсектофунгицидам им. профессора Я. В. Самойлова, г. Череповец, Россия, VIgin@phoasgro.ru

Зеленова-Гюльалиева Марина Александровна

аспирант, Череповецкий государственный университет, г. Череповец; научный сотрудник отдела серной кислоты, Научно-исследовательский институт по удобрениям и инсектофунгицидам им. профессора Я. В. Самойлова, г. Череповец, Россия, MZelenova@phoasgro.ru

Аксенчик Константин Васильевич

доцент кафедры химических технологий, кандидат технических наук, Череповецкий государственный университет, г. Череповец, Россия, akskos@mail.ru

Igin Vladimir Vasilievich

Head of Sulfuric Acid Department, PhD (Engineering), Y. Samoilov Research Institute of Fertilizers and Insectofungicides, Cherepovets, Russia, VIgin@phoasgro.ru

Zelenova-Gyulalieva Marina Alexandrovna

Postgraduate, Cherepovets State University, Cherepovets, Russia, Researcher at Sulfuric Acid Department, Y. Samoilov Research Institute of Fertilizers and Insectofungicides, Cherepovets, Russia, MZelenova@phoasgro.ru

Aksenchik Konstantin Vasilievich

Associate Professor, Department of Chemical Technologies, PhD (Engineering), Cherepovets State University, Cherepovets, Russia, akskos@mail.ru

DOI: 10.37614/2307-5252.2020.3.4.015

УДК 542.61

ЭКСТРАКЦИЯ Fe (III) И Zn (II) ИОННЫМИ ЖИДКОСТЯМИ В СИСТЕМЕ НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНГЛИКОЛЯ 425 И ХЛОРИДА НАТРИЯ

И. В. Зиновьева, М. И. Федорова, Ю. А. Заходяева, А. А. Вошкин

Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Москва, Россия

Аннотация

Представлены результаты экспериментальных исследований экстракции Fe (III) и Zn (II) ионными жидкостями на основе хлорида и роданида триоктилметиламмония в двухфазной водной системе на основе полипропиленгликоля 425 и хлорида натрия. Из полученных результатов сделан вывод, что данные экстрагенты эффективны для извлечения металлов из водных растворов, а двухфазные водные системы представляют собой «зеленую» альтернативу традиционным экстракционным системам.

Ключевые слова:

жидкостная экстракция, двухфазные водные системы, ионные жидкости, соли металлов, коэффициент распределения.

EXTRACTION OF Fe (III) AND Zn (II) BY IONIC LIQUIDS IN A SYSTEM BASED ON POLYPROPYLENE GLYCOL 425 AND SODIUM CHLORIDE

I. V. Zinov'eva, M. I. Fedorova, Yu. A. Zakhodyaeva, A.A. Voshkin

Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

Abstract

This work presents the experimental study results of Fe (III) and Zn (II) extraction by ionic liquids based on trioctylmethylammonium chloride and rhodanide in an aqueous two-phase system based on polypropylene glycol 425 and sodium chloride. Based on the results obtained, it was concluded that these extractants are effective for the extraction of metals from aqueous solutions, and aqueous two-phase systems represent a "green" alternative to traditional extraction systems.

Keywords:

liquid-liquid extraction, aqueous two-phase system, ionic liquids, metal salts, distribution coefficient.

Технический прогресс, интенсивные маркетинговые и рекламные стратегии, увеличение потребительского спроса привели к стремительному обороту электронного и электротехнического оборудования. В результате в мире ежегодно образуется большое количество отходов, которые представляют собой важную проблему из-за присущих им внутренней токсичности и потенциального воздействия на окружающую среду и требуют грамотной утилизации. Более того, отходы электроники также представляют собой важный вторичный источник элементов, имеющих большое значение. Основными составляющими многих продуктов электронных устройств, в частности в сфере информационных технологий, и коммуникационного оборудования являются ценные металлы, которые играют важную роль в нашей повседневной жизни (Fe, Ni, Al, Zn, Co, редкоземельные элементы, драгметаллы и др.) [1–3].

В настоящее время в промышленности преобладает гидрометаллургический метод извлечения металлов из растворов сложного состава. Проведение процесса при низких температурах и возможность регенерации реагентов — основные преимущества гидрометаллургии. Сегодня экстракционные процессы занимают значительное место в решении задач современной химии и технологии при разработке экологически безопасных методов выделения и разделения металлов [4]. Двухфазные водные системы на основе безопасных водорастворимых полимеров, представляющих отличную альтернативу токсичным органическим растворителям, показали себя как хороший вариант экстракционных систем для извлечения ценных металлов из растворов выщелачивания отходов электроники (аккумуляторы, батарейки) [5–7]. Для увеличения эффективности экстракции металлов в двухфазные водные системы вводят дополнительные органические или неорганические экстрагенты (иодид-ионы, ПАВ, дитизон, арсеназо III, 8-оксихинолин, ионные жидкости и др.) [8–10]. Из-за высокой экстракционной способности по отношению к Fe (III) и Zn (II) особый интерес представляют ионные жидкости на основе роданида и хлорида четвертичных аммониевых оснований (ЧАО).

Так, нашей научной группой проводится исследование по введению хлорида и роданида триоктилметиламмония в «зеленую» двухфазную водную систему полиэтиленгликоль 425 (ППГ 425) — хлорид натрия — вода. В настоящей работе представлены результаты экспериментальных исследований экстракционного извлечения Fe (III) и Zn (II) из хлоридных растворов в системе ППГ 425 (30 мас. %) — NaCl (8 мас. %) — H₂O. Были установлены зависимости коэффициентов распределения Fe (III) и Zn (II) в исследуемой экстракционной системе от содержания хлорида и роданида триоктилметиламмония (рис. 1, 2).

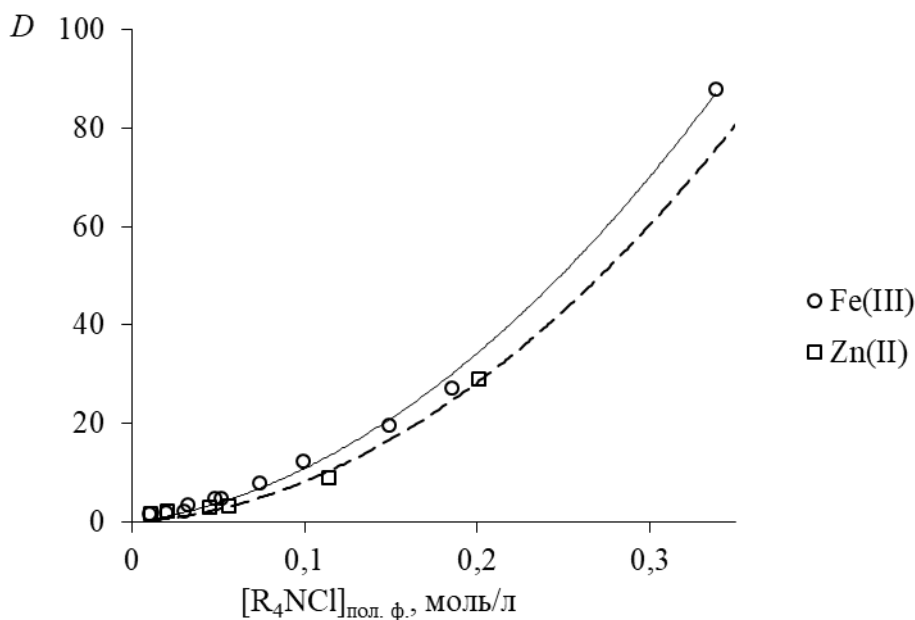


Рис. 1. Влияние концентрации хлорида триоктилметиламмония на извлечение ионов Fe (III) и Zn (II) в системе с полипропиленгликолем 425 и хлоридом натрия

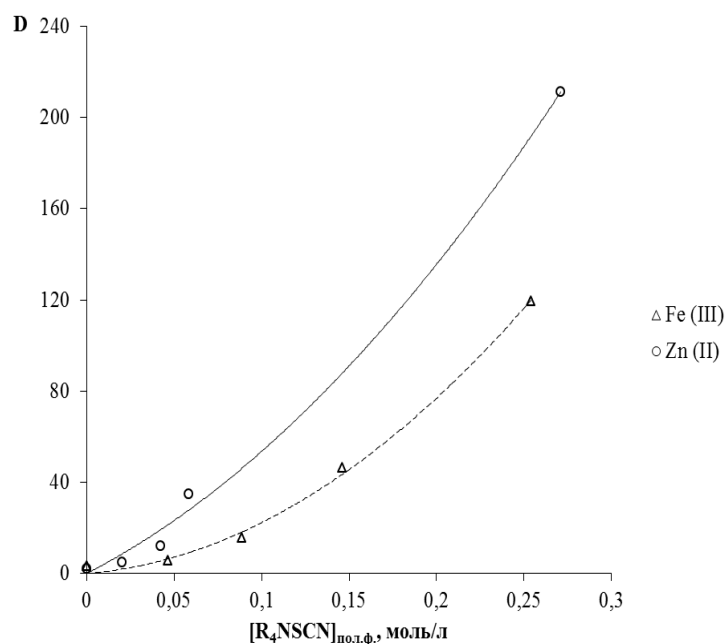


Рис. 2. Влияние концентрации роданида триэтилметиламмония на извлечение ионов Fe (III) и Zn (II) в системе с полипропиленгликолем 425 и хлоридом натрия

Как видно, введение в экстракционную систему хлорида триэтилметиламмония приводит к увеличению значений коэффициентов распределения ионов Fe^{3+} и Zn^{2+} . Образуя хлоридные анионные комплексы, металлы извлекаются в верхнюю фазу по анионнообменному механизму. При достижении содержания ионной жидкости в системе 0,35 моль/л происходит количественное извлечение металлов в полимерную фазу ($E > 98\%$).

В случае экстракции исследуемых металлов роданидом триэтилметиламмония в двухфазной водной системе значения коэффициентов распределения в два раза выше, чем в системе с хлоридом ЧАО. При этом концентрация ионной жидкости составляет $\sim 0,25$ моль/л.

Таким образом, изучена экстракция ионов переходных металлов из хлоридных растворов с использованием полипропиленгликоля 425, выступающего в качестве замены органическим растворителям. Предложенная система может быть использована для эффективного извлечения ионов металлов из водных растворов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-24170, а также при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Москвы в рамках научного проекта № 19-33-70011.

Литература

1. Zhang L., Xu Z. A review of current progress of recycling technologies for metals from waste electrical and electronic equipment // J. Clean. Prod. 2016. Vol. 127. P. 19.
2. Karmakar R., Sen K. Aqueous biphasic extraction of metal ions: An alternative technology for metal regeneration // J. Molec. Liq. 2019. Vol. 273. P. 231.
3. Recovery of metals from waste electrical and electronic equipment (WEEE) using unconventional solvents based on ionic liquids / N. Schaeffer et al. // Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. 2018. Vol. 48. P. 859–922.
4. Aqueous two-phase systems: Towards novel and more disruptive applications / A. P. João et al. // Fluid Phase Equilib. 2020. Vol. 505. Article 112341.
5. Extraction separation of the components of leach liquors of batteries / Y. A. Zakhodyaeva et al. // Theor. Found. Chem. Eng. 2017. Vol. 57. P. 883.
6. Complex extraction of metals in an aqueous two-phase system based on poly(ethylene oxide) 1500 and sodium nitrate / Yu. A. Zakhodyaeva et al. // Molecules. 2019. Vol. 24, No. 2. Article 24224078.
7. A comparative study on extraction of Fe (III) from chloride leach liquor using TBP, Cyanex 921 and Cyanex 923 / R. K. Mishra et al. // Hydrometallurgy. 2011. Vol. 104. P. 298.

- Green selective recovery of lanthanum from Ni-MH battery leachate using aqueous two-phase systems / W. C. M. De Oliveira et al. // Chem. Eng. J. 2017. Vol. 322. P. 346.
- Bulgariu L., Bulgariu D. Extraction of metal ions in aqueous polyethylene glycol–inorganic salt two-phase systems in the presence of inorganic extractants: Correlation between extraction behaviour and stability constants of extracted species // J. Chromatogr. A. 2008. Vol. 1196–1197. P. 117.
- Extraction of Fe (III), Zn (II), and Mn (II) using a system with a green solvent for trioctylmethylammonium thiocyanate / M. I. Fedorova et al. // Teor. Found. Chem. Eng. 2020. Vol. 54, No. 2. P. 313–318.

Сведения об авторах

Зиновьева Инна Владимировна

младший научный сотрудник, Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, г. Москва, Россия, iz@igic.ras.ru

Федорова Мария Игоревна

младший научный сотрудник, Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, г. Москва, Россия, mif@igic.ras.ru

Заходяева Юлия Алексеевна

старший научный сотрудник, кандидат химических наук, Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, г. Москва, Россия, yz@igic.ras.ru

Вошкин Андрей Алексеевич

заместитель директора по научной работе, доктор технических наук, Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, г. Москва, Россия, aav@igic.ras.ru

Zinov'eva Inna Vladimirovna

Junior Researcher, Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, iz@igic.ras.ru

Fedorova Maria Igorevna

Junior Researcher, Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, mif@igic.ras.ru

Zakhodyaeva Yulia Alekseevna

Senior Researcher, PhD (Chemistry), Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, yz@igic.ras.ru

Voshkin Andrey Alekseevich

Deputy Director for Research, Dr. Sc. (Engineering), Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, aav@igic.ras.ru

DOI: 10.37614/2307-5252.2020.3.4.016

УДК 691

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СЕРПЕНТИНСОДЕРЖАЩЕЙ ДОБАВКИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Н. К. Манаква¹, Т. К. Иванова^{1,2}, О. В. Суворова¹, И. П. Кременецкая¹

¹Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ «Кольский научный центр РАН», Апатиты, Россия

²Лаборатория природоподобных технологий и техносферной безопасности Арктики ФИЦ «Кольский научный центр РАН», Апатиты, Россия

Аннотация

Изучена возможность утилизации отработанного магнезиально-силикатного реагента в качестве активной добавки к пеносиликатам на основе кремнеземсодержащей матрицы. Получены вспененные материалы с упорядоченной структурой и улучшенными физико-техническими характеристиками, которые можно рекомендовать к использованию в качестве теплоизоляционных материалов для повышения энергосбережения в неблагоприятных климатических условиях.

Ключевые слова:

магнезиально-силикатный реагент, серпентин, техногенные отходы, теплоизоляционные материалы, пеносиликаты, пеностекло.

USE OF A SERPENTINE-CONTAINING ADDITIVE FOR OBTAINING THERMAL INSULATION MATERIALS

N. K. Manakova¹, T. K. Ivanova^{1,2}, O. V. Suvorova¹, I. P. Kremenetskaya¹

¹Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC "Kola Science Centre RAS", Apatity, Russia

²Laboratory of Nature-Inspired Technologies and Environmental Safety of the Arctic, Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia

Abstract

The possibility of utilizing the used magnesia-silicate reagent as an active additive to foam silicates based on a silica-containing matrix was studied. Foamed materials with an ordered structure and improved physical and technical characteristics were obtained, which can be recommended for use as heat-insulating materials to increase energy conservation in adverse climatic conditions.

Keywords:

magnesia-silicate reagent, serpentine, industrial waste, heat-insulating materials, foam silicates, foam glass.

Переработка отходов является не только необходимым условием защиты окружающей среды, но и средством глобального ресурсо- и энергосбережения. Одним из недостатков отечественной промышленности является ее высокая ресурсоемкость, обусловленная в том числе и низким уровнем использования вторичного сырья. К настоящему времени в Мурманской области накоплены миллиарды тонн горнопромышленных отходов, как правило, являющихся ценным сырьем для ряда отраслей промышленности. Одно из возможных решений данной проблемы — использование отходов в качестве вторичного сырья для производства строительных материалов различного типа: керамических, теплоизоляционных и пеностекольных.

В ряде работ, посвященных получению строительных материалов, предлагается использование в качестве исходного сырья дешевых техногенных отходов горнодобывающих и перерабатывающих предприятий, а также доступного природного кремнеземсодержащего сырья [1–6].

На основе анализа литературных данных и исследований в рамках изучения низкотемпературного синтеза стеклофазы [7] разработана силикатная матрица из техногенного кремнеземсодержащего сырья для получения блочных вспененных материалов [8]. Полученные пористые материалы характеризовались низкой плотностью и теплопроводностью при наличии высокопористой структуры. Структура материала с равномерным распределением пор обеспечивает стабильные показатели физико-технических свойств.

Цель данной работы — изучить возможность утилизации отработанного магнезиально-силикатного реагента на основе серпентинито-магнезита (Халиловское месторождение магнезита, Оренбургская обл.) в качестве активной добавки при получении пеностеклокристаллических материалов.

Серпентинито-магнезит прокаливали в лабораторной электрической вращающейся печи при температуре 650–700 °С. Далее полученный термообработанный порошок гранулировали с использованием турболопастного смесителя-гранулятора типа ТЛ 020. Процесс гранулирования и свойства гранул описаны в работах [9, 10]. Реагент-осадитель после взаимодействия с пробой подотвальных вод Гайского ГОКа был высушен при комнатной температуре и измельчен до порошка с удельной поверхностью 8,8 м²/г. Подготовленный таким образом материал использовали в качестве модифицирующей добавки к шихте для получения теплоизоляционного материала.

Объекты и методы исследования

Исследования по получению теплоизоляционных пеносиликатных материалов проводили на основе следующих сырьевых составляющих: 1) кремнеземсодержащий отход на основе опоки (микрокремнезем) Сухоложского месторождения с удельной поверхностью 117,6 м²/г, насыпной плотностью 471 кг/м³; 2) отходы обогащения апатитоневелиновых руд хибинских месторождений с удельной поверхностью 0,80 м²/г, насыпной плотностью 1500 кг/м³; 3) отработанный реагент-осадитель из серпентина Халиловского месторождения с удельной поверхностью 8,8 м²/г. Химический состав используемых сырьевых материалов представлен в табл. 1.

Химический состав сырья

Компонент	Содержание оксидов, мас. %									
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	P ₂ O ₅	Na ₂ O	K ₂ O	п. п. п.
КО	73,79	0,95	11,07	4,40	0,71	0,87	–	0,37	1,54	5,77
АНХ	35,98	4,43	16,60	12,22	9,13	1,25	4,11	10,77	4,59	1,00
ОС	36,70	–	0,20	8,20	0,60	41,8	–	–	–	12,7

Примечание. КО — кремнеземсодержащий отход на основе опоки, АНХ — апатитонефелиновые хвосты, ОС — отработанный реагент-осадитель.

Для получения пеносиликатов использовалась шихта состава, мас. %: кремнеземсодержащий отход 65–68, гидроксид натрия (в пересчете на Na₂O) 17–20, апатитонефелиновые отходы (фр. -1 мм) 15, модифицирующие добавки 5–17,5 (сверх 100 %).

Блочные вспененные материалы получали путем приготовления жидкостекольной композиции с добавлением минеральных наполнителей и модифицирующих добавок. Компоненты шихты тщательно перемешивали, добавляли водный раствор гидроксида натрия. Для ускорения процесса коагуляции микрокремнезема смесь подвергали гидротермальной обработке при температуре 90 °С 5–7 мин. Затем в керамических разъемных формах методом уплотнения шихты готовили образцы-цилиндры, которые подвергали вспучиванию при температурах от 650 до 700 °С с интервалом в 25 °С и изотермической выдержкой 20–35 мин.

Измерение удельной поверхности сырьевых материалов производили по методу БЭТ. Рентгенофазовый анализ выполняли на дифрактометре ДРОН-2 (CuK_α-излучение). ИК-спектры микрокремнезема и пеносиликатов на его основе снимались на Фурье ИК-спектрометре Nicolet 6700 FTIR. Термический анализ вспененных образцов проводили на дериватографе системы Паулика, Паулика и Эрдеи (Венгрия) при скорости нагрева 10 °С/мин. Микроскопические исследования проводились на сканирующем микроскопе SEM LEO 420.

Физико-химические и теплофизические свойства пеносиликатных материалов из кремнеземсодержащего сырья определялись с учетом требований ГОСТ 17177–94 «Материалы и изделия строительные теплоизоляционные. Методы испытаний», ГОСТ 16381–77 «Материалы и изделия строительные теплоизоляционные. Классификация и общие технические требования». Для определения коэффициента теплопроводности использовался электронный измеритель теплопроводности ИТП-МГ 4.

Результаты и обсуждение

При обработке микрокремнезема раствором гидроксида натрия образуются гидросиликаты натрия, которые после предварительной сушки частично дегидратируются и при нагреве выше температуры 300 °С начинают вспениваться, образуя пористую структуру материала. Важными факторами, влияющими на микро- и макроструктуры щелочно-силикатного материала, являются параметры времени образования пор и стеклование межпоровой системы высокопористой структуры. При медленном нагреве сырьевой смеси можно получить вспученную массу с малыми порами, а при быстром нагреве происходит ее вскипание с запаздыванием структурообразования высокопористой системы [11]. В связи с этим в работе использовали метод постепенного нагрева шихты до температуры вспучивания.

Экспериментальные исследования взаимосвязи состава шихты, температурно-временного режима, макроструктуры и свойств образцов пеносиликатных материалов на основе описанной выше жидкостекольной композиции без использования добавок позволили подобрать оптимальные условия их получения: гидротермальная обработка при 90 °С в течение 6 мин и вспенивание при 700 °С в течение 25 мин.

Общим недостатком практически всех щелочно-силикатных вспученных материалов является низкая устойчивость к водным растворам. Полученные пеносиликаты также обладают относительно высоким водопоглощением и их физико-технические свойства нуждаются в корректировке.

Улучшение технических характеристик возможно при использовании специальных добавок, которые способствуют формированию высокопористой структуры пеносиликатов. Практически любая добавка, вводимая в состав жидкого стекла, оказывает влияние не только на его свойства, но и на формирование пиропластической массы, что в конечном итоге ведет к изменению свойств готового материала [11].

Введение в исходную шихту серпентинсодержащей добавки при 700 °С приводит к интенсивному вспениванию, что способствует образованию высокопористой структуры с включением большого количества макропор. Понижение температуры позволяет получить пеносиликаты с равномерным распределением пор, которое характерно для материалов с оптимальными техническими характеристиками.

В таблице 2 представлены основные технические свойства пеностеклового материала, полученного при оптимальных условиях.

Таблица 2

Технические свойства пеносиликатов с серпентинсодержащими добавками

№	Содержание компонентов, %					$T_{\text{термообработки}},$ °С	$\rho, \text{ г/см}^3$	$R_{\text{сж}}, \text{ МПа}$	$\lambda, \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$	$W, \%$
	КО	Na ₂ O*	АНХ	ИС	ОС					
2	67	18	15	10	–	675	0,30	1,7	0,060	27
3	67	18	15	10	–	650	0,36	2,4	0,061	14
4	67	18	15	–	10	675	0,35	1,9	0,060	25
5	67	18	15	–	10	650	0,36	2,6	0,061	12

* В виде раствора NaOH; ρ — плотность, $R_{\text{сж}}$ — прочность при сжатии, λ — теплопроводность, W — водопоглощение; КО — кремнеземсодержащий отход на основе опоки, АНХ — апатитонепелиновые хвосты, ИС — исходный реагент из серпентинита, ОС — отработанный реагент.

Анализ полученных данных показал, что использование в качестве добавки как исходного, так и отработанного серпентинсодержащего реагента позволяет получить вспененные материалы с удовлетворительными физико-техническими свойствами. Использование отхода на основе серпентина позволяет снизить температуру вспенивания композиции из кремнеземсодержащего сырья до 650 °С, при которой достигается наименьшее значение водопоглощения.

На рисунке 1 приведены результаты ИК-спектроскопии кремнеземсодержащего отхода на основе опоки и пеносиликатных материалов на его основе. Известно, что инфракрасные спектры поглощения кристаллических силикатов характеризуются набором узких полос поглощения с определенными частотами колебаний. Вещества в стеклообразном состоянии дают огибающий спектр с сохранением тех же частот спектра. Анализ сглаженного характера ИК-спектра пеносиликатов позволяет предположить наличие стеклофазы в образцах [12], что свидетельствует о начале стеклообразования уже при относительно низкой температуре — 700 °С. Результаты ИК-спектроскопии согласуются с РФА пеносиликатов, который фиксирует в основном аморфный характер образцов.

Анализ термограмм (рис. 2) показал схожий характер кривых для всех исследуемых образцов вспененного материала. Наблюдаются пики в диапазоне температур 134–153, 522–524, 734–743 °С. Как известно из литературных источников [13], при температурах 100–300 °С происходит полимеризация силикатов натрия в дисиликаты натрия Na₂Si₂O₅. Эндотермический эффект в области температур 522–650 °С свидетельствует о начале полиморфного превращения дисиликата натрия. Эндотермические эффекты при 732–743 °С можно отнести к началу процесса кристаллизации кварца. Модифицирующая добавка из отработанного серпентинсодержащего реагента, по-видимому, в незначительной мере способствует интенсификации этих процессов, что позволяет снизить температуру тепловой обработки.

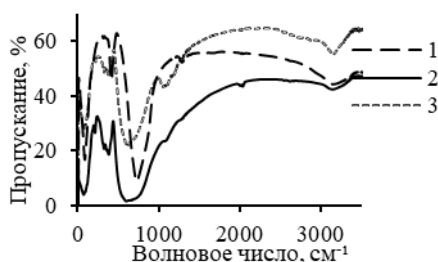


Рис. 1. ИК-спектры кремнеземсодержащего компонента из опоки (1), пеносиликатов на основе силикатной матрицы без активных добавок (2) и с серпентинсодержащей добавкой (3)

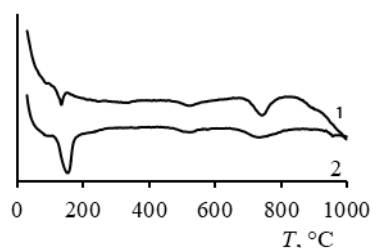


Рис. 2. Дериватограммы пеностеклового материала на основе силикатной матрицы без активных добавок (1) и с серпентинсодержащей добавкой (2)

Визуальный осмотр полученных образцов показал, что благодаря пластичности и подвижности смеси с добавкой отработанного реагента-осадителя на основе серпентина вспененные образцы имеют геометрию и размеры формы, в которой их получают. Срез вспененного материала едва заметно блестит, что является типичным признаком стекловидных материалов. Макроструктура пеносиликата характеризуется чередованием мелких пор, размер которых составляет доли миллиметра, и наличием более крупных пор (1–1,5 мм), при этом наблюдается относительно равномерное для таких материалов распределение пор по всему объему вспененного материала. Форма пор в образцах разнообразна — закрытые поры при соединении с петлеобразными переходят в открытые. Такая псевдооткрытая пористость предрасполагает к улучшению технических свойств пеносиликата.

Исследование микроструктуры показало наличие хаотичного распределения пор, отличающихся по форме и размеру, что свидетельствует об интенсивном процессе порообразования (рис. 3). Межпоровые перегородки толщиной 12–50 мкм представляют собой микропористый материал с размером пор порядка 1–2 мкм. Вязкость расплава такова, что стенки пор не разрываются полностью, а покрываются множественными отверстиями. Также следует отметить, что внутрипоровая поверхность вся испещрена включениями различной формы. Анализ микроморфологии материала показал, что при подобранном составе шихты и температуре вспенивания достигается получение расплава с оптимальной вязкостью, которая способствует формированию высокопористой структуры.

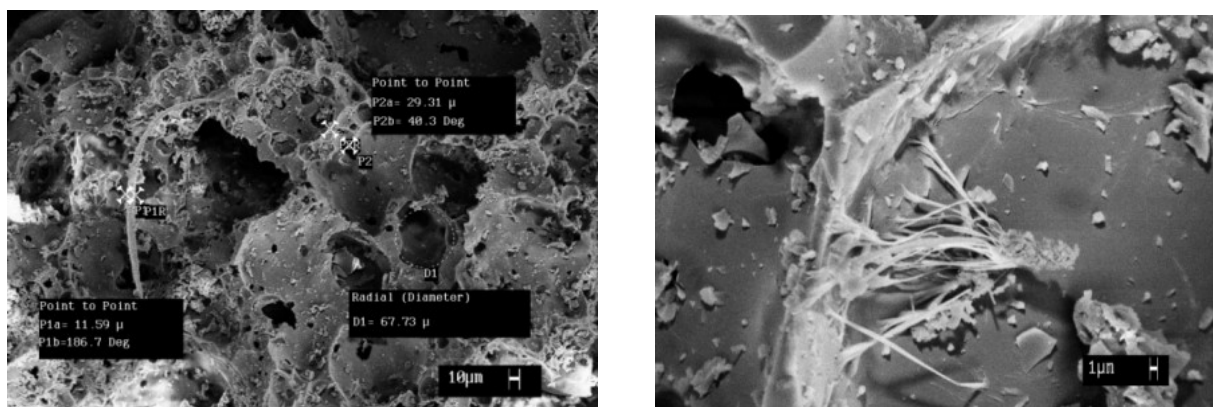


Рис. 3. Микроструктура пеносиликата с серпентинсодержащей добавкой (температура вспенивания 650 °С)

Заключение

Таким образом, проведенные исследования показали, что добавка как исходного, так и отработанного магнезиально-силикатного реагента позволяет получить вспененные материалы с упорядоченной структурой и улучшенными физико-техническими свойствами. Использование отработанного реагента в качестве активной добавки при получении пеносиликатных теплоизоляционных материалов позволит решить вопрос его утилизации.

Благодарности

Авторы выражают признательность сотрудникам лаборатории физико-химических методов анализа В. В. Семушину, Т. И. Макаровой, Н. С. Цветову, Г. И. Кадыровой, Т. И. Лобачевой.

Литература

1. Жакипбаев Б. Е., Спиридонов Ю. А., Сигаев В. Н. Использование горных пород для получения пеностекла // *Стекло и керамика*. 2013. № 4. С. 47–50.
2. Теплоизоляционный материал на основе опокового сырья / Л. К. Казанцева и др. // *Строительные материалы*. 2013. № 5. С. 85–88.
3. Кетов А. А. Получение строительных материалов из гидратированных полисиликатов // *Строительные материалы*. 2012. № 11. С. 22–24.
4. Подготовка пенообразующей смеси для получения пеностекла на основе диатомита / В. Е. Маневич и др. // *Строительные материалы*. 2012. № 7. С. 100–102.

5. Физико-химические исследования альтернативных сырьевых материалов — опок для производства пеностекла и пеноматериалов / А. А. Жималов и др. // Стекло и керамика. 2018. № 10. С. 15–18.
6. Производство стеклообразных пеноматериалов: проблемы и решения / Р. Г. Мелконян и др. // Вестник Кольского научного центра РАН. 2018. № 1. С. 133–156.
7. Пат. 2246457 Рос. Федерация, МПК⁷ С 03 С 11/00. Шихта для получения пеностекольного облицовочного материала / Калинин В. Т., Макаров В. Н., Суворова О. В., Макаров Д. В., Кулькова Н. М.; Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева Кольского научного центра РАН. № 2003118339/03; заявл. 17.06.2003; опубл. 20.02.2005, Бюл. № 5.
8. Манакова Н. К., Суворова О. В. Теплоизоляционные материалы на основе кремнеземсодержащего сырья // Труды Кольского научного центра РАН. 2015. № 31. С. 262–564.
9. Иванова Т. К., Кременецкая И. П., Гуревич Б. И. Получение и технологические характеристики гранулированного магнезиально-силикатного реагента // Химическая технология. 2018. Т. 20, № 1. С. 2–10.
10. Иванова Т. К., Кременецкая И. П. Получение гранулированного серпентинито-магнезита с применением смесителя-гранулятора периодического действия // Наука и образование в арктическом регионе: мат-лы междунар. науч.-практич. конф. Мурманск, 2016. С. 68–73.
11. Особенности получения щелочно-силикатных теплоизоляционных материалов / С. Н. Леонович и др. // Наука и техника. 2012. № 6. С. 45–50.
12. Бобкова Н. М. Физическая химия силикатов и тугоплавких соединений: учебник для спец. «Хим. технология вяжущих материалов», «Хим. технология керамики и огнеупоров», «Хим. технология стекла и ситаллов». Мн.: Высш. шк., 1984. 256 с.
13. Корнеев В. И., Данилов В. В. Производство и применение растворимого стекла: Жидкое стекло. Л.: Стройиздат, Ленинградское отделение, 1991. 176 с.

Сведения об авторах

Манакова Надежда Кимовна

кандидат технических наук, научный сотрудник, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия, n.manakova@ksc.ru

Иванова Татьяна Константиновна

аспирант, младший научный сотрудник, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия; Лаборатория природоподобных технологий и техносферной безопасности Арктики ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия, tk.ivanova@ksc.ru

Суворова Ольга Васильевна

кандидат технических наук, старший научный сотрудник, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия, ov.suvorova@ksc.ru

Кременецкая Ирина Петровна

кандидат технических наук, старший научный сотрудник, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия, i.kremenetskaia@ksc.ru

Manakova Nadezhda Kimovna

PhD (Engineering), Researcher, Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, Russia, n.manakova@ksc.ru

Ivanova Tatiana Konstantinovna

Junior Researcher, Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, Russia; Laboratory of Nature-Inspired Technologies and Environmental Safety of the Arctic, Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, tk.ivanova@ksc.ru

Suvorova Olga Vasilievna

PhD (Engineering), Senior Researcher, Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, Russia, ov.suvorova@ksc.ru

Kremenetskaya Irina Petrovna

PhD (Engineering), Senior Researcher, Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, Russia, i.kremenetskaia@ksc.ru

ВЛИЯНИЕ АЛЮМИНИЯ И ЖЕЛЕЗА НА ОСАЖДЕНИЕ ЦИНКА ИЗ ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ

А. Н. Щербакова¹, Т. К. Иванова^{2,3}, И. П. Кременецкая²

¹Апатитский филиал Мурманского государственного технического университета, Апатиты, Россия

²Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ «Кольский научный центр РАН», Апатиты, Россия

³Лаборатория природоподобных технологий и техносферной безопасности Арктики ФИЦ «Кольский научный центр РАН», Апатиты, Россия

Аннотация

Представлены результаты экспериментального и термодинамического моделирования взаимодействия оксида магния с сульфатными растворами цинка, в том числе в присутствии железа и алюминия. Показано, что в зависимости от условий цинк осаждается в виде оксида, карбоната, гидроксида, основной соли. Железо и алюминий оказывают существенное влияние на характер осаждения цинка.

Ключевые слова:

раздельное осаждение, цинк, железо, алюминий, Гайский ГОК.

INFLUENCE OF ALUMINUM AND IRON ON ZINC DEPOSITION FROM HIGHLY CONCENTRATED SOLUTIONS

A. N. Shcherbakova¹, T. K. Ivanova^{2,3}, I. P. Kremenetskaya²

¹Apatity Branch of Murmansk State Technical University, Apatity, Russia

²Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC "Kola Science Centre RAS", Apatity, Russia

³Laboratory of Nature-Inspired Technologies and Environmental Safety of the Arctic, Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia

Abstract

The paper presents the results of experimental and thermodynamic modeling of the interaction of magnesium oxide with zinc sulfate solutions, including in the presence of iron and aluminum. It has been shown that depending on the conditions, zinc is deposited as an oxide, carbonate, hydroxide, and basic salt. Iron and aluminum have a significant influence on the deposition of zinc.

Keywords:

separate deposition, zinc, iron, aluminum, Gaisky GOK.

Цинк занимает третье место вслед за алюминием и медью по объему использования в мире среди цветных металлов. Используется цинк прежде всего как средство защиты от коррозии. Около пятидесяти процентов всего добытого в мире цинка идет на оцинкование металлических изделий и производство оцинкованной стали. Кроме того, важнейшим функциональным материалом, который применяется во многих областях техники, является оксид цинка. Будучи оптически прозрачным широкозонным полупроводником, оксид цинка используется для производства компонентов полупроводниковых приборов, датчиков, УФ-фильтров, солнечных батарей и т. д. [1].

Традиционным сырьем для получения цинка являются полиметаллические руды. При этом значительное количество его соединений сосредоточено в высококонцентрированных техногенных растворах, которые в настоящее время все чаще относят к гидрометаллургическому сырью. Например, при разработке медно-колчедановых месторождений в результате сброса сточных вод в отработанные карьеры образуются техногенные озера, в которых происходит накопление металлов как в водах, так и в донных отложениях. Сточные и промывные воды, как правило, содержат в своем составе ионы тяжелых металлов — железо, хром, свинец, медь, цинк, никель, кадмий и др. По качественным и количественным характеристикам техногенные воды горных предприятий цветной металлургии могут быть эффективным источником металлов [2].

В настоящее время одним из самых распространенных методов обработки загрязненных вод является известкование, которое позволяет выделить основную массу тяжелых и цветных металлов в виде гидроксидов и основных солей без их разделения. Осадки после известкования не

используются и поступают в хвостохранилища. В связи с этим возникает проблема селективного извлечения металлов из загрязненных водных объектов с возможностью их дальнейшего использования. Известен способ отдельного осаждения металлов с использованием кальцинированной соды. Однако большой расход дорогого реагента приводит к необходимости искать, подбирать и разрабатывать более дешёвые аналоги. Ранее установлено, что термоактивированные серпентиновые минералы обладают способностью осаждать металлы из высококонцентрированных растворов [3, 4]. Термосерпентин, благодаря наличию активного оксида магния в своем составе, обладает кислотонейтрализующей способностью. В рамках проводимого исследования изучена химия процесса осаждения металлов, в первую очередь цинка, алюминия и железа, с использованием оксида магния в качестве реагента-осадителя.

Объекты и методы исследования

В настоящей работе изучен процесс осаждения металлов на примере модельного раствора подотвальных вод Гайского ГОКа, характеризующихся высокой минерализацией. Содержание в растворе цинка составило величину порядка 0,4 г/л, алюминия 2,0 г/л и железа 2,5 г/л. Изучены системы следующего состава: $ZnSO_4 - MgO - H_2O$, $ZnSO_4 - Fe_2(SO_4)_3 - MgO - H_2O$, $ZnSO_4 - Al_2(SO_4)_3 - MgO - H_2O$. В качестве реагента-осадителя использовали оксид магния.

Эксперименты выполнены в реакционных сосудах из инертного материала (полипропилена). Навеску оксида магния помещали в раствор объемом 500 мл. Полученную суспензию периодически перемешивали. Отбор проб осуществляли через 24 ч и 30 сут взаимодействия. При отборе проб каждый раз контролировали pH суспензии. Аликвоту (1 мл) брали из надосадочной части предварительно отстоянного раствора. Остаточное содержание катионов металлов в растворе определяли на масс-спектрометре с индукционно-связанной плазмой ELAN-9000 DRC-e (Perkin Elmer, США).

Термодинамическое моделирование осаждения цинка из сульфатного раствора проводилось с помощью пакета программ HCh [5]. В качестве индивидуальных цинксодержащих фаз при расчетах учтены цинкозит $ZnSO_4$, цинкит ZnO , смитсонит $ZnCO_3$, гидроксид цинка $Zn(OH)_2$.

Результаты и обсуждение

На первом этапе исследования получены данные, описывающие взаимодействие раствора сульфата цинка с компонентом магнезиально-силикатного реагента — оксидом магния. На рис. 1 представлены зависимости концентрации цинка в растворе от pH при различной продолжительности взаимодействия. В системе $ZnSO_4 - MgO - H_2O$ через одни сутки взаимодействия в интервале значений pH от 6 до 7 наблюдается снижение концентрации цинка в растворе примерно с 350 до 150 мг/л, дальнейшее увеличение pH не приводит к уменьшению содержания этого компонента (рис. 1). Через 30 сут взаимодействия остаточное содержание цинка в растворе составляет от 0,5 до 3 мг/л. Сравнение результатов экспериментального и термодинамического моделирования показало, что через сутки взаимодействия в системе осаждается фаза, близкая к оксиду цинка. Через 30 сут осадок состоит из смеси ZnO , $ZnCO_3$ и $Zn(OH)_2$.

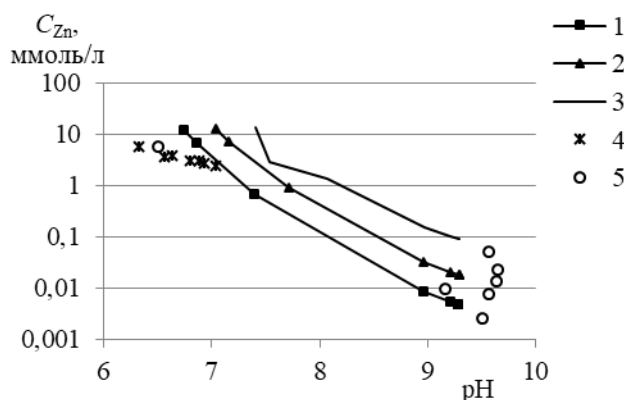


Рис. 1. Зависимости концентрации цинка в растворе от pH, построенные по результатам термодинамического моделирования (осажденные фазы ZnO (1), $ZnCO_3$ (2), $Zn(OH)_2$ (3)) и по экспериментальным данным при продолжительности взаимодействия 24 ч (4) и 30 сут (5)

Наличие в исходном растворе макроколичеств железа и алюминия может оказать существенное влияние на осаждение цинка в результате образования сорбционно-активных осадков на основе данных компонентов. Коагулянты на основе сульфатов железа и алюминия широко применяются для выведения примесей различной природы из растворов. На рис. 2 представлены экспериментальные данные по осаждению цинка (II) для систем $ZnSO_4 - MgO - H_2O$, $ZnSO_4 - Fe_2(SO_4)_3 - MgO - H_2O$, $ZnSO_4 - Al_2(SO_4)_3 - MgO - H_2O$.

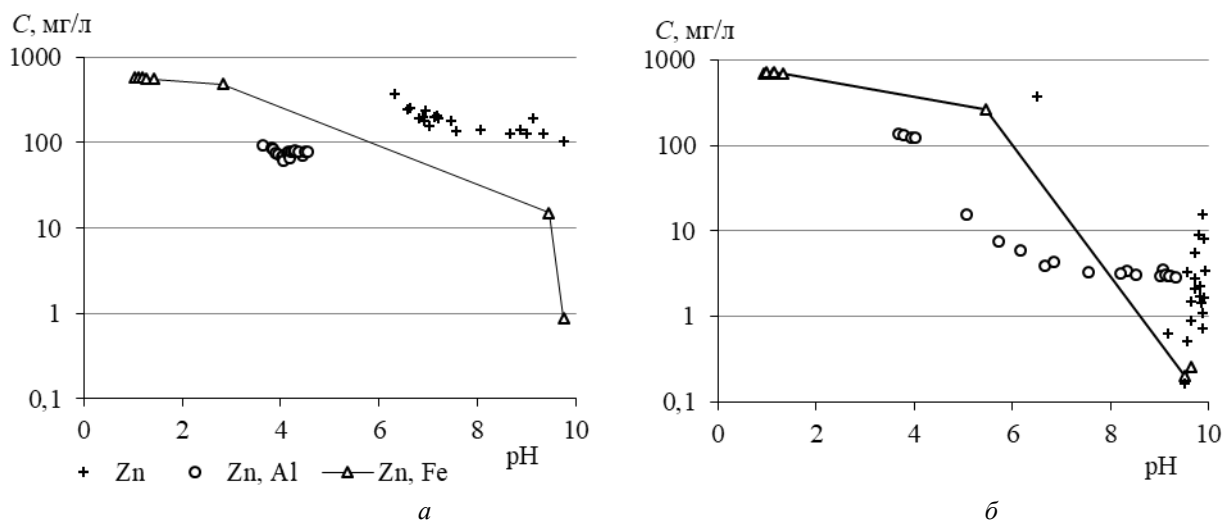


Рис. 2. Зависимость концентрации цинка в растворе от pH осаждения при продолжительности взаимодействия 24 ч (а) и 30 сут (б)

Необходимость нейтрализации сильнокислого смешанного раствора сульфатов цинка и железа приводит к расширению диапазона pH реагирующей системы по сравнению с раствором, в котором присутствует только сульфат цинка. При сопоставимых pH концентрации цинка в двойной системе существенно ниже, что свидетельствует о протекании процессов соосаждения цинка и железа. Следует отметить также тот факт, что форма и положение экспериментальной зависимости, полученной для двойной железозинковой системы, претерпевает незначительные изменения в течение тридцати суток; можно лишь отметить, что минимальная остаточная концентрация снизилась с 1,0 до 0,2 мг/л. В то же время для моноцинковой системы через 30 сут «старения» наблюдается как увеличение pH, так и снижение концентрации цинка, причем при большом расходе реагента — на один-два порядка.

Влияние алюминия на процесс осаждения цинка является еще более выраженным по сравнению с воздействием железа (рис. 2). В отличие от системы с железом, для которой наблюдается полная нейтрализация раствора в течение суток, в системе с алюминием значение pH в тех же условиях не поднялось выше пяти. Данная особенность может быть обусловлена медленным гидролизом алюминия. Согласно результатам термодинамического моделирования, в указанных условиях индивидуальные фазы цинка не образуются. Таким образом, можно сделать вывод, что в двойных алюминий-цинковых системах наблюдается либо процесс сорбции, поскольку при высоких значениях pH коллоидные частицы гидроксида алюминия имеют отрицательный заряд, либо формирование новых фаз, например смешанных основных сульфатов цинка и алюминия. Последнее предположение подтверждено данными рентгенофазового анализа осадка, полученного после 30 сут взаимодействия при максимальном расходе оксида магния. В осадке наряду с небольшим содержанием брусита обнаружена плохо раскристаллизованная фаза, которую можно отнести к цинковудвардиту $Zn_{1-x}Al_x(OH)_2[SO_4]_{x/2} \cdot nH_2O$. В течение 30 сут происходит полная нейтрализация исходного смешанного раствора и постепенное снижение концентрации цинка во всем диапазоне pH.

Заключение

Методами экспериментального и термодинамического моделирования изучен процесс осаждения цинка из сульфатных растворов, содержащих железо и алюминий, с применением оксида магния. Концентрации компонентов в исходных растворах соответствуют содержанию их в подотвальных водах Гайского ГОКа. Установлено, что присутствие железа (III) в системе благоприятно сказывается на осаждении цинка, остаточная концентрация ионов Zn^{2+} составила 0,2 мг/л. В системе $ZnSO_4 - Al_2(SO_4)_3 - MgO - H_2O$ сульфат алюминия выступает в качестве коагулянта, наблюдается эффект соосаждения металлов.

Благодарности

Авторы выражают признательность сотрудникам аналитической лаборатории А. А. Широкой и А. И. Новикову.

Литература

1. Угай Я. А. Введение в химию полупроводников. М.: Высшая школа, 1975. 302 с.
2. Шадрюнова И. В., Орехова Н. Н. Извлечение цветных металлов из гидроминеральных ресурсов: теория и практика. М., 2009. 215 с.
3. Кременецкая И. П., Корытная О. П., Васильева Т. Н. Реагент для иммобилизации тяжелых металлов из серпентинсодержащих вскрышных пород // Водочистка. Водоподготовка. Водоснабжение. 2008. № 4. С. 33–40.
4. Кременецкая И. П., Иванова Т. К. Извлечение тяжелых металлов из высококонцентрированных растворов термоактивированным серпентином // Новейшие достижения в области инновационного развития в химической промышленности и производстве строительных материалов. Мн.: БГТУ, 2015. С. 14–17.
5. Шваров Ю. В. // Геохимия. 2008. № 8. С. 898–903.

Сведения об авторах

Щербакова Алена Николаевна

студентка, Апатитский филиал Мурманского государственного технического университета, г. Апатиты, Россия

Иванова Татьяна Константиновна

инженер, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты; младший научный сотрудник, Лаборатория природоподобных технологий и техносферной безопасности Арктики ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия, tk.ivanova@ksc.ru

Кременецкая Ирина Петровна

кандидат технических наук, старший научный сотрудник, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия, i.kremenetskaia@ksc.ru

Shcherbakova Alena Nikolaevna

Student, Apatity Branch of Murmansk State Technical University, Apatity, Russia

Ivanova Tatiana Konstantinovna

Engineer, Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity; Junior Researcher, Laboratory of Nature-Inspired Technologies and Environmental Safety of the Arctic of FRC KSC RAS, Apatity, Russia, tk.ivanova@ksc.ru

Kremenetskaya Irina Petrovna

PhD (Engineering), Senior Researcher, Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, Russia, i.kremenetskaia@ksc.ru

DOI: 10.37614/2307-5252.2020.3.4.018

УДК 546.26

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ФУНКЦИОНИЗОВАННОГО ОКСИДА ГРАФЕНА

Ю. В. Иони, С. П. Губин

Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Москва, Россия

Аннотация

Исследование посвящено возможности модификации поверхности оксида графена органическими функциональными группами и/или наночастицами металлов. Наличие множества кислородсодержащих групп позволяет успешно проводить реакции метилирования поверхности, а также позволяет им выступать центрами кристаллизации металлических кластеров и наночастиц. Полученные вещества охарактеризованы комплексом методов физико-химического анализа: элементным анализом, рентгенофазовым анализом, ИК-спектроскопией и электронной микроскопией.

Ключевые слова:

графен, оксид графена, модификация, наночастицы.

OBTAINING AND PROPERTIES OF FUNCTIONALIZED GRAPHENE OXIDE

Y. V. Ioni, S. P. Gubin

Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

Abstract

The study is devoted to the possibility of surface modifying of graphene oxide with organic functional groups and/or metal nanoparticles. The presence of many oxygen-containing groups makes it possible to conduct surface methylation as well as allows them to be the centers of crystallization for metal clusters and nanoparticles. The obtained substances are characterized by different physicochemical analysis methods such as elemental analysis, x-ray diffractive analysis, IR spectroscopy and electron microscopy.

Keywords:

graphene, graphene oxide, modification, nanoparticles.

Среди существующих наноразмерных форм углеродных материалов выдающееся место занимает оксид графена (ОГ), который известен, прежде всего, как прекурсор для химического способа получения графена [1]. Однако наряду с его восстановлением существует огромное количество как потенциальных, так и уже используемых способов применения: в качестве носителя для катализатора, как составная часть полимерных композитов, основа для фотосенсоров и суперконденсаторов, в биомедицине и т. д. [2]. При этом ОГ является гидрофильным веществом и легко диспергируется в воде, образуя сверхстабильные коллоидные системы. Хотя ОГ был впервые получен еще в середине XX в., его точная химическая структура все еще неоднозначна и сильно зависит от способа получения. Обобщенно он представляет собой протяженную ароматическую систему атомов углерода, которая покрыта различными кислородсодержащими группами (гидроксильными, карбонильными, оксигруппами).

В своей работе мы смогли реализовать различные способы модификации ОГ как функциональными группами, так и наночастицами различного состава. Полученные вещества были охарактеризованы комплексом методов физико-химического анализа.

Используемый в работе ОГ получали по модифицированному методу Хаммерса [3] путем последовательного окисления природного графита с дальнейшей обработкой ультразвуком для получения устойчивой дисперсии в воде. Для получения твердого продукта ОГ осаждали центрифугированием и сушили при температуре 50 °С. Согласно данным РФА, продукт реакции содержит единственную фазу оксида графита, для которой угол $2\theta = 11,5^\circ$. Далее полученный порошок ОГ функционализировали путем двухстадийного метилирования его поверхности при взаимодействии с триметилортоформиатом и метилиодидом (рис. 1). Полученный продукт представляет собой ОГ с поверхностью, закрытой группами $\text{O}-\text{CH}_3$. Согласно данным элементного анализа, в исходном ОГ 58 % С, 1,5 % Н и 39 % О; после модификации — 70 % С, 1,8 % Н и 26,5 % О. Согласно данным ИК-спектроскопии, в модифицированном ОГ по сравнению с исходным веществом появляются: интенсивный пик в области 2900 см^{-1} , что соответствует валентным колебаниям связей $\text{C}-\text{H}$ в CH_3 -группах; полоса в области 2850 см^{-1} , соответствующая валентным колебаниям связей $\text{C}-\text{H}$ в присоединенных к гетероатомам кислорода метильных группах; полоса средней интенсивности в области 1458 см^{-1} , соответствующая антисимметричным деформационным колебаниям связей $\text{C}-\text{H}$ в группах CH_3 ; полосы в области $1023\text{--}1155\text{ см}^{-1}$, относящиеся к валентным колебаниям связей $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ в эпоксигруппах.

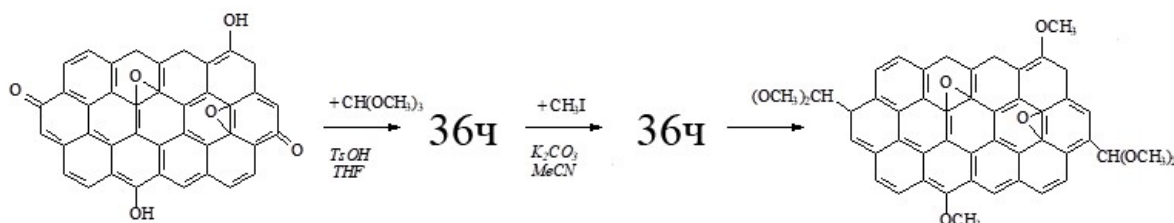


Рис. 1. Схема метилирования оксида графена

Далее метилированный ОГ использовали как платформу для нанесения наночастиц родия на его поверхность путем восстановления хлорида родия при помощи NaBH_4 . Также наночастицы Rh

наносили на чистый ОГ (не содержащий метоксигрупп на поверхности) с целью подтверждения универсальности метода. Кроме того, описанный метод с успехом применяется для нанесения наночастиц различного типа (металлических, оксидов металлов, полупроводниковых наночастиц и т. п.) на поверхность ОГ с целью применения в различных областях [4].

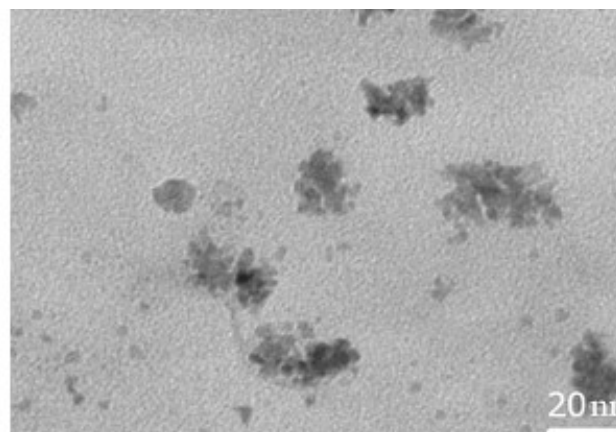


Рис. 2. Модифицированный оксид графена как подложка для наночастиц

Таким образом, в данной работе показана возможность различной функционализации ОГ органическими группами и наночастицами с целью получения материалов с заданными свойствами для их широкого применения. Полученные вещества, в свою очередь, были с успехом апробированы как катализаторы гидроформилирования непредельных органических веществ.

Литература

1. Pei S., Cheng H. M. The reduction of graphene oxide // *Carbon*. 2012. Vol. 50. P. 3210–3229.
2. The chemistry of graphene oxide / D. R. Dreyer et al. // *Chem. Soc. Rev.* 2010. Vol. 39 (1). P. 228–240.
3. Hummers W., Offeman R. Preparation of graphitic oxide // *J. Am. Chem. Soc.* 1958. Vol. 80. P. 1339.
4. Ioni Y., Buslaeva E., Gubin S. Synthesis of Graphene with Noble Metals Nanoparticles on its Surface // *Mat. Today: Proceed.* 2016. Vol. 3. P. S209–S213.

Сведения об авторах

Иони Юлия Владимировна

кандидат химических наук, Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, г. Москва, Россия, Acidladj@mail.ru

Губин Сергей Павлович

доктор химических наук, профессор, Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, г. Москва, Россия, s.gubin@igic.ras.ru

Ioni Yulia Vladimirovna

PhD (Chemistry), Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, Acidladj@mail.ru

Gubin Sergey Pavlovich

Dr. Sc. (Chemistry), Professor, Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, s.gubin@igic.ras.ru

АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ ЛЕГИРОВАНИЯ НА СТРУКТУРНЫЕ ДЕФЕКТЫ В LiNbO_3

М. Н. Палатников¹, А. В. Кадетова¹, Л. А. Алёшина², О. В. Сидорова²

¹*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ «Кольский научный центр РАН», Апатиты, Россия*

²*Петрозаводский государственный университет, Петрозаводск, Россия*

Аннотация

Рентгенографическими методами исследовались изменения структурного состояния кристаллов ниобата лития при гомогенном легировании их магнием в области 5 мол. %. Было установлено, что изменения в структуре кристаллов $\text{LiNbO}_3 : \text{Mg}$ происходят не только в области дефекта внедрения, но и в области основного мотива структуры: изменяются длины связей в октаэдрах основного мотива и расстояния Nb–Li вдоль полярной оси кристалла. При этом магний, внедряясь в вакантный литиевый октаэдр, сильнее искажает форму октаэдра, чем ниобий.

Ключевые слова:

ниобат лития, рентгеноструктурный анализ, дефекты, структурные характеристики.

ANALYSIS OF DOPING INFLUENCE ON STRUCTURAL DEFECTS IN LiNbO_3

M. N. Palatnikov¹, A. V. Kadetova¹, L. A. Aleshina², O. V. Sidorova²

¹*Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC "Kola Science Centre RAS", Apatity, Russia*

²*Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia*

Abstract

Changes in a structural state of homogeneous doped lithium niobate crystals with magnesium in the region of 5 mol. % were studied by X-ray diffraction methods. It was found that the changes in the structure of $\text{LiNbO}_3 : \text{Mg}$ occurred not only in the region of the impurity defect, but also in the region of the main motive of the structure. Bond lengths in the octahedra of the main motive and the Nb–Li distance along the polar axis of the crystal changed. The magnesium introduced into the vacant lithium octahedron distorted the shape of the octahedron more strongly than niobium.

Keywords:

lithium niobate, X-ray diffraction study, defect structure, structural characteristics.

В настоящее время коллективами учёных во всем мире ведётся исследование легированных кристаллов ниобата лития и поиск такой легирующей примеси, концентрации и технологии легирования, которые бы обеспечили получение высокосовершенных кристаллов, стойких к оптическим повреждениям [1, 2].

Особенности кислородно-октаэдрической структуры ниобата лития допускают легирование кристаллов различными элементами начиная от H^+ с валентностью +1 и заканчивая редкоземельными катионами с валентностью +3.

Сильно легированные нефоторефрактивными примесями (Zn, Mg, In, Ce, Er, Tb и др.) кристаллы обладают низким эффектом фоторефракции и низкими значениями напряженности коэрцитивного поля. Такие кристаллы перспективны в качестве оптических материалов для преобразования лазерного излучения на искусственно созданных периодически поляризованных доменах субмикронных размеров.

В связи с этим одной из актуальных задач на данный момент является изучение вызванных нестехиометрией или легированием изменений структуры и свойств кристаллов ниобата лития (LiNbO_3). Современные неразрушающие прямые методы исследования тонкой и атомной структур кристаллических материалов позволяют с прецизионной точностью зафиксировать тонкие детали их строения и дают надежную информацию о структурной обусловленности физических свойств таких кристаллов.

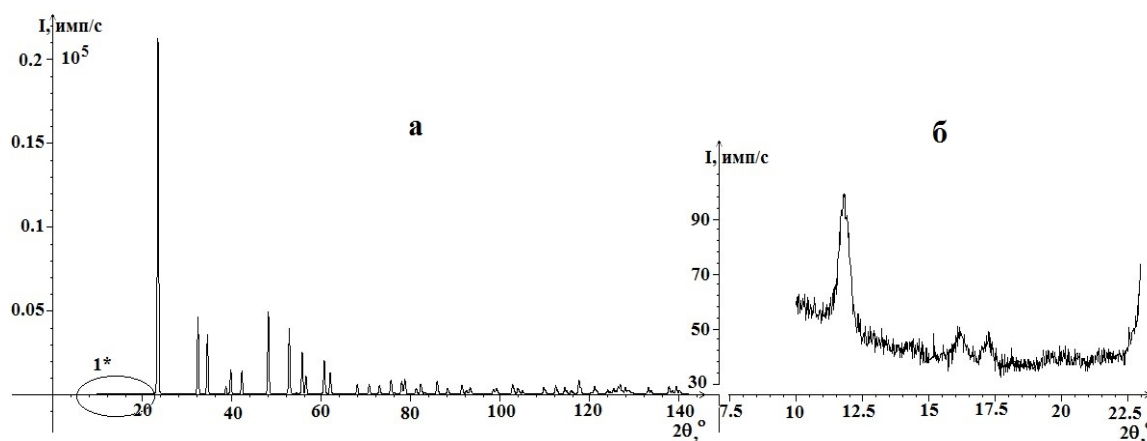
Интерес к исследованию кристаллов, легированных высокими концентрациями магния в области пороговых ~ 5 мол.%, обусловлен тем, что они обладают высокой стойкостью к оптическим повреждениям, в результате чего появляется возможность использования их в оптических преобразователях на периодически поляризованных структурах [3].

Целью данной работы является исследование дефектной структуры кристаллов ниобата лития, легированных магнием, установление моделей внедрения и характера распределения примесных и собственных дефектов, возникающих при вхождении легирующих примесей (Mg) в решетку данных кристаллов. Для решения поставленной задачи целесообразно было использовать дифракционные методы исследования, в частности рентгеноструктурный анализ, на основе данных которого возможна разработка моделей характера расположения собственных дефектов в решетке ниобата лития [4–8].

Исследуемые кристаллы $\text{LiNbO}_3 \langle \text{Mg} \rangle$ выращивались методом Чохральского, легирование проводилось гомогенным способом с помощью разных технологий. Образец № 1 ($\text{LiNbO}_3 : \text{Mg}$ с концентрацией примеси 5 мол. %) получен из шихты, синтезированной с использованием $\text{Nb}_2\text{O}_5 \langle \text{Mg} \rangle$, при гомогенном легировании на стадии экстракционного выделения Nb_2O_5 . Образец № 2 ($\text{LiNbO}_3 : \text{Mg}$, 4,8 мол. %) легировали с использованием лигатуры, полученной методами твердофазного синтеза. Образец № 3 ($\text{LiNbO}_3 : \text{Mg}$, 4,74 мол. %) получен методом гомогенного легирования без включений органических веществ. Образцы для исследования предоставлены Институтом химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН. Подробно методика приготовления шихты и выращивания кристаллов разного состава, исследованных в данной работе, описаны в [9–11].

Прецизионные дифракционные картины регистрировались в интервале углов рассеяния 2θ от 5 до 145° на дифрактометре ДРОН-6 в CuK_α -излучении, монохроматор из пиролитического графита был установлен в первичных лучах. Рентгенограммы исследуемых образцов подобны и соответствуют рентгенограмме ниобата лития с пространственной группой симметрии $R3c$.

На рисунке представлена рентгенограмма образца $\text{LiNbO}_3 : \text{Mg}$, концентрация примеси в кристалле составляет 4,8 мол. %. Следует отметить, что на рентгенограммах исследуемых кристаллов в области углов рассеяния от 11 до 22° и с $25,3$ до 31° наблюдаются дополнительные отражения, подобные тем, которые наблюдались на рентгенограммах исследованных ранее кристаллов, легированных цинком, тербием и эрбием [12].



Рентгенограмма легированного магнием ниобата лития (а) и область углов рассеяния от 11 до 22° с дополнительными отражениями (б)

Таблица 1

Уточненные методом полнопрофильного анализа (методом Ритвельда) значения периодов элементарной ячейки исследуемых кристаллов $\text{LiNbO}_3 : \text{Mg}$

Номер образца кристалла $\text{LiNbO}_3 : \text{Mg}$	1	2	3
C_B , мол. %	5	4,8	4,74
a , Å	5,1503	5,1506	5,1488
c , Å	13,8687	13,8693	13,8644

Соответствующие значения периодов элементарной ячейки кристалла ниобата лития состава, близкого к стехиометрическому ($\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$), равны: $a = 5,1428$, $c = 13,8443$ Å.

Анализ полученных данных показывает, что во всех исследуемых образцах, полученных при различных технологиях легирования, значение периода c практически совпадают и выше на $\sim 0,02 \text{ \AA}$, чем таковые значения в кристалле LiNbO_3 стех. Значения периода a также выше, чем в LiNbO_3 стех. В образце при концентрации 4,74 мол. % значение периода a меньше, чем соответствующие значения в остальных исследуемых образцах.

В целом во всех вариантах легирования значения обоих периодов элементарной ячейки близки и выше, чем значения периодов в решётке LiNbO_3 стех.

После уточнения профильных параметров рентгенограммы, к которым относятся и периоды ячейки, уточнялись структурные характеристики кристаллов: тепловые параметры, координаты атомов, коэффициенты заполнения позиций. В процессе уточнения были рассмотрены все известные из литературных данных модели собственных дефектов конгруэнтных кристаллов ниобата лития и модели размещения атомов примеси при легировании. Критериями выбора той или иной модели служили значения факторов недостоверности, а также устойчивость параметров модели в ходе уточнения. Результаты уточнения структурных характеристик исследованных кристаллов ниобата лития, легированных магнием, приведены в табл. 2.

Таблица 2

Уточнённые значения координат атомов ($x/a, y/b, z/c$) и коэффициентов заполнения позиций G в кристаллах $\text{LiNbO}_3 : \text{Mg}$

	G	x/a	y/b	z/c		G	x/a	y/b	z/c
Образец 1: $C_B = 5$ мол. %					Образец 2: $C_B = 4,8$ мол. %				
$R_{wp} = 13,42 \%$, $R_p = 11,18 \%$					$R_{wp} = 10,57 \%$, $R_p = 7,54 \%$				
Nb	0,91	0	0	0	Nb	0,91	0	0	0
O	1,00	0,0798	0,3308	0,0664	O	1,00	0,0726	0,3285	0,0649
Li	0,96	0	0	0,2836	Li	0,926	0	0	0,2852
Nb _{Li}	0,013	0	0	0,2864	Nb _{Li}	0,024	0	0	0,28
Nb _{okt}	0,025	0	0	0,13	Nb _{okt}	0,015	0	0	0,16
Mg _{Li}	0,025	0	0	0,2712	Mg _{Li}				
Mg _{okt}	0,031	0	0	0,128	Mg _{okt}	0,06	0	0	0,123
Образец 3: $C_B = 4,74$ мол. %									
$R_{wp} = 11,44 \%$, $R_p = 8,38 \%$									
Nb	0,91	0	0	0					
O	1	0,0642	0,3332	0,0664					
Li	0,95	0	0	0,292					
Nb _{Li}	0,011	0	0	0,278					
Nb _{okt}	0,027	0	0	0,122					
Mg _{Li}	0,025	0	0	0,27					
Mg _{okt}	0,02	0	0	0,127					

Анализ данных (табл. 2) позволяет констатировать, что во всех исследуемых образцах коэффициент заселенности атома ниобия совпадает ($G \sim 0,91$) и возникают вакансии по ниобию. При этом часть атомов ниобия находится в пустом октаэдре и в вакантной позиции лития. Следует отметить, что общая заселённость этих позиций атомами ниобия в исследуемых образцах составляет $\sim 0,038$. В образцах № 1, 3 при концентрациях легирующей примеси 5 и 4,74 мол. % большая часть атомов ниобия находится в пустом октаэдре, в образце № 2 большая часть атомов ниобия находится в вакантной позиции лития.

Атомы магния, как и атомы ниобия, занимают вакантный октаэдр в структуре исследуемых кристаллов ниобата лития. В образцах № 1 и 3 часть атомов магния также занимает вакантные позиции лития в решётке.

Вхождение примесного атома (Mg) в вакантный октаэдр приводит к дополнительному увеличению дефектности структуры вследствие нарушения существующего порядка следования катионов и вакансий вдоль полярной оси кристалла. При таком внедрении могут образовываться комплексные дефекты: так как расстояние между ионами металлов должно быть больше суммы атомных радиусов, то вероятно возникновение рядом вакансии ниобия или лития.

Из уточнённых значений координат атомов и периодов элементарной ячейки рассчитывались расстояния металл — кислород в октаэдрах, а также расстояния металл — металл вдоль полярной оси в решетке. Расчеты выполнены как для ниобия и лития в основных позициях, так и для случая дефектов: примесь и ниобий в позиции лития (табл. 3).

Таблица 3

Рассчитанные межатомные расстояния для исследованных в данной работе кристаллов LiNbO_3 , легированных магнием, и данные для кристалла LiNbO_3 состава, близкого к стехиометрическому

Пары атомов	Близкий к стехиометрическому	Номер образца		
		1	2	3
		Концентрация Mg в кристалле C_B , мол. %		
		5	4,8	4,74
Расстояния Nb–O в октаэдрах NbO_6 основного мотива				
Nb–O	2,093	2,091	2,119	2,103
Nb–O	1,842	1,794	1,783	1,825
Расстояния Li–O в октаэдрах LiO_6 основного мотива				
Li–O	2,246	2,246	2,231	2,204
Li–O	2,146	2,243	2,226	2,172
Расстояния $\text{Mg}_{\text{Li}}\text{–O}$ в октаэдрах $\text{Mg}_{\text{Li}}\text{O}_6$				
$\text{Mg}_{\text{Li}}\text{–O}$	–	2,370	–	2,392
$\text{Mg}_{\text{Li}}\text{–O}$	–	2,199	–	2,110
Расстояния $\text{Nb}_{\text{Li}}\text{–O}$ в октаэдрах $\text{Nb}_{\text{Li}}\text{O}_6$				
$\text{Nb}_{\text{Li}}\text{–O}$	2,263(3)	2,259	2,278	2,310
$\text{Nb}_{\text{Li}}\text{–O}$	2,076(7)	2,216	2,208	2,140
Расстояния между атомами металла в области основного мотива: вдоль полярной оси Nb–Li, Li–Nb'				
Nb–Li	3,869(7)	3,933	3,956	4,048
Li–Nb'	3,065(7)	3,001	2,979	2,884
Расстояния между атомами металла в области дефекта по примеси легирующей: вдоль полярной оси Nb– Mg_{Li} , $\text{Mg}_{\text{Li}}\text{–Nb}'$				
Nb– Mg_{Li}	–	3,761	–	3,743
$\text{Mg}_{\text{Li}}\text{–Nb}'$	–	3,173	–	3,189
Расстояния между атомами металла в области дефекта по ниобию: вдоль полярной оси Nb– Nb_{Li} , $\text{Nb}_{\text{Li}}\text{–Nb}$ и в диагональном направлении в ячейке: Nb'– Nb_{Li}' , $\text{Nb}_{\text{Li}}'\text{–Nb}''$				
Nb– Nb_{Li}	3,883(1)	3,972	3,883	3,854
$\text{Nb}_{\text{Li}}\text{–Nb}'$	3,051(1)	2,962	3,051	3,078

С уменьшением концентрации примеси в кристаллах, легированных магнием, значения длинных и коротких связей в октаэдрах LiO_6 основного мотива уменьшаются. В образце № 3 с концентрацией примеси 5 мол. % форма октаэдров стремится к правильной, короткие и длинные расстояния практически равны. Наибольшее искажение формы октаэдра LiO_6 происходит в образце № 3.

Ниобиевые октаэдры искажены сильнее, чем литиевые. Наибольшая деформация октаэдров NbO_6 наблюдается в образце № 2 (4,8 мол. %), разница между значениями коротких и длинных расстояний 0,336 Å. При внедрении ниобия в литиевый октаэдр (возникновение антиструктурного дефекта Nb_{Li}) в образце № 3 увеличивается степень деформации относительно литиевого октаэдра основного мотива структуры и относительно соответствующих результатов для остальных легированных и стехиометрического образцов.

Вхождение магния в вакантный литиевый октаэдр ещё сильнее искажает форму октаэдра, чем вхождение ниобия в аналогичный октаэдр. Вдоль полярной оси также наблюдается заметное изменение длин связей как в области основного мотива, так и в области примесного и собственного дефектов в решётке исследуемых кристаллов.

Таким образом, гомогенное легирование ниобата лития магнием вблизи пороговой концентрации приводит к заметным изменениям структуры в области дефекта, наиболее заметное изменение наблюдается в образце, полученном методом гомогенного легирования без включений органических веществ (образец № 3, LiNbO_3 : Mg, 4,74 мол. %). Во всех образцах дефектность увеличивается за счёт внедрения части атомов ниобия и магния в вакантный октаэдр.

Литература

1. Crystalline phase, profile characteristics and spectroscopic properties of $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ -diffusion-codoped LiNbO_3 crystal / Wen-Bao Sun et al. // Journal of Luminescence. Vol. 184. P. 191–198
2. Real-time dynamic holographic display realized by bismuth and magnesium co-doped lithium niobate / Z. Dahuai et al. // Applied Physics Letters. 2019. Vol. 114 (24). P. 241903. DOI: 10.1063/1.5107460
3. Сравнение структуры и оптической однородности кристаллов LiNbO_3 <Mg>, выращенных из шихты различного генезиса / М. Н. Палатников и др. // Неорганические материалы. 2013. Т. 49, № 7. С. 765–770.
4. Пороговые концентрации в допированных цинком кристаллах ниобата лития и их структурная обусловленность / Т. С. Черная и др. // Неорганические соединения. 2008. Т. 53, № 4. С. 612–617.
5. Упорядочение катионов в кристаллах LiNbO_3 и твердых растворов на его основе / Е. П. Федорова и др. // Неорганические материалы. 2010. Т. 46, № 2. С. 247–252.
6. Concentration threshold effect on properties of zinc-doped lithium niobate crystals / M. N. Palatnikov et al. // Journal of the American Ceramic Society. 2017. Vol. 100, No. 8. P. 3703–3711.
7. Comparative investigation of LiNbO_3 crystal Raman spectra in the temperature range 100–400 K / N. Sidorov et al. // Vibrational Spectroscopy. 2018. Vol. 96. P. 19–25.
8. Effect of Defects on Spontaneous Polarization in Pure and Doped LiNbO_3 : First-Principles Calculations / W. Wang et al. // Materials. 2019. Vol. 12. 100. DOI: 10.3390/ma12010100
9. Growth and concentration dependencies of rare-earth doped lithium niobate single crystals / M. N. Palatnikov et al. // J. Cryst. Growth. V. 2006. Vol. 291. P. 390–397.
10. Palatnikov M. N., Sidorov N. V. Some fundamental points of technology of lithium niobate and lithium tantalite single crystals // Oxide Electronics and Functional Properties of Transition Metal Oxides: Chapter II. NOVA Science Publishers. USA, 2014. P. 31–168.
11. Влияние способа приготовления твердых прекурсоров Nb_2O_5 : Mg на характеристики полученных на их основе кристаллов LiNbO_3 : Mg / М. Н. Палатников и др. // Ж. неорг. химии. 2014. Т. 59, № 3. С. 318–332.
12. Ordered Defect Lattice in Lithium Niobate Crystals / L. A. Aleshina et al. // Inorganic Materials. 2019. Vol. 55, No. 7. P. 692–697.

Сведения об авторах

Палатников Михаил Николаевич

доктор технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия, palat_mn@chemy.kolasc.net.ru

Кадетова Александра Владимировна

аспирант, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия, ttyc9@mail.ru

Алёшина Людмила Александровна

Петрозаводский государственный университет, г. Петрозаводск, Россия, alkft@mail.ru

Сидорова Ольга Владимировна

кандидат физико-математических наук, Петрозаводский государственный университет, г. Петрозаводск, Россия, solvak@yandex.ru

Palatnikov Mikhail Nikolaevich

Dr. Sc. (Engineering), Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, Russia, palat_mn@chemy.kolasc.net.ru

Kadetova Alexandra Vladimirovna

PhD Student, Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, Russia, ttyc9@mail.ru

Aleshina Ludmila Aleksandrovna

Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia, alkft@mail.ru

Sidorova Olga Vladimirovna

PhD (Physics & Mathematics), Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia, solvak@yandex.ru

АНИЗОТРОПНЫЕ АЛЮМООКСИДНЫЕ НАНОПОРИСТЫЕ МЕМБРАНЫ

А. Н. Кокатев, С. Г. Васильев, Н. М. Яковлева, К. В. Степанова

Петрозаводский государственный университет, Петрозаводск, Россия

Аннотация

Показана возможность получения нового типа алюмооксидных нанопористых мембран на основе самоорганизованных анодных оксидов алюминия. Формирование пористых анодных оксидов алюминия проводилось гальваностатическим двухступенчатым анодированием алюминия в 3 %-й $C_2H_2O_4$ и многокомпонентном электролите при термостатировании процесса. Методом атомно-силовой микроскопии показано, что применение методики утонения барьерного слоя с последующим химическим удалением алюминия позволяет получить проницаемые анизотропные мембраны с высокой степенью открытости пор.

Ключевые слова:

алюминий, оксидные пленки, анодирование, нанопористый, мембрана, морфология поверхности, атомно-силовая микроскопия.

ANISOTROPIC MEMBRANES BASED ON POROUS ANODIC ALUMINA FILMS

A. N. Kokatev, S. G. Vasiliev, N. M. Yakovleva, K. V. Stepanova

Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia

Abstract

In the present study, we report the development of a new type of anodic aluminium oxide membranes. Nanoporous alumina films have been fabricated by galvanostatic two-step anodizing technique. For the 1st group of samples at both stages was used water solution of oxalic acid as an electrolyte; and for the 2nd group at the 2nd stage was used a special multicomponent electrolyte. Using atomic force microscopy, it was found that a method of barrier layer thinning "from above" in combination with chemical removal of metal enables permeable anisotropic alumina membranes fabrication.

Keywords:

aluminum, oxide films, anodizing, nanoporous, membrane, surface morphology, atomic force microscopy.

В последнее время пористые анодные оксиды алюминия (ПАОА), формируемые анодированием алюминия и алюминиевых сплавов в умеренно растворяющих оксид электролитах, например, в водных растворах серной, щавелевой, ортофосфорной и других кислот [1–3], вызывают большой интерес у исследователей благодаря широкому спектру их применения в нанотехнологиях. ПАОА могут иметь толщину от нескольких сотен нанометров до ста микрометров и состоят из тонкого барьерного, примыкающего к поверхности металла и пористого слоев. Поры в таком оксиде представляют собой плотно упакованные цилиндрические каналы одинакового диаметра, изменяющегося в зависимости от условий формирования от 10 до 250 нм, нормальные к поверхности металла и находящиеся в центрах гексагональных ячеек [2].

Для ряда практических применений ПАОА, например для фильтрации в хроматографии, химической промышленности, газовой отрасли, медицины (адресная доставка лекарств), а также для темплейт-синтеза упорядоченных наноструктурированных материалов (нанотрубок, наночастиц, нанопроволок и др.), необходимы сквозные нанопористые мембраны, т. е. пористые анодные оксиды алюминия без барьерного слоя [4–8]. Алюмооксидные нанопористые мембраны (АОНМ) обладают рядом уникальных свойств, в том числе механической прочностью, термической стабильностью и химической стойкостью, поэтому востребованы в наноэлектронике, нанооптике, медицине и здравоохранении, биотехнологиях и энергетике.

Обычно сквозные мембраны на основе ПАОА получают способом, сочетающим в себе формирование пористого оксида с заданными размерными параметрами (диаметр пор, ячеек, толщина), отделение ПАОА от алюминиевой подложки с последующим химическим травлением барьерного слоя [9]. Отделение ПАОА от алюминиевой подложки осуществляется химическим травлением алюминия с использованием ионов солей тяжелых металлов ($HgCl_2$ или $CuCl_2$) или методом катодной поляризации [10].

Получаемые данным способом АОНМ являются симметричными, поскольку имеют одинаковый диаметр пор по всей толщине мембраны. Однако для ряда практических применений, например для нано- и ультрафильтрации, биосепарации, а также для выращивания живых клеток и биокультур, необходимы так называемые анизотропные (ассиметричные) АОНМ, имеющие двухслойную пористую структуру с разным диаметром пор. Анализ литературы показал, что на данный момент сведения о способах получения и исследовании морфологии ассиметричных АОНМ практически отсутствуют.

Целью данной работы являлась разработка методики получения анизотропных мембран на основе ПАОА.

Формирование ПАОА проводилось на автоматизированном экспериментальном комплексе, позволяющем проводить анодирование при различной температуре электролита, напряжении и плотности тока, а также регистрировать зависимости тока или напряжения от времени.

В качестве подложек использовались образцы предварительно отожженной ($T = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$, 30 мин), химически очищенной (3 %-й NaOH, $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 60\text{ с}$) алюминиевой фольги (А99) толщиной 100 и 500 мкм с площадью рабочей поверхности от 4 до 25 мкм².

Анодирование образцов проводилось с использованием как однокомпонентного (3 %-я $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$), так и многокомпонентного электролита (МКЭ) (50 г/л $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 + 100\text{ г/л } \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 + 50\text{ г/л } \text{H}_3\text{BO}_3 + 100\text{ мл/л } \text{C}_3\text{H}_8\text{O}$). Для получения высокоупорядоченных ПАОА применялась методика двухступенчатого гальваностатического (ГСР) анодирования (ДСА) алюминия, позволяющая исключить стадию электрополировки металла. Методика ДСА предусматривает первичное анодирование алюминия в выбранном электролите с последующим химическим удалением сформированного оксида в водном растворе $\text{CrO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4$, нагретом до $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, а затем повторное анодирование в том же или ином электролите при аналогичных параметрах процесса. Условия ГСР-ДСА химически очищенного алюминия в выбранных электролитах представлены в табл. 1.

Таблица 1

Условия формирования высокоупорядоченных ПАОА

Группа образцов	Условия анодирования
1	Первая стадия: 3 %-я $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$, $j_a = 18\text{ мА/см}^2$, $t_1 = 60\text{ мин}$, $T = (10-12)\text{ }^{\circ}\text{C}$ Вторая стадия: 3 %-я $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$, $j_a = 18\text{ мА/см}^2$, $t_2 = (60-240)\text{ мин}$, $T = (10-12)\text{ }^{\circ}\text{C}$
2	Первая стадия: 3 %-я $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$, $j_a = 18\text{ мА/см}^2$, $t_1 = 60\text{ мин}$, $T = (10-12)\text{ }^{\circ}\text{C}$ Вторая стадия: МКЭ, $j_a = 18\text{ мА/см}^2$, $t_2 = (60-240)\text{ мин}$, $T = (18-22)\text{ }^{\circ}\text{C}$

Время анодирования на второй стадии ДСА выбиралось в зависимости от требуемой толщины оксида и составляло от 60 до 240 мин. Поддержание заданной температуры электролита проводилось с помощью холодильника на основе элементов Пельтье и магнитной мешалки.

Данные кинетических зависимостей роста оксида $U_a(t)$ автоматически регистрировались с помощью электронного цифрового самописца «ЭРБИЙ-7115», сопряженного с компьютером. Файлы, созданные электронным цифровым самописцем, обрабатывались с помощью программы MS Excel.

Для получения проницаемых мембран на металлической подложке использовалась методика утонения барьерного слоя ПАОА [11–13], которая заключалась в последовательном уменьшении напряжения (на 10 % от текущего значения) ГСР-анодирования. Уменьшение напряжения проводилось до значения $I \leq 1\text{ мА}$. Продолжительность выдержки на каждой ступени определялась временем установления стационарного тока. В конце процесса утонения барьерного слоя АОНМ все еще соединена с алюминиевой подложкой. Ослабление адгезии АОНМ к подложке и увеличение степени открытости пор со стороны барьерного слоя осуществлялось путем дополнительной выдержки образцов в электролите при минимальном значении тока в течение 30 мин.

Удаление алюминиевой подложки осуществлялось в водном растворе $\text{HCl} + \text{CuCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$, при этом на поверхность пористого слоя ПАОА наносился слой защитного лака, препятствующий контакту раствора с оксидом. По завершению процесса слой защитного лака удалялся ацетоном. На завершающем этапе образцы промывались в дистиллированной воде и сушились на воздухе.

Оценка толщины алюмооксидных нанопористых мембран (АОНМ), отделенных от металлической подложки, проводилась с помощью цифрового оптического стереомикроскопа Motic SMZ-186-BL.

1. Морфология поверхности пористого и барьерного слоев ПАОА и АОНМ исследовалась методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на сканирующем зондовом микроскопе (СЗМ) «Солвер Некст» производства ЗАО «НТ-МДТ», г. Зеленоград. АСМ-исследования проводились на воздухе с применением полуконтактной методики. Использовались стандартные кантилеверы NSG01 с радиусом кривизны зонда ~ 10 нм, жесткостью (1,45–15,1) н/м и резонансной частотой в диапазоне от 87 до 230 кГц. АСМ-сканирование поверхности образцов осуществлялось при амплитуде колебаний кантилевера в диапазоне от 5,5 до 6,2 нА, величине коэффициента усиления цепи обратной связи $k \leq 0,5$ и шаге сканирования (5–10) нм. Размер области сканирования выбирался в диапазоне от 4 до 25 $\mu\text{м}^2$ с учетом неоднородного рельефа поверхности образцов.

2. Количественный анализ АСМ-изображений проводился с помощью программы Image Analysis P9. Перед этим проводилась качественная обработка АСМ-изображений с применением линейного (Gaussian 3×3 0,391) и нелинейного (Hybrid Median 3x3) фильтров. Выбранные фильтры позволяют убрать шумы и дефекты на изображении, которые возникают в процессе взаимодействия зонда с сильно выступающими участками анализируемой поверхности. Дополнительно все изображения проходили цветовую коррекцию (Flatten Correction 1-D), позволяющую убрать наклон изображения, возникающий вследствие негоризонтального расположения образца на пьезокерамическом столике СЗМ. Диаметр ячеек ПАОА определялся профильным методом с применением процедуры Roughness 2D. Расчет диаметра пор ($d_{\text{п}}$) проводился с использованием универсального эмпирического соотношения, связывающего геометрический размер ячейки ($D_{\text{яч.}}$) и поры ($d_{\text{п}}$):

$$d_{\text{п}}: \frac{D_{\text{яч.}}}{d_{\text{п}}} \cong (3,0 \pm 0,2) \quad [14], \text{ где } D_{\text{яч.}} \text{ — значение диаметра ячеек, рассчитанное профильным}$$

методом с использованием процедуры Roughness 2D.

3. На рис. 1 показаны начальные участки зависимостей $U_a(t_a)$, полученные в процессе формирования ПАОА на первом и втором шагах ГСР-ДСА неполированного алюминия при выбранных параметрах процесса (табл. 1). Видно, что ход кривых как на первом, так и на втором шаге анодирования для всех групп образцов (табл. 1) характерен для роста самоорганизованных ПАОА в условиях синергетики процессов роста и растворения оксида [15]. Более быстрый выход на стадию стационарного роста оксида на второй стадии анодирования в 3 %-й $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ и МКЭ обусловлен присутствием на поверхности алюминия наноструктурированного рельефа, который остается после стравливания оксида, сформированного на первой стадии анодирования. Наноструктурированный рельеф облегчает процесс саморегуляции пор на второй стадии анодирования.

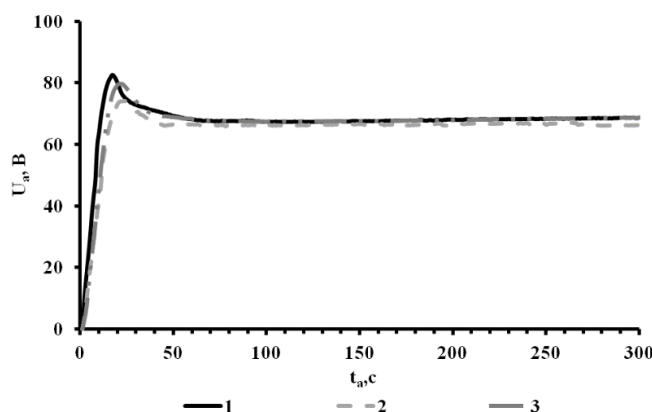


Рис. 1. Начальные участки зависимостей $U_a(t_a)$, полученные при ГСР-ДСА алюминиевой фольги:

1 — первая стадия в 3 %-й $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$, $j_a = 18 \text{ мА/см}^2$, $t_1 = 60 \text{ мин}$, $T = (10-12) \text{ }^\circ\text{C}$; 2 — вторая стадия в 3 %-й $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$, $j_a = 18 \text{ мА/см}^2$, $t_2 = 120 \text{ мин}$, $T = (10-12) \text{ }^\circ\text{C}$; 3 — вторая стадия в МКЭ, $j_a = 18 \text{ мА/см}^2$, $t_2 = 120 \text{ мин}$, $T = (18-22) \text{ }^\circ\text{C}$

На основе результатов измерения толщины ПАОА, отделенных от алюминиевой подложки, была определена скорость роста оксида ($d\delta/dt$) на первой и второй стадиях ГСР-ДСА для всех групп образцов (табл. 2). Установлено, что скорость роста ПАОА на второй стадии анодирования больше, чем на первой, что также связано с предварительным структурированием поверхности алюминиевой подложки.

Скорость роста ПАОА при ГСР-ДСА алюминия в различных электролитах

Группа образцов	Электролит	$d\delta/dt$, мкм/ч (первая стадия)	$d\delta/dt$, мкм/ч (вторая стадия)
2	3 %-й $C_2H_2O_4$	15	18
3	МКЭ	—	25

Исследования поверхности пористого и барьерного слоев отделенных ПАОА методом АСМ показали, что оксид, сформированный на первой стадии ГСР-ДСА (рис. 2, а, з), характеризуется слабоупорядоченной мезоструктурой с множеством дефектов и неоднородностей, на поверхности пористого массива (рис. 2, а) наблюдается так называемый дефектный слой, отражающий состояние барьерного слоя ПАОА на стадии зарождения пор. Как следует из АСМ-изображений верхний дефектный слой частично закрывает регулярно-пористую структуру, на его поверхности наблюдаются отдельные выходы пор размером $d_{п} \sim (30-40)$ нм. На поверхности барьерного слоя ПАОА (рис. 2, з) имеет место формирование слабоупорядоченной регулярно-ячеистой структуры с размером ячеек $D_{яч.} \approx (145 \pm 10)$ нм.

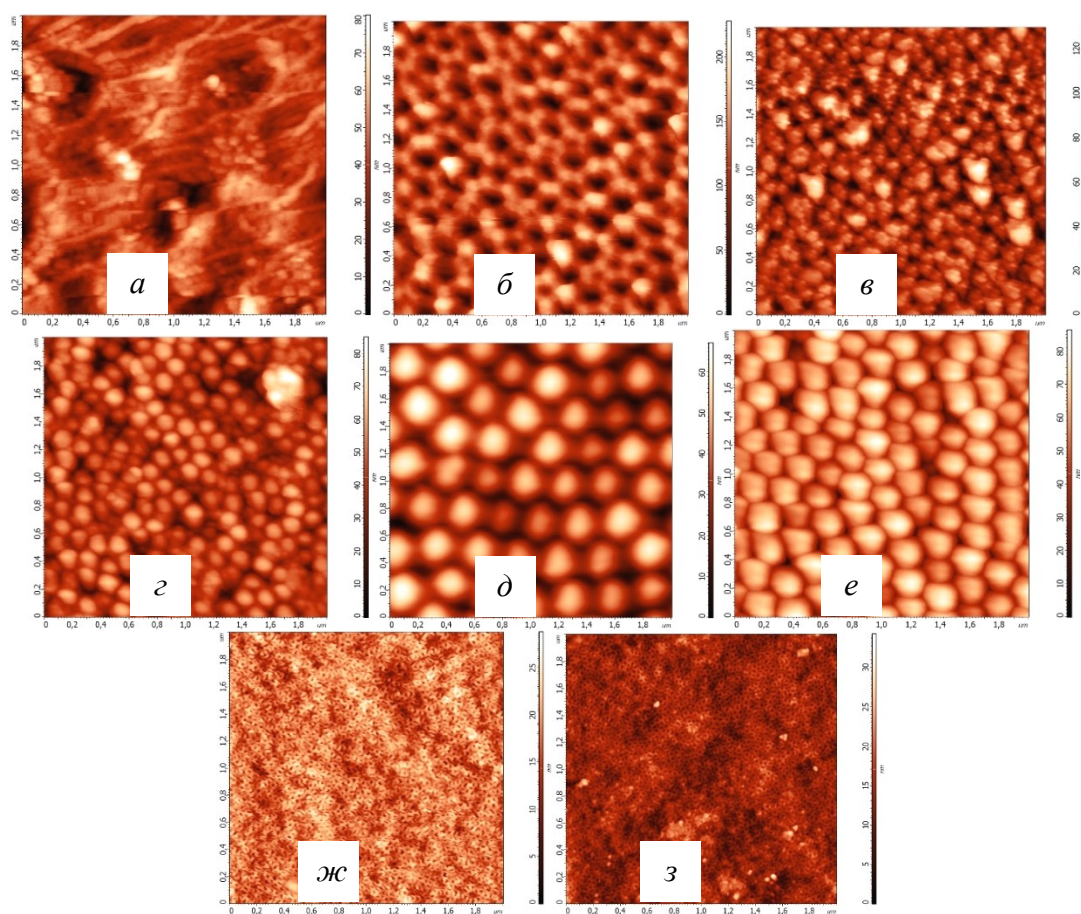


Рис. 2. АСМ-изображения поверхности пористого (а–в) и барьерного (з–з) слоев ПАОА на различных стадиях процесса изготовления АОНМ: после первой (а, з) и второй (б, д) стадий анодирования алюминия в 3 %-й $C_2H_2O_4$; после второй стадии анодирования алюминия в МКЭ (в, е); после утонения барьерного слоя ПАОА сформированного ГСР-ДСА алюминия в 3 %-й $C_2H_2O_4$ (ж) и МКЭ (з)

АСМ-изучение поверхности ПАОА, сформированных по методике ГСР-ДСА в 3 %-й $C_2H_2O_4$ (рис. 2, б, д) и МКЭ (рис. 2, в, е), показало, что оксид характеризуется более высокой степенью открытости пор и порядком в расположении как пор, так и ячеек по сравнению с ПАОА, полученными на первой стадии анодирования. Это достигается за счет предварительного наноструктурирования поверхности металла и удаления на первой стадии анодирования поверхностного дефектного слоя металла. При ГСР-ДСА алюминия в 3 %-й $C_2H_2O_4$ ПАОА

характеризуется диаметром ячеек $D_{\text{яч.}} \approx (240 \pm 15)$ нм и диаметром пор $d_{\text{п.}} \approx 80$ нм. Применение на второй стадии ГСР-ДСА алюминия многокомпонентного электролита приводит к формированию ПАОА с диаметром ячеек $D_{\text{яч.}} \approx (200 \pm 50)$ нм и диаметром пор $d_{\text{п.}} \approx 65$ нм. Следует отметить, что размер ячеек и пор ПАОА, полученных на второй стадии анодирования, превышает размер ячеек и пор оксидов, полученных на первой стадии, что может быть связано с особенностями ГСР-ДСА алюминия.

Исследование поверхности отделенных АОНМ методом АСМ позволило установить, что утонение барьерного слоя приводит к открытию пор в основании ячеек ПАОА (рис. 2, ж, з). Наблюдаемая со стороны барьерного слоя регулярная пористая структура характеризуется диаметром ячеек $D_{\text{яч.}} \approx (45 \pm 10)$ нм и диаметром пор $d_{\text{п.}} \sim 15$ нм для мембран, полученных ГСР-ДСА алюминия с применением на второй стадии 3 %-й $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$, и $D_{\text{яч.}} \approx (40 \pm 8)$ нм и $d_{\text{п.}} \sim 13$ нм для мембран, полученных ГСР-ДСА алюминия с применением на второй стадии МКЭ. Видно, что диаметр выходов пор со стороны барьерного слоя АОНМ примерно в 1,5 раза меньше, чем со стороны пористого слоя. Проведенная оценка показала, что на одну основную пору приходится порядка (51 ± 2) выходов пор со стороны барьерного слоя АОНМ. Следовательно, утонение барьерного слоя ПАОА при выбранных параметрах процесса приводит к формированию анизотропных алюмооксидных нанопористых мембран, характеризующихся системой разветвленных пор.

Таким образом, предложенная методика ГСР-ДСА химически очищенного алюминия в 3 %-й $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ и МКЭ с последующим применением процедуры утонения барьерного слоя ПАОА позволяет за непродолжительное время сформировать анизотропные АОНМ с высокой степенью открытости и порядка в расположении пор с контролируемой толщиной. Полученные анизотропные АОНМ состоят из двух слоев перекрывающихся пор разного диаметра: (i) — верхний слой более крупных основных пор, обеспечивающих механическую прочность и высокую проницаемость; (ii) — нижний более тонкий слой, состоящий из однородных пор меньшего диаметра, который позволят применять такие мембраны для ультратонкой фильтрации жидкостей, газов и наночастиц.

Литература

1. Jessensky O., Muller F., Gosele U. Self-organized formation of hexagonal pore arrays in anodic alumina // *Applied Physics Letters*. 1998. Vol. 72, No. 10. P. 1173–1175.
2. Despic A., Parkhutik V. Electrochemistry of Aluminum in Aqueous Solutions and Physics of Its Anodic Oxide // *Modern Aspects of Electrochemistry*. 1989. Vol. 20. P. 401–503.
3. Wood G. C. Porous anodic films on aluminium // *Oxide and oxide films*. 1972. Vol. 2. P. 168–279.
4. Through-hole membranes of nanoporous alumina formed by anodizing in oxalic acid and their applications in fabrication of nanowire arrays / G. D. Sulka et al. // *Electrochim. Acta*. 2010. Vol. 55. P. 4368–4376.
5. Sulka G. D., Zaraska L., Stepniowski W. J. Anodic Porous Alumina as a Template for Nanofabrication // *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*. 2011. Vol. 11. P. 261–349.
6. Can anodic aluminium oxide nanomembranes treated with nanometre scale hydroxyapatite be used as a cell culture substrate / G. E. J. Poinern et al. // *International Journal of Materials Science and Applications*. 2014. Vol. 3, No. 6. P. 331–338.
7. Characterization of porous alumina membranes for efficient, real-time, flow through biosensing / L. Sola et al. // *Journal of Membrane Science*. 2015. Vol. 476. P. 128–135.
8. Fabrication of low cost anodic aluminum oxide (AAO) tubular membrane and their application for hemodialysis / A. K. Kasi et al. // *Advanced Materials Research*. 2012. Vol. 550–553. P. 2040–2045.
9. Кокатев А. Н. Структура и свойства композитных покрытий на основе пористых анодных оксидов алюминия и титана, модифицированных наночастицами Ag и $\gamma\text{-MnO}_2$: дис. ... канд. тех. наук: 01.04.07. Петрозаводск, 2013. 170 с.
10. Freestanding, Highly Flexible, Large Area, Nanoporous Alumina Membranes with Complete Through-Hole Pore Morphology / J. J. Schneider et al. // *Eur. J. Inorg. Chem*. 2005. P. 2352–2359.
11. Furneaux R. C., Rigby W. R., Davidson A. P. The formation of controlled-porosity membranes from anodically oxidized aluminium // *Nature*. 1989. Vol. 337. P. 147–149.
12. Shawaqfeh A. T., Baltus R. E. Fabrication and characterization of single layer and multi-layer anodic alumina membranes // *J. Membr. Sci*. 1999. Vol. 157. P. 147–158.
13. An environment-friendly electrochemical detachment method for porous anodic alumina / W. Chen et al. // *J. Electroanal. Chem*. 2007. Vol. 600. P. 257–264.
14. Исследование состава пористых пленок анодного оксида алюминия в процессе их зарождения и роста / В. П. Пархутик и др. // *Электрохимия*. 1984, Т. 20, № 4. С. 530–534.

15. Наноструктурирование поверхности металлов и сплавов. Обзор, часть 1. Наноструктурированные анодно-оксидные пленки на Al и его сплавах / Н. М. Яковлева и др. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2015. Т. 17, № 2. С. 137–152.

Сведения об авторах

Кокатев Александр Николаевич

кандидат технических наук, Петрозаводский государственный университет, г. Петрозаводск, Россия, nelan-oks@bk.ru

Васильев Степан Геннадьевич

Петрозаводский государственный университет, г. Петрозаводск, Россия, step254@yandex.ru

Яковлева Наталья Михайловна

доктор физико-математических наук, Петрозаводский государственный университет, г. Петрозаводск, Россия, nmyakov@gmail.com

Степанова Кристина Вячеславовна

кандидат технических наук, Петрозаводский государственный университет, г. Петрозаводск, Россия, lady.cristin4ik@yandex.ru

Kokatev Aleksandr Nikolaevich

PhD (Engineering), Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia, nelan-oks@bk.ru

Vasiliev Stepan Gennadievich

Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia, step254@yandex.ru

Yakovleva Natalia Mikhailovna

Dr. Sc. (Physic & Mathematics), Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia, nmyakov@gmail.com

Stepanova Kristina Vyacheslavovna

PhD (Engineering), Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia, lady.cristin4ik@yandex.ru

DOI: 10.37614/2307-5252.2020.3.4.021

УДК 544.723.212:669.871

ОСОБЕННОСТИ СОРБЦИИ ГАЛЛИЯ НА МЕХАНОАКТИВИРОВАННОМ ДИОКСИДЕ ТИТАНА

Н. В. Печищева, А. Д. Коробицына, О. В. Мельчакова

Институт металлургии Уральского отделения РАН, Екатеринбург, Россия

Аннотация

Исследованы особенности сорбции галлия из водных растворов на механоактивированном TiO₂ (рутил). Получена зависимость степени сорбции от времени механоактивации. Экспериментальные изотермы сорбции при температуре от 20 до 50 °С обработаны моделями адсорбции Ленгмюра, Фрейндлиха, Дубинина — Радужкевича. Для достижения сорбционного равновесия в зависимости от температуры необходимо 10–30 мин. Зависимости сорбции от времени лучше описываются кинетической моделью псевдодвухго порядка. По уравнению Аррениуса рассчитана энергия активации — 9,7 кДж/моль.

Ключевые слова:

галлий (III), оксид титана, механоактивация, сорбция, кинетика, сорбционная емкость.

FEATURES OF GALLIUM SORPTION ON MECHANOACTIVATED TITANIUM DIOXIDE

N. V. Pechishcheva, A. D. Korobitsyna, O. V. Melchakova

Institute of Metallurgy, Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia

Abstract

The features of sorption of gallium from aqueous solutions on mechanically activated TiO₂ (rutile) were studied. The dependence of the degree of sorption on the time of mechanical activation is obtained. The experimental sorption isotherms at temperatures from 20 to 50 °C were processed by adsorption models of Langmuir, Freundlich, Dubinin — Radushkevich. To achieve sorption equilibrium depending on temperature, 10–30 minutes are required. Dependence of sorption on time is better described by the kinetic model of the pseudo-second order. According to the Arrhenius equation, the activation energy is calculated — 9,7 kJ / mol.

Keywords:

gallium (III), titanium oxide, mechanical activation, sorption, kinetics, sorption capacity.

Галлий, его сплавы и соединения актуальны в радиоэлектронике, стекольной и керамической промышленности. Основная область применения галлия — производство полупроводниковых материалов, применяемых в мобильной телефонии, суперкомпьютерах, волоконно-оптических линиях связи [1]. Запросы на галлий постоянно растут, однако при извлечении этого редкого рассеянного элемента из его природных источников, а также при определении его концентрации в сырье существуют некоторые трудности, связанные с его низким содержанием. Галлий в незначительных количествах встречается в геологических образованиях, содержащих оксиды алюминия, кремния, сульфиды цинка и мышьяка, германия и меди [2], в угольных месторождениях [1]. Существует необходимость в концентрировании и отделении галлия от макрокомпонентов — Al, Cu, Zn, Fe.

Галлий может эффективно извлекаться из водных растворов с помощью синтетических органических ионообменных смол [3, 4], наноразмерных оксидов металлов и неметаллов, например TiO₂ (анатаз) с размером частиц 10–15 нм, SiO₂ с размером частиц около 10–30 нм [5, 6].

В работе [6] нами установлено, что механоактивированный диоксид титана модификации рутил (размер кристаллитов менее 20 нм) извлекает галлий из водных растворов, этому процессу не мешают большие количества алюминия и меди. Настоящая работа является продолжением исследований и ставит задачей рассмотрение некоторых ранее не изученных особенностей сорбции галлия из водных растворов на механоактивированном диоксиде титана, а именно зависимости емкости сорбента от времени механоактивации и температуры, а также исследование кинетики сорбции галлия.

Материал и методика исследований

Механоактивацию TiO₂ (квалификация «ОСЧ», модификация 100 % рутила) проводили по методике, описанной в [6]: рутил прокаливали при 700 °С и механоактивировали в высокоэнергетической планетарной шаровой мельнице Pulverisette 7 PremiumLine с гарнитурой из карбида вольфрама (30 шаров диаметром 10 мм) со скоростью вращения основного диска 800 мин⁻¹. В работе [6] было установлено, что при механоактивации в течение 150 мин средний размер частиц TiO₂ составил 14 нм, удельная площадь поверхности — 9 м²/г.

Сорбцию галлия диоксидом титана в зависимости от температуры для исследования влияния кислотности раствора и мешающих ионов проводили под действием ультразвукового излучения в течение 20–30 мин. Для этого использовалась ультразвуковая ванна с таймером и подогревом ПСБ-4035-05 (частота 35 кГц). Для кинетических и концентрационных исследований сорбцию галлия при различных температурах проводили в статическом режиме при обработке растворов ультразвуковым излучением. Водные растворы ионов Ga (III) (1 мг/дм³) готовили после растворения точной навески металлического галлия в концентрированной соляной кислоте при нагревании и последующего разбавления. Все реагенты, включая соляную кислоту и гидроксид натрия, были квалификации «ХЧ».

Сорбцию галлия из раствора проводили при добавлении навески сорбента в исследуемый раствор в соотношении Т : Ж = 1 : 500. При необходимости растворы HCl и NaOH использовали для корректировки pH раствора с помощью иономера И160-МИ. После ультразвукового облучения в течение 20–30 мин (для исследований кинетики 0,5–30 мин) твердую и жидкую фазы разделяли центрифугированием при 8000 об/мин на центрифуге ОПн-8. Концентрацию ионов Ga (III) определяли с помощью атомно-эмиссионного спектрометра Optima 2100 DV (Perkin Elmer). Степень сорбции (*R*) и сорбционную емкость (*a*, мг/г) рассчитывали как:

$$R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \cdot 100 \%; \quad (1)$$

$$a = \frac{C_0 - C_e}{m} \cdot V, \quad (2)$$

где C_0 и C_e — соответственно начальная и равновесная концентрации ионов Ga (III) в растворе, мг/дм³; V — объем исходного раствора, дм³; m — масса сорбента, г.

В работе [6] экспериментально была определена оптимальная для сорбции галлия кислотность растворов (pH 3), которая и применялась в данном исследовании во всех экспериментах.

Результаты и их обсуждение

На рисунке 1 приведены изотермы сорбции ионов Ga (III) в диапазоне концентраций от 10 до 250 мг/дм³ на TiO₂, механоактивированном в течение различного времени, а также представлена зависимость сорбционной емкости сорбента от времени механоактивации ($\tau_{м/а}$) при начальной концентрации ионов галлия в растворе 250 мг/дм³. Можно видеть, что сорбционная емкость диоксида титана повышается с увеличением времени механоактивации с 30 до 150 мин примерно на 80 % (с 12,2 до 21,8 мг/г), она выше сорбционной емкости нано-TiO₂ (8,28 мг/г) [5] и нано-SiO₂ (4,26 мг/г) [6] при сорбции галлия. Для дальнейших экспериментов использовали TiO₂, механоактивированный в течение 150 мин.

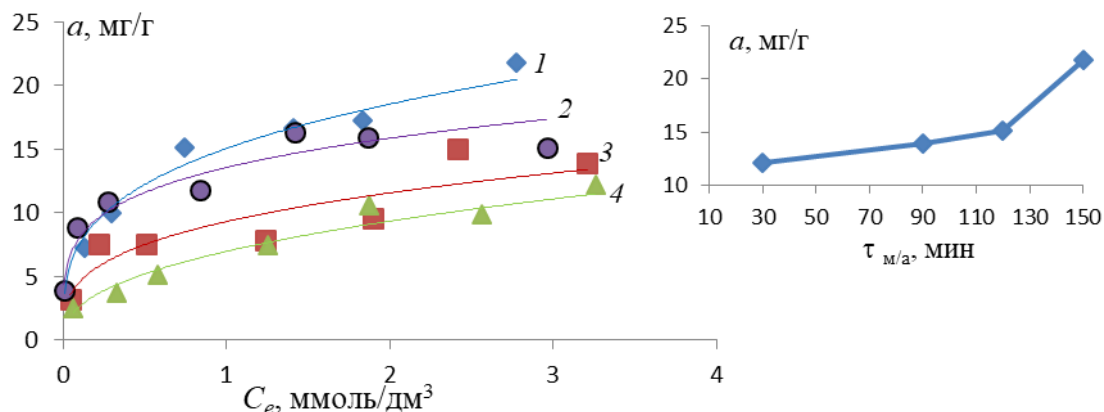


Рис. 1. Сорбция ионов Ga (III) при различных начальных концентрациях и времени механоактивации сорбента: 1 — 150 мин; 2 — 120 мин; 3 — 90 мин; 4 — 30 мин; исходный диапазон концентраций Ga (III) 10–250 мг/дм³, m (TiO₂) = 50 мг, pH = 3. На врезке — влияние времени механоактивации на сорбционную емкость сорбента при начальной концентрации Ga (III) 250 мг/дм³

На рисунке 2 представлены кинетические зависимости в интервале температур 20–50 °С при pH 3. Установлено, что для достижения сорбционного равновесия требуется 10 мин УЗ-обработки суспензии при 50 °С. Повышение температуры приводит к увеличению степени сорбции ионов Ga (III), при 20 и 50 °С R составляет 82 и 96 % соответственно.

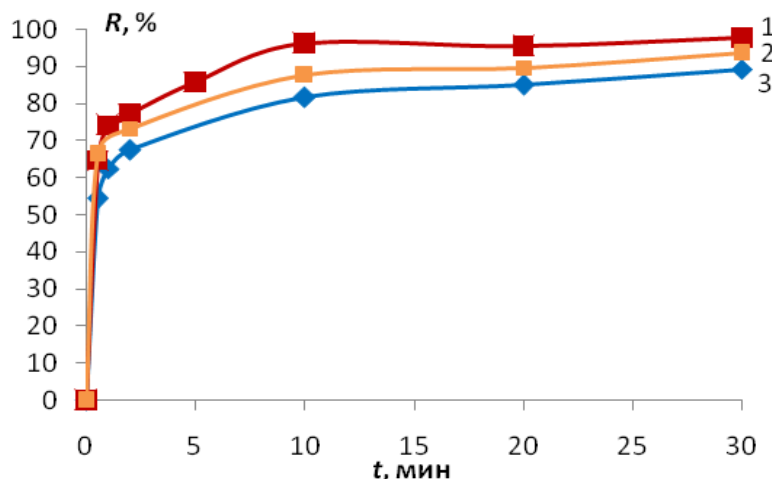


Рис. 2. Кинетика сорбции ионов Ga (III) при различных температурах: 1 — 50 °С; 2 — 40 °С; 3 — 20 °С; $C_{Ga(III)}$ = 10 мг/дм³, m (TiO₂) = 50 мг, pH = 3

Таким образом, для достижения более высокой степени сорбции галлия на механоактивированном TiO₂, а также для уменьшения времени установления сорбционного равновесия необходимо проводить эксперименты при температуре 50 °С.

Кинетические данные были обработаны широко используемыми моделями псевдопервого и псевдвторого порядка, представленными уравнениями [7]:

$$\ln(a_e - a_t) = \ln a_e - k_1 \cdot t; \quad (3)$$

$$\frac{1}{a_t} = \frac{1}{k_2 \cdot a_e^2} + \frac{1}{a_e} \cdot t, \quad (4)$$

где a_t и a_e — сорбционная емкость в момент времени t и в состоянии равновесия соответственно, ммоль/г; k_1 — константа скорости сорбции псевдопервого порядка, мин⁻¹; k_2 — константа скорости сорбции псевдovторого порядка, г/(ммоль·мин).

Результаты определения констант в уравнениях (3), (4) приведены в табл. 1. Константы скорости сорбции псевдопервого (k_1) и псевдovторого (k_2) порядков определяли графически после построения зависимостей $\ln(a_e - a_t)$ от t и t/a_t от t соответственно. Кинетические уравнения достаточно удовлетворительно описывают экспериментальные данные ($r > 0,95$). На основе коэффициентов корреляции следует, что сорбцию галлия лучше всего описывает модель псевдovторого порядка ($r > 0,99$), что обычно указывает на химическую природу сорбции [9]. С использованием уравнения Аррениуса была рассчитана кажущаяся энергия активации (E_a) [5]:

$$\ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT}, \quad (5)$$

где k_2 — константа скорости сорбции псевдovторого порядка, г/(ммоль·мин); A — коэффициент пропорциональности; E_a — энергия активации, кДж/моль; R — универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/(моль·К); T — температура, К.

Таблица 1

Кинетические параметры для сорбции галлия

$T, \text{ К}$	$k_1, \text{ мин}^{-1}$	r	$k_2, \text{ г} \cdot \text{ммоль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$	r
293	0,114	0,968	24,2	0,998
313	0,088	0,981	24,5	0,997
323	0,093	0,840	37,6	0,999

Значение E_a было рассчитано из наклона линейной зависимости $\ln k_2$ от T^{-1} и составило 9,7 кДж/моль. Известно [9], что энергия активации в диапазоне от 5 до 40 кДж/моль характеризует процесс физической сорбции, тогда как хемосорбция имеет более высокую E_a (40–80 кДж/моль).

Исследование изотерм сорбции важно для описания природы взаимодействия сорбент — сорбат. Модель Ленгмюра основана на том, что на поверхности сорбента образуется мономолекулярный слой сорбата, а все активные центры обладают равной энергией и энтальпией, тогда как модель Фрейндлиха используется для описания сорбции на гетерогенной поверхности [9].

Уравнения изотерм Ленгмюра (6) и Фрейндлиха (7) могут быть записаны следующим образом [9]:

$$\frac{C_e}{a} = \frac{1}{K_L \cdot a_m} + \frac{C_e}{a_m}; \quad (6)$$

$$\ln a = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e, \quad (7)$$

где a_m — максимальная сорбционная емкость, моль/г; C_e — равновесная концентрация ионов Ga (III) с единицей измерения моль/дм³; a — сорбционная емкость, моль/г; K_L — константа уравнения Ленгмюра, л/моль; K_F — константа равновесия уравнения Фрейндлиха, (ммоль/г)·(л/ммоль)^{1/n}; $1/n$ — параметр, указывающий на интенсивность взаимодействия сорбент — сорбат.

Константы уравнения Ленгмюра и Фрейндлиха были рассчитаны из наклона и пересечения прямых на графике в соответствующих координатах линейных уравнений (6) и (7) соответственно: C_e/a от C_e и $\ln a$ от $\ln C_e$ соответственно при 293, 313 и 323 К.

Экспериментальные данные были также проверены на соответствие изотермы Дубинина — Радускевича:

$$\ln a = \ln a_m - k \cdot \varepsilon^2, \quad (8)$$

где k — константа (моль²/кДж²), связанная с энергией сорбции; ε — потенциал Поляни (кДж/моль), отражающий изотермическую работу переноса одного моля вещества из объема равновесного раствора к поверхности сорбента и определяемый из выражения:

$$\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_e), \quad (9)$$

где R — универсальная газовая постоянная; T — температура, К.

Константы k и a_m определяют из графика $\ln a$ от ε^2 по наклону прямой и отрезку, отсекаемому на оси ординат. Изотерма Дубинина — Радушкевича применяется для того, чтобы различить физическую и химическую сорбции. Расчет средней свободной энергии сорбции может быть проведен по выражению:

$$E = (-2k)^{-0.5}, \quad (10)$$

где E — средняя свободная энергия сорбции, кДж/моль.

Считается, что если значение E лежит между 8 и 16 кДж/моль, то сорбционный процесс протекает по ионообменному механизму; если же значение E меньше 8 кДж/моль, то процесс сорбции носит физический характер [9].

В таблице 2 представлены параметры уравнений Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина — Радушкевича для изотерм и приведены коэффициенты корреляции с экспериментальными данными. Сорбция ионов Ga (III) на механоактивированном TiO₂ хорошо коррелирует ($r > 0,97$) с уравнением Ленгмюра в изученном диапазоне концентраций (10–250 мг/дм³). Максимальная сорбционная емкость ионов галлия на TiO₂ составляет 13,1, 16,1 и 14,6 мг/г при 293, 308 и 323 К соответственно. Кроме того, значения E в исследуемом температурном интервале выше 8 кДж/моль, следовательно, процесс сорбции имеет химическую природу.

Таблица 2

Сравнение моделей изотерм сорбции галлия

Параметры модели	Температура, К		
	293	308	323
<i>Модель Ленгмюра</i>			
K_L , дм ³ /ммоль	14,9	3,94	9,70
a_m , мг/г	13,1	16,1	14,6
r	0,990	0,969	0,971
<i>Модель Фрейндлиха</i>			
K_F , (ммоль/г)·(дм ³ /ммоль) ^{1/n}	0,163	0,168	0,171
$1/n$	0,221	0,265	0,228
r	0,847	0,864	0,946
<i>Модель Дубинина — Радушкевича</i>			
$k \cdot 10^{-3}$, моль ² /кДж ²	2,34	2,52	1,77
a_m , мг/г	226	265	224
E , кДж/моль	14,6	14,1	16,8
r	0,904	0,888	0,938

Таким образом, исследование кинетики сорбции галлия модели псевдвторого порядка и значение средней свободной энергии сорбции (E выше 8 кДж/моль) указывают на протекание химической сорбции, тогда как низкое значение энергии активации (E_a ниже 40 кДж/моль) свидетельствует о процессе физической сорбции. Известно [9], что процесс физической сорбции представляет собой многослойный, быстрый и обратимый процесс, управляемый силой Ван-дер-Ваальса, для которого требуется небольшая энергия. Химическая сорбция — однослойная, медленная, и процесс контролируется образованием химических связей, поэтому требуются большие энергии активации. Кроме того, оба процесса могут протекать одновременно. Исходя из этого, как и в работе [9], можно сделать вывод, что процесс сорбции галлия (III) обладает двойственным

механизмом — совокупность физической и химической сорбции (электростатическое взаимодействие и ионный обмен) благодаря неоднородности адсорбционных центров механоактивированного рутила (на это указывают относительно низкие значения параметра модели Фрейндлиха, фактора гетерогенности $1/n$).

Вывод

Определена сорбционная емкость диоксида титана модификации рутил при сорбции ионов галлия (III) из водных растворов при $\text{pH} = 3$ в зависимости от времени механоактивации сорбента. Показано, что наибольшей емкостью, превышающей аналоги (около 22 мг/г), обладает рутил, механоактивированный в течение 150 мин.

Получены экспериментальные изотермы сорбции ионов галлия (III) на механоактивированном рутиле при температурах 20–50 °С. Показано, что сорбция наилучшим образом описывается моделью Ленгмюра.

Исследована кинетика сорбции галлия (III) на механоактивированном рутиле. Сорбционное равновесие достигается в течение 10–30 мин в зависимости от температуры. Из кинетических данных, изотерм сорбции и энергии активации показано, что процесс сорбции обладает двойственным механизмом (физическая и химическая сорбция).

Литература

1. Наумов А., Гасанов А. Промышленное производство галлия и индия: современное состояние и прогнозы // Электроника. Наука. Технология. Бизнес. 2018. № 4. С. 156–162.
2. Наумов А. В. О современном состоянии мирового рынка галлия // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. 2014. № 2. С. 59–64.
3. Лукиша Т. В., Авдеева Л. Н., Борбат В. Ф. Исследование кинетики сорбции ионов галлия из солянокислых растворов хелатной смолой PUROLITES-930 // Вестник Омского университета. 2013. Т. 68, № 2. С. 122–124.
4. Извлечение галлия и скандия из солянокислых растворов хелатными смолами Purolite / В. Ф. Борбат и др. // Вестник Омского университета. 2006. № 3. С. 29–30.
5. Kinetic and thermodynamic studies of adsorption of gallium (III) on nano-TiO₂ / L. Zhang et al. // Rare Metals. 2010. P. 1620.
6. Separation of trace amounts of Ga and Ge in aqueous solution using nano-particles micro-column / L. Zhang et al. // Talanta 85. 2011. P. 2463–2469.
7. Мельчакова О. В., Печищева Н. В., Коробицына А. Д. Механоактивированный рутил и его сорбционные свойства по отношению к галлию и германию // Цветные металлы. 2019. № 1. С. 32–39.
8. Fouladgar M., Beheshti M., Sabzyan H. Single and binary adsorption of nickel and copper from aqueous solutions by γ -alumina nanoparticles: Equilibrium and kinetic modeling // Journal of Molecular Liquids. 2015. P. 1060–1073.
9. Galhoum A. A. Facile synthesis of functionalized polyglycidyl methacrylate-magnetic nanocomposites for enhanced uranium sorption // RSC Advances. 2019. No. 9. P. 38783–38796.
10. Benzaoui T., Selatnia A., Djabali D. Adsorption of copper (II) ions from aqueous solution using bottom ash of expired drugs incineration // Adsorption Science & Technology. 2017. Vol. 36. P. 114–129.

Сведения об авторах

Печищева Надежда Викторовна

старший научный сотрудник, Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, pechischeva@gmail.com

Коробицына Анна Дмитриевна

младший научный сотрудник, Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, annakorobitsyna@mail.ru

Мельчакова Ольга Викторовна

старший научный сотрудник, Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия, evdokimova_olga@mail.ru

Pechishcheva Nadezhda Viktorovna

Senior Researcher, Institute of Metallurgy, Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia, pechischeva@gmail.com

Korobitsyna Anna Dmitrievna,

Junior Researcher, Institute of Metallurgy, Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia, annakorobitsyna@mail.ru

Melchakova Olga Viktorovna,

Senior Researcher, Institute of Metallurgy, Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia, evdokimova_olga@mail.ru

КОСТНЫЕ ЦЕМЕНТЫ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ ФОСФАТ КАЛЬЦИЯ — ФОСФАТ МАГНИЯ С ДОБАВЛЕНИЕМ КАТИОНОВ СЕРЕБРА И ЦИНКА

П. А. Крохичева, М. А. Гольдберг, А. С. Баикин, Д. Р. Хайрутдинова

Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, Москва, Россия

Аннотация

Рассматриваются перспективы использования катионзамещённых цементов на основе системы фосфат кальция — фосфат магния с соотношением $(Ca + Mg) / P = 2$, содержащих 40 мол. % Mg, для применения в реконструктивной хирургии. Синтез порошков производился методом осаждения из раствора солей, проведена аттестация порошков с помощью метода рентгенофазового анализа (РФА), формировались основные фазы: магнийзамещённая витлокитовая фаза $(Ca_{2,589}Mg_{0,411}PO_4)$, оксид магния MgO и станфелдит $(Mg_3Ca_3(PO_4)_4)$. Установлено среднее время схватывания цементных образцов с затворяющей фосфатной жидкостью (6–9 мин), наилучшие механические свойства проявляют образцы с содержанием 0,5 мас. % Zn ($26,5 \pm 1,3$ МПа).

Ключевые слова:

биоматериалы, фосфат кальция, фосфат магния, костные цементы, станфелдит.

BONE CEMENTS BASED ON THE CALCIUM PHOSPHATE — MAGNESIUM PHOSATE SYSTEM WITH ADDITION OF SILVER AND ZINC CATIONS

P. A. Kroklicheva, M. A. Goldberg, A. S. Baikin, D. R. Khayrutdinova

Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

Abstract

The main highlights in this paper are about investigation of cation-doped cements based on the calcium phosphate — magnesium phosphate system with a ratio of $(Ca + Mg) / P = 2$ containing 40 mol. % Mg for application in the reconstructive surgery. The powders were synthesized by the method of deposition from a salt solution, the powders were certified using the X-ray phase analysis (XRD), the main phases were the magnesium-substituted vitlokite phase $(Ca_{2,589}Mg_{0,411}PO_4)$, magnesium oxide MgO, and stanfeldite $(Mg_3Ca_3(PO_4)_4)$. The setting time of cement samples with mixing phosphate fluid is 6–9 min; the high mechanical properties are exhibited by the samples with a content of 0,5 mass % Zn ($26,5 \pm 1,3$ MPa).

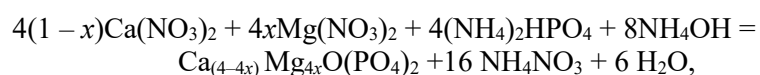
Keywords:

biomaterials, calcium phosphate, magnesium phosphate, bone cements, stanfeldite.

Создание костных цементов и керамики на основе смешанных кальций-магниевых фосфатов является перспективным направлением в биоматериаловедении и позволяет достичь синергии преимуществ обоих компонентов системы. Известно, что фосфат кальция является основным минеральным компонентом костной ткани и обеспечивают биосовместимость и остеокондуктивность материалов на их основе. В то же время магний является важнейшим элементом в организме человека, стимулирующим пролиферацию остеобластов и оказывающий тем самым воздействие на их минерализацию. В работе [1] был произведен синтез костных цементов в системе $(Ca + Mg) / P = 2$ методом осаждения из водных растворов, среднее время схватывания цементов составило 8–10 мин, прочность 36–40 МПа. Таким образом, была продемонстрирована возможность применения кальций-магниевых фосфатных костных цементов (КМФЦ) в качестве альтернативы кальций-фосфатных цементов (КФЦ) для замещения дефектов костной ткани.

Актуальной задачей является получение костных цементов, обладающих собственными антимикробными свойствами. Катионзамещённые цементы характеризуются более длительным сроком антимикробного воздействия за счет более медленного выделения катионов, находящихся в структуре фосфатов кальция [2]. Использование катионов при замещении кальция в структуре ТКФ, например Ag^+ , Cu^{2+} и Zn^{2+} , было предложено как способ нивелирования основных недостатков использования традиционных антибиотиков [3].

В данной работе был произведён синтез порошков катионзамещённых (Ag^+ и Zn^{2+}) цементов на основе кальций-магниевых фосфатов с соотношением $(Ca + Mg) / P = 2$. Синтез производился методом соосаждения из водного раствора солей по реакции:



где $x = 0,4$.

Катионы вводили в раствор в виде растворов нитратов соединений $Zn(NO_3)_2$ и $AgNO_3$ в количестве 0,5 и 1 мас. %.

Полученные после синтеза порошки подвергались термической обработке для кристаллизации основных фаз, удаления кристалл-гидратов и побочного продукта реакции — NH_4NO_3 . Температура термообработки была выбрана согласно данным диаграммы состояния в системе фосфат кальция — фосфат магния с учетом формирования перитектического расплава при низкой температуре 1175 °С. Для материалов, содержащих 40 мол. % Mg, температура термообработки составила 1150 °С. Полученные после термообработки порошки подвергали измельчению в планетарной мельнице в тефлоновых барабанах и с помольными телами из диоксида циркония в течение 15 мин в среде изопропанола для измельчения сформировавшегося в процессе термообработки спека.

Согласно данным РФА (Shimadzu XRD-6000 с использованием CuK_{α} -излучения), в материалах после синтеза и термообработки при 1150 °С в качестве основных фаз формировались магнийзамещенная витлокитовая фаза ($Ca_{2,589}Mg_{0,411}PO_4$ — JCPDS 87-1582) в количестве 62 мас. % и станфелдит ($Mg_3Ca_3(PO_4)_4$ JCPDS 73-1182 — сложный фосфат кальция и магния моноклинной модификации, обогащенный магнием) — 9 мас. %. Магний, не вошедший в данные фазы, кристаллизовался в виде оксида в количестве 28 мас. %. Синтезированный цементный порошок с 0 мол. % Mg обеспечил получение однофазного тетракальциевого фосфата (ТетКФ) для материала, не содержащего магний (рис. 1). В дальнейшем данный цементный порошок использовался в качестве контрольного образца.

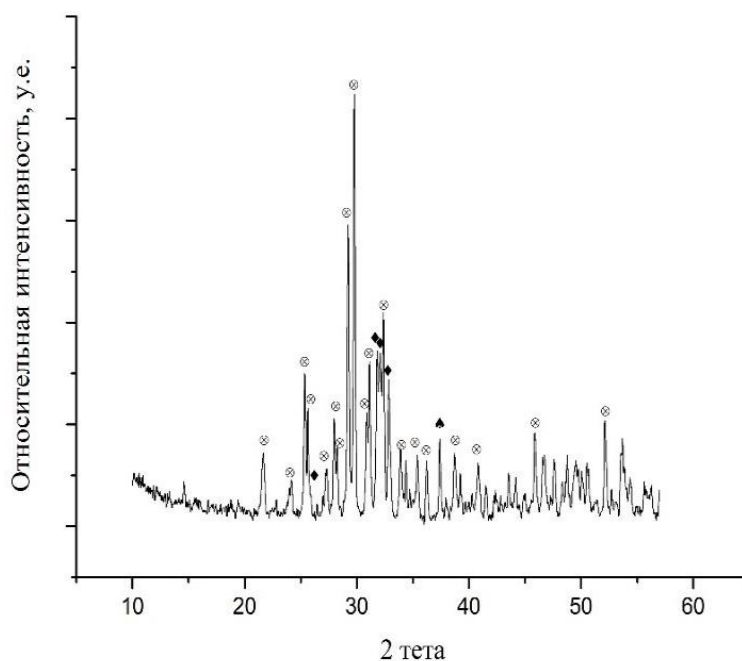


Рис. 1. Дифрактограмма цементных порошков 0 мол. % Mg (ТетКФ), полученных методом осаждения из водных растворов:

⊗ — ТетКФ; ◆ — гидроксиапатит (ГА); ▲ — оксид кальция

Существенного изменения весовой доли фаз при введении антибактериальных катионов не наблюдалось, при этом введение антимикробных катионов в количестве 0,5 мас. % приводило к существенному изменению параметров кристаллической решетки, что может свидетельствовать о вхождении Ag^+ и Zn^{2+} (ионный радиус Ag^+ 0,115 нм, Zn^{2+} 0,074 нм по сравнению с радиусом Ca^{2+} 0,1 нм и Mg^{2+} 0,072 нм) в структуру станфелдита (рис. 2, а, б). Это новые данные, которые не были показаны ранее в других работах.

В то же время параметры кристаллической решетки витлокитовой фазы практически не изменялись. Увеличение количества вводимого катиона до 1 мас. % приводило к формированию фаз витлокита и станфелдита с параметрами, близкими к параметрам порошков без допирования этими

катионами. Это может указывать на существование катионов в свободном металлическом состоянии, что характерно для фосфатно-кальциевых допированных серебром цементов.

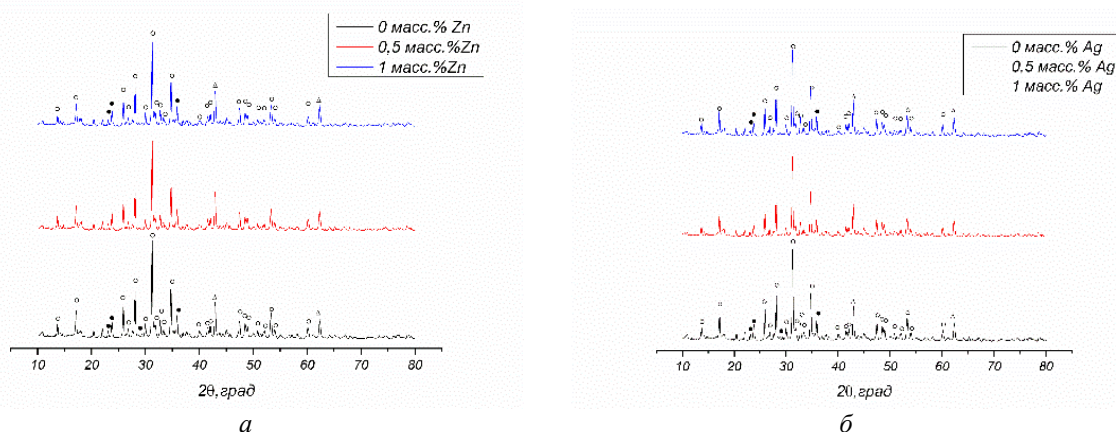


Рис. 2. Дифрактограммы цементных порошков, содержащих цинк (а) и серебро (б), в сравнении с материалами без антимикробных катионов:

● — $Mg_3Ca_3(PO_4)_4$ (станфилдит); Δ — MgO; ○ — $(Ca_{2,589}Mg_{0,411})(PO_4)_2$

На основе растворов NaH_2PO_4 и Na_2HPO_4 были синтезированы цементные жидкости с контролируемым уровнем pH 4,0 (жидкость А). Были получены цементные материалы, содержащие 0,5 и 1,0 мас. % Ag и Zn. После затворения порошка цементной жидкостью А происходит взаимодействие компонентов и формирование основной магнийзамещенной витлокитовой фазы в количестве 70 мас. %. как основной фазы к началу кристаллизации станфилдита 10 мас. %, остальное — оксид магния. На дифрактограммах (рис. 3, а, б) присутствуют пики, характерные для кристалл-гидрата $NaMgPO_4 \cdot 7(H_2O)$.

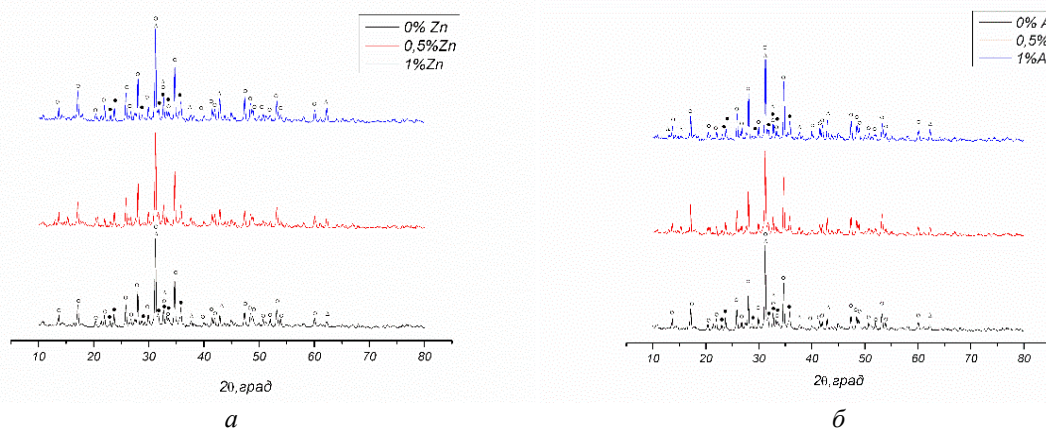


Рис. 3. Дифрактограммы цементов, содержащих катионы с антимикробными свойствами, на основе жидкости А с цинком (а) и с серебром (б):

● — $Mg_3Ca_3(PO_4)_4$ (станфилдит); Δ — MgO; ○ — $(Ca_{2,589}Mg_{0,411})(PO_4)_2$; ^ — $NaMgPO_4 \cdot 7H_2O$

Установлено время схватывания катионзамещённых цементов с затворяющей жидкостью и проведено исследование механических характеристик цементных образцов (табл.). Прочность образцов при сжатии измеряли методом одноосного сжатия на машине Instron 558, окончательные статистические расчеты проводились с использованием пяти образцов.

Механические свойства цементов напрямую зависят от характера взаимодействия исходного порошка с затворяющей жидкостью, структура, образовавшаяся после твердения цемента, зависит от фосфатной соли, которая использовалась в качестве исходного реагента.

Значение прочности и времени схватывания цементных образцов

Материал	Соотношение п / ж	Время схватывания, мин	Прочность, МПа
ТеТКФ	1 : 1	1–2	19 ± 1
0,5 % Zn	2 : 1	6–7	27 ± 1,3
1 % Zn	2 : 1	6–8	14 ± 0,7
0,5 % Ag	2 : 1	8–9	18 ± 0,9
1 % Ag	2 : 1	7–9	26 ± 1,3

Наиболее высоким показателем прочности обладает цемент после взаимодействия с жидкостью А, содержащий 0,5 % Zn, это объясняется вхождением катиона в структуру исходного цементного порошка, как было показано РФА.

Также в структуре цементных образцов наблюдается содержание оксида магния MgO в количестве 20 мас. %. Цементы, в которые вводят порошок оксида магния, обладают прочностью до 76 МПа, отмечают авторы в [4]. Возможной альтернативой повышения прочности цементов данной системы является использование другой затворяющей жидкости, которая в процессе гидратации будет приводить к образованию новых более прочных фаз в системе.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 18-33-20170-мол-а-вед «Костные цементы на основе фосфатов кальция и магния с антибактериальными свойствами: введение антибиотика и катионные замещения».

Литература

1. Magnesium-substituted calcium phosphate cements with (Ca+ Mg) / P = 2 / M. A. Goldberg et al. // Doklady Chemistry. 2016. Vol. 467, No. 1. P. 100–104.
2. Drug and ion releasing tetracalcium phosphate based dual action cement for regenerative treatment of infected bone defects / R. Jayasree et al. // Ceramics International. 2018. Vol. 44 (8). P. 9227–9235.
3. Šupová M. Substituted hydroxyapatites for biomedical applications: a review // Ceramics International. 2015. Vol. 41 No. 8. P. 9203–9231.
4. Citric acid enhances the physical properties, cytocompatibility and osteogenesis of magnesium calcium phosphate cement / S. Wang et al. // Journal of The Mechanical Behavior of Biomedical Materials. 2019. Vol. 94. P. 42–50.

Сведения об авторах

Крохичева Полина Алексеевна

Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, г. Москва, Россия, polinariakroh@gmail.com

Гольдберг Маргарита Александровна

кандидат технических наук, Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, г. Москва, Россия, naiv.syper@gmail.ru

Баикин Александр Александрович

кандидат технических наук, Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, г. Москва, Россия, baikinas@mail.ru

Хайрутдинова Динара Рустамовна

Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, г. Москва, Россия, dvdr@list.ru

Krokhicheva Polina Alekseevna

Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, polinariakroh@gmail.com

Goldberg Margarita Alexandrovna

PhD (Engineering), Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, naiv.syper@gmail.ru

Baikin Alexander Alexandrovich

PhD (Engineering), Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, baikinas@mail.ru

Khayrutdinova Dinara Rustamovna

Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, dvdr@list.ru

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ПОРИСТОГО МАТЕРИАЛА

Н. К. Манакова¹, А. А. Сенета²

¹ *Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ «Кольский научный центр РАН», Апатиты, Россия*

² *Апатитский филиал Мурманского государственного технического университета, Апатиты, Россия*

Аннотация

Рассматривается возможность использования техногенных отходов и минерального сырья Мурманской области для создания пористых теплоизоляционных материалов, способствующих повышению энергосбережения в условиях Крайнего Севера. Установлены оптимальные условия и определены составы для получения пеносиликатов на основе кремнеземсодержащих отходов.

Ключевые слова:

минеральное сырье, техногенные отходы, жидкое стекло, пеностекло, теплоизоляционные материалы.

THE USE OF TECHNOGENIC RAW MATERIALS IN THE PRODUCTION OF POROUS MATERIAL

N. K. Manakova¹, A. A. Seneta²

¹ *Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC "Kola Science Centre RAS", Apatity, Russia*

² *Apatity Branch of Murmansk State Technical University, Apatity, Russia*

Abstract

The article discusses the possibility of using industrial waste and mineral raw materials in the Murmansk region to create new heat-insulating materials that contribute to energy saving in the Far North. Optimal conditions were established and compositions were determined for the production of foam silicates based on silica-containing waste.

Keywords:

mineral raw materials, industrial waste, water glass, foam glass, heat-insulating materials.

К настоящему времени накоплены миллиарды тонн горнопромышленных отходов, как правило, являющихся ценным сырьем для ряда отраслей промышленности. Отвалы и хвостохранилища занимают все большие территории, в результате чего происходит разрушение природных ландшафтов. Накопление техногенных отходов, с одной стороны, приводит к загрязнению окружающей среды, с другой стороны, является следствием нерационального использования природных ресурсов, возобновление которых затруднено. Существует множество способов утилизации промышленных отходов, однако наиболее перспективным и быстро развивающимся направлением переработки техногенных отходов является их вовлечение в производство строительных материалов. Использование отходов горнопромышленного комплекса в строительной отрасли представляет не только научный, но и практический интерес с точки зрения ресурсосбережения и охраны окружающей среды. При этом уменьшается количество отходов, отправляемых в отвалы, и открывается перспектива создания новых сырьевых источников, что, в свою очередь, ведет к экономии ресурсов [1].

Одним из современных направлений исследований в области строительной индустрии является разработка пеностекла и пеносиликатных материалов — аналогов пеностекла. Применение вспененных стекловидных материалов в строительстве позволяет уменьшить толщину ограждающих конструкций, снизить расход основных строительных материалов и вес строительных конструкций, уменьшить затраты на отопление зданий.

Важным преимуществом силикатных пеноматериалов в сравнении с некоторыми природными и полимерными теплоизоляционными материалами является их неорганический состав. Они пожаробезопасны и устойчивы к воздействию гнили, микроорганизмов и насекомых. Пеностекло влагостойко и химически стойко, его время эксплуатации практически не ограничено. Для их получения используются различные виды кремнеземсодержащего сырья, в том числе природного и техногенного происхождения [2–9].

Известно, что микрокремнезем может использоваться для создания пеносиликатов за счет образования вяжущих композиций со щелочами. Источником порообразующих газов в области пиропластичного состояния в данном случае являются гидратированные полисиликаты натрия, которые образуются при добавлении раствора гидроксида натрия к высокоактивному аморфному кремнезему [10]. Образующаяся жидкостекольная смесь способна формировать высокопористую систему при достаточно низких температурах последующей термообработки [11].

Использование модифицирующих добавок оказывает упорядочивающее действие на макро- и микроструктуру теплоизоляционного материала и повышает физико-механические показатели пористых изделий [12, 13]. Проведенными ранее исследованиями показана перспективность применения карбонатитовых отходов при получении строительных теплоизоляционных материалов [14]. В связи с этим представляло интерес изучение возможности применения карбонатитового сырья в качестве минеральной и модифицирующей добавки для получения блочного пеносиликата.

Цель данной работы заключалась в физико-химическом и экспериментальном обосновании получения из техногенных отходов блочных пеносиликатов с равномерной пористой структурой и улучшенными техническими характеристиками.

Объекты и методы

Для проведения исследований использовались: 1) кремнеземсодержащий продукт, полученный при переработке эвдиалитовых руд Ловозерского месторождения и представляющий собой мелкодисперсный порошок светло-серого цвета с удельной поверхностью 307 м²/г, насыпной плотностью 428 кг/м³; 2) отходы обогащения апатитонепелиновых руд хибинских месторождений с удельной поверхностью 0,80 м²/г, насыпной плотностью 1500 кг/м³; 3) апатитокальцитовые карбонатиты Ковдорского ГОКа с удельной поверхностью 0,3 м²/г и хвосты обогащения апатитомagnetитовых руд (карбонатитовые отходы) рудника “Железный” (г. Ковдор) с удельной поверхностью 0,4 м²/г. Химический состав используемых сырьевых материалов представлен в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав сырья

Компонент	Содержание оксидов, мас. %											
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	P ₂ O ₅	Na ₂ O	K ₂ O	ZrO ₂	CO ₂	SO ₃
Мкр.	74,7	0,84	0,5	3,07	0,80	0,08	0,046	2,53	0,46	4,49	–	–
АНХ	35,98	4,43	16,60	12,22	9,13	1,25	4,11	10,77	4,59	–	–	0,15
КБ	0,09	0,04	0,83	0,75	50,87	0,83	1,04	0,13	0,05	–	43,21	0,23
КО	17,12	0,27	2,41	11,7	20,7	22,9	4,49	0,45	0,88	–	14,15	–

Примечание. Мкр. — кремнеземсодержащий продукт переработки эвдиалитовых руд, АНХ — апатитонепелиновые отходы, КБ — карбонатит, КО — карбонатитовые отходы.

Для получения пеносиликатов использовалась шихта состава, мас. %: кремнеземсодержащий продукт 68–80, гидроксид натрия (в пересчете на Na₂O) 17–20, апатитонепелиновые отходы фракции -1 мм 15, с добавлением карбонатита или карбонатитовых отходов 5–15 % (сверх 100 %).

Блочные пеносиликатные материалы получали путем приготовления жидкостекольной композиции с добавлением минеральных добавок. Компоненты шихты тщательно перемешивали, добавляли гидроксид натрия (45 %-й водный раствор) и методом пластического формования готовили образцы, которые затем укладывали в керамические разъемные формы диаметром 30 мм, и после сушки на воздухе или в воздушно-тепловых условиях подвергали вспучиванию, используя следующие технологические режимы: 1) предварительная сушка в воздушно-тепловых условиях; 2) термообработка при температурах 650–700 °С и изотермическая выдержка в течение 25–30 мин; 3) снижение температуры на 100–150 °С в течение 5–7 мин с дальнейшим медленным охлаждением до температуры окружающей среды со скоростью 0,4–0,6 °С/мин.

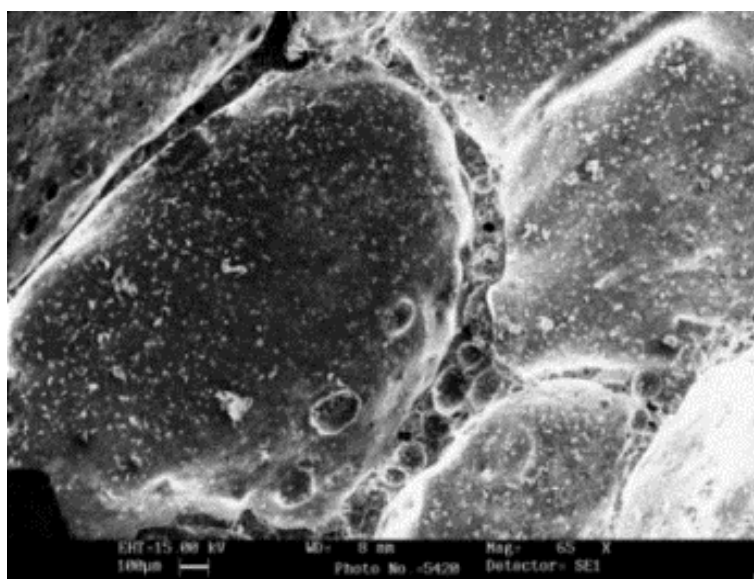
Измерение удельной поверхности сырьевых материалов производили по методу БЭТ. ИК-спектры микрокремнезема и пеносиликатов на его основе снимались на Фурье ИК-спектрометре Nicolet 6700 FTIR. Фрактографические исследования пеноматериала проводились с привлечением оптической микроскопии и растровой электронной микроскопии с использованием SEM LEO 420. Технические свойства пеносиликатных материалов из кремнеземсодержащего сырья определялись с учетом требований ГОСТ 17177–94 «Материалы и изделия строительные теплоизоляционные».

Методы испытаний», ГОСТ 16381–77 «Материалы и изделия строительные теплоизоляционные. Классификация и общие технические требования». Для определения коэффициента теплопроводности использовался электронный измеритель теплопроводности ИТП-МГ 4.

Результаты и обсуждение

С использованием выше перечисленных технологических приемов были получены вспененные материалы. Фрактографические исследования пеносиликатных материалов показывают, что они характеризуются развитой пористой структурой с микронными порами в стенках макропор. Стенки пор пеносиликата толщиной 30–100 мкм пронизаны микроотверстиями, что свидетельствует об интенсивном процессе порообразования (рис. 1). Такая пористость наиболее оптимальна для пеностеклянных материалов и обеспечивает технические свойства, сравнимые с характеристиками классического пеностекла.

В таблице 2 приведены основные свойства пеносиликатов с карбонатитовыми добавками.



-100 мкм

Рис. 1. Микрофотография пеносиликатного материала

Таблица 2

Технические свойства пеносиликатов

№	Содержание компонентов, %					Температура вспенивания, °С	Средняя плотность г/см ³	Прочность, МПа	Водопоглощение, %
	Мкр.	NaOH (в пересчете на Na ₂ O)	АНХ	КБ	КО				
1	68	17	–	15	–	650	0,66	4,7	41
2	68	17	–	–	15	650	0,61	5,5	40
3	68	17	15	–	5	650	0,37	3	24
4	68	17	15	–	7,5	650	0,39	3,2	24
5	68	17	15	–	10	650	0,42	3,3	23

Примечание. См. обозначения в табл. 1.

Замена апатитоневелиновых отходов карбонатитом позволяет получить материал прочностью до 5,5 МПа, однако не происходит снижения водопоглощения материала, поэтому исследование по корректировке состава в этом направлении нецелесообразно.

Введение КО в состав шихты более предпочтительно по сравнению с КБ в связи с высоким содержанием карбонатов в сырье, являющихся дополнительным газообразователем, способствующим увеличению вспучивания материала и, соответственно, снижению его плотности. Оптимальное содержание карбонатитовых отходов составляет 5–10 %.

Общепринято считать, что инфракрасные спектры поглощения силикатов характеризуются набором узких полос поглощения с определенными частотами колебаний. Огибающий характер кривых, представленных на рис. 2, характерен для стекловидных материалов [15]. Анализ ИКС-спектров вспененных материалов позволяет предположить наличие стеклофазы в образцах, что может свидетельствовать о процессе стеклообразования при относительно низкой температуре — 650 °С. Доказательство наличия стеклофазы в образцах требует дальнейших более детальных исследований.

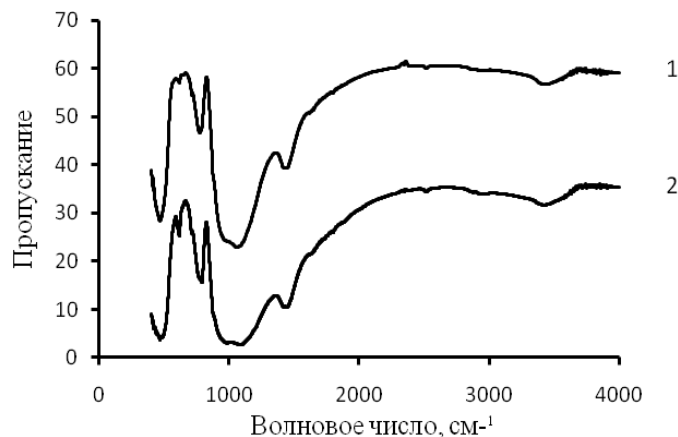


Рис. 2. ИКС пеносиликата с добавлением карбоната (1) и карбонатитовых отходов (2)

Таким образом, проведенные исследования показали возможность получения эффективных вспененных материалов на основе техногенного сырья Кольского полуострова. Полученные пеноматериалы можно рекомендовать для использования в качестве теплоизоляционных (теплопроводность 0,09–0,104 Вт·м/К) и конструктивно-теплоизоляционных материалов при строительстве различных сооружений (для термоизоляции чердаков, перекрытий, полов и т. д.).

Благодарности

Авторы выражают огромную благодарность старшему научному сотруднику, кандидату технических наук О. В. Суворовой за помощь и научные консультации при проведении работы.

Литература

1. Шишакина О. А., Паламарчук А. А. Обзор направлений утилизации техногенных отходов в производстве строительных материалов // *International Journal of Applied and Fundamental Research*. 2019. № 4. С. 198–203.
2. Вспененные стекловидные материалы из горных пород и техногенного сырья / Р. Г. Мелконян и др. // *Труды Кольского научного центра РАН. Химия и материаловедение*. Вып. 2. 2018. Ч. 2. С. 873–877. DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.873-877
3. Манакова Н. К., Суворова О. В. Снижение нагрузки на окружающую среду за счет вовлечения техногенных отходов в получение теплоизоляционных материалов // *Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН*. 2019. 16. С. 360–363. Doi:10.31241/FNS.2019.16.072
4. Манакова Н. К. Использование горнопромышленных отходов Кольского полуострова для получения вспененных стекловидных материалов // *Вестник гражданских инженеров*. 2018. № 5 (70). С. 123–127. DOI: 10.23968/1999-5571-2018-15-5-123-127
5. Суворова О. В., Манакова Н. К. Пористые материалы на основе микрокремнезема и минеральных наполнителей // *Экология и промышленность России*. 2019. Т. 23, № 8. С. 32–35. DOI: 10.18412/1816-0395-2019-08-32-35
6. Кутугин В. А., Лотов В. А., Ревенко В. В. Пеностекло на основе природного и техногенного аморфного кремнезема // *Техника и технология силикатов*. 2016. № 3. С. 24–28.
7. Получение высокоэффективного материала на основе диатомита путем низкотемпературного вспенивания / Н. А. Сеник и др. // *Техника и технология силикатов*. 2012. Т. 19, № 4. С. 6–12.
8. Использование аморфных кремнистых пород-опок для получения пеностекла с пониженной температурой вспенивания / А. А. Жималов и др. // *Стекло и керамика*. 2017. № 1. С. 14–16.

9. Никитин А. И., Казанцева Л. К. Теплоизоляционные материалы и изделия на основе трепелов Потанинского месторождения // Строительные материалы. 2014. № 8. С. 34–36.
10. Формирование источника порообразующего газа при увлажнении природных алюмосиликатов раствором NaOH / Л. К. Казанцева и др. // Стекло и керамика. 2012. № 10. С. 37–42.
11. Кетов А. А. Получение строительных материалов из гидратированных полисиликатов // Строительные материалы. 2012. № 11. С. 22–24.
12. Формирование пористой структуры силикатных теплоизоляционных материалов / С. Н. Леонович и др. // Строительные материалы. 2012. № 4. С. 84–86.
13. Лотов В. А. Контроль процесса формирования структуры пористых материалов // Строительные материалы. 2000. № 9. С. 26–28.
14. Суворова О. В., Мотина А. В., Манакова Н. К. Теплоизоляционные материалы из кремнеземсодержащего сырья // Вестник МГТУ. 2015. Т. 18, № 1. С. 149–155.
15. Бобкова Н. М. Физическая химия силикатов и тугоплавких соединений: учебник для спец. «Хим. технология вяжущих материалов», «Хим. технология керамики и огнеупоров», «Хим. технология стекла и ситаллов». Мн.: Высш. шк., 1984. 256 с.

Сведения об авторах

Манакова Надежда Кимовна

кандидат технических наук, научный сотрудник, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия, n.manakova@ksc.ru

Сенета Антонина Андреевна

Апатитский филиал Мурманского государственного технического университета, г. Апатиты, Россия

Manakova Nadezhda Kimovna

PhD (Engineering), Researcher, Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, Russia, n.manakova@ksc.ru

Seneta Antonina Andreevna

Apatity Branch of Murmansk State Technical University, Apatity, Russia

DOI: 10.37614/2307-5252.2020.3.4.024

УДК 66

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ СПОСОБЫ ПЕРЕРАБОТКИ КОЛЬСКОГО НЕФЕЛИНОВОГО КОНЦЕНТРАТА В СОВРЕМЕННЫХ УСЛОВИЯХ

А. В. Морозков, А. М. Норов

Научно-исследовательский институт по удобрениям и инсектофунгицидам им. профессора Я. В. Самойлова, Череповец, Россия

Аннотация

Рассмотрены существующие и выбраны наиболее перспективные для промышленной реализации способы переработки кольского нефелинового концентрата с получением гидроксида алюминия и глинозёма в качестве товарного продукта.

Ключевые слова:

нефелиновый концентрат, щелочная переработка, кислотная переработка.

PROMISING METHODS OF PROCESSING THE KOLA NEPHELINE CONCENTRATE IN THE CURRENT SITUATION

A. V. Morozkov, A. M. Norov

Y. Samoilov Research Institute of Fertilizers and Insectofungicides, Cherepovets, Russia

Abstract

The paper gives an overview of existing methods for processing the Kola nepheline concentrate into aluminum hydroxide and alumina as the end products. We selected the most promising methods of the Kola nepheline concentrate processing for a possible practical application of them in future.

Keywords:

nepheline concentrate, alkaline processing, acid processing.

Мировое потребление соединений алюминия, таких как глинозём и гидроксид алюминия, возрастает с каждым годом. Основным промышленным сырьём для производства данных продуктов являются бокситы, которые перерабатываются способом Байера. В Российской Федерации наблюдается дефицит алюминиевого сырья, обусловленный отсутствием крупных месторождений высококачественных бокситов. Данные обстоятельства приводят к тому, что кольский нефелиновый концентрат (КНК) становится наиболее значимым алюминийсодержащим сырьём в европейской части России, ввиду относительно высокого содержания Al_2O_3 ($28,5 \pm 0,5$ % мас.), а также отсутствия необходимости строительства нового комплекса по его добыче и обогащению.

В настоящее время приблизительно 1 млн т КНК в год перерабатывается способом мокрого спекания с известняком с получением гидроксида алюминия, глинозёма, соды, поташа, сульфата калия, галлия и цемента в качестве товарных продуктов. Мокрый способ спекания нефелинового концентрата был предложен инженером И. Л. Талмудом в 1934 г. К 1954 г. была полностью решена проблема комплексной переработки нефелинов на Волховском алюминиевом заводе: алюминиевая промышленность превратилась из отрасли, потребляющей содопродукты, в производящую, а освоение производства поташа дало возможность не только отказаться от его импорта для производства хрусталя и других отраслей промышленности, но и экспортировать его за границу [1].

Данный способ переработки имеет существенные преимущества, такие как: комплексная переработка нефелинового концентрата, высокое качество получаемых продуктов, практически безотходная технология. Однако способ спекания имеет и существенные недостатки: большие материальные потоки, высокие требования к химическому составу известняка, необходимость расположения комплекса по переработке в непосредственной близости с месторождением известняка, высокие затраты энергии, высокие капиталовложения, высокий выброс углекислого газа, окупаемость производства достигается только с одновременной переработкой белитового шлама в портландцемент, спрос на который ограничен.

В современных условиях к новым производствам предъявляются всё более высокие требования по энергоэффективности, экологичности, особое внимание уделяется снижению антропогенной эмиссии углекислого газа. Исходя из данных тенденций можно предположить, что строительство новых предприятий по переработке нефелинового концентрата мокрым способом спекания с известняком не перспективно. В связи с этим нужно обратить внимание на другие способы переработки, которые будут удовлетворять современным требованиям.

С момента открытия в 1921 г. экспедицией под руководством А. Е. Ферсмана апатит-нефелиновых руд Кольского полуострова прорабатывалось множество способов переработки нефелинового концентрата с получением гидроксида алюминия и глинозёма, которые условно можно поделить на две группы (рис.).



Способы переработки нефелинового концентрата

Помимо применяемого в промышленности мокрого способа спекания разработаны полусухой и сухой способы спекания с известняком. Они предполагают изменение стадии приготовления шихты, а также замену длинной вращающейся трубчатой печи на короткую с системой циклонных теплообменников. Данные изменения позволяют значительно увеличить производительность вращающейся печи, сократить материальные потоки и затраты энергии. Благодаря снижению

количества испаряемой влаги указанные способы позволяют значительно снизить потребление топлива и, соответственно, выбросы углекислого газа. Однако для них, как и для мокрого спекания, окупаемость производства будет достигаться только при переработке белитового шлама в товарный продукт, например в портландцемент. В настоящее время, ввиду снижения спроса на цемент, существующие предприятия по его производству работают на нагрузке порядка 60 % от номинальной. Остальные недостатки мокрого способа спекания будут сохраняться и для рассмотренных новых способов спекания.

Гидрохимические способы переработки разработаны В. Д. Пономарёвым, В. С. Сажиним и Л. П. Ни [2–5]. По данным способам предлагается производить автоклавную обработку нефелинового концентрата концентрированным раствором извести. Оксид кремния, содержащийся в нефелиновом концентрате, образует нерастворимые соединения с оксидом кальция и выводится в виде шлама монокальциевого или двухкальциевого силикатов. Раствор после отделения шлама перерабатывается с получением глинозёма и содопродуктов. По разработанным решениям была предложена практически безвыпарная технологическая схема переработки высококремнистых алюминиевых руд с получением шлама в виде двухкальциевого силиката. Данная технология позволяет снизить расход технологического топлива и, как следствие, уменьшить выбросы углекислого газа. Однако она также сохраняет основной минус способов спекания — образование двухкальциевого силиката, который требуется перерабатывать в портландцемент. К другим недостаткам технологии следует отнести необходимость проведения дополнительных опытно-промышленных испытаний для решения ряда вопросов, таких как отработка показателей фильтруемости пульпы после автоклавного разложения, подбор типа оборудования и материалов, стойких к щелочной коррозии в условиях высоких концентраций и температур.

Кислотные способы переработки позволяют отделить оксид кремния и нерастворимый остаток на стадии разложения нефелинового концентрата, что исключает необходимость связывания оксида кремния каким-либо соединением кальция.

Исследования по сернистокислотной переработке нефелинового концентрата были начаты многими учёными в 1930-е гг., но не показали результатов, достаточных для разработки технологической схемы. Дальнейшие исследования были выполнены под руководством З. П. Розенкопа в Научно-исследовательском институте по удобрениям и инсектофунгицидам [6, 7]. Результатом исследования стали циклическая и нециклическая схемы переработки нефелинового концентрата сернистым газом, однако опытно-заводские испытания на металлургическом комбинате «Североникель» показали, что разработанный метод коагуляции себя не оправдал, соответственно, решения вопроса отделения кремнезёма от алюминийсодержащих растворов не было найдено [8]. Кольским филиалом АН СССР в 1960-х гг. выполнены работы по улучшению сернистокислотного способа, разработанного под руководством З. П. Розенкопа. Применение катионных мембран при очистке растворов от кремнезёма показало высокие результаты степени очистки, однако высокие энергетические затраты и отсутствие промышленного оборудования электродиализа не позволяет осуществить данную технологию в промышленных масштабах.

Азотокислотный способ переработки нефелинового концентрата разрабатывался в Кольском филиале АН СССР Б. Н. Мелентьевым. Нефелин предлагалось разлагать азотной кислотой в автоклаве с дальнейшим отделением нерастворимого остатка и оксида кремния. Далее растворы обрабатывались аммиаком с получением черного гидроксида алюминия и раствора селитр. Черновой гидроксид алюминия перерабатывался на металлургический глинозём по упрощённой схеме Байера, а растворы селитр упаривались с получением смешанного удобрения из аммиачной, натриевой и калиевой селитр. Для промышленной реализации данный способ имеет существенные недостатки, так как не обеспечивает регенерацию азотной кислоты, что требует размещение комплекса по переработке нефелинового концентрата в непосредственной близости с производствами аммиака и азотной кислоты. Также данный способ потребляет большое количество дорогостоящего аммиака с получением малоценного смешанного удобрения.

Большой объём работ по азотокислотной переработке выполнен В. А. Матвеевым в Кольском филиале АН СССР, результатом которых стала технологическая схема, по которой предлагается разложение нефелинового концентрата или хвостов апатитовой флотации в азотной кислоте с концентрацией 35 % при температуре 85 °С. После отделения оксида кремния и нерастворимого остатка раствор упаривается до состояния плава и направляется на спекание в плазмохимические реакторы. Полученный спёк алюминатов натрия и калия направляется на переработку по стандартной щелочной схеме с получением гидроксида алюминия, соды и поташа. Нитрозный газ направляется на

регенерацию азотной кислоты [9]. Данный способ исключает необходимость размещения комплекса по переработке нефелинового концентрата в непосредственной близости с производством аммиака и азотной кислоты. Применение плазмохимических реакторов позволяет существенно снизить металлоёмкость и размеры передела спекания, а также получать дополнительное количество азотной кислоты за счёт связывания атмосферного азота. Однако данная технология требует дополнительной отработки на опытно-промышленной установке высокой мощности. Комплекс по переработке нефелина должен будет находиться вблизи дешёвого источника электроэнергии, а также для выделения содопродуктов понадобится надёжный источник углекислого газа, получение которого в данной технологии не предусмотрено.

Солянокислотный способ переработки нефелинового концентрата не имеет перспектив для реализации в современных условиях, ввиду образования большого количества растворов малоценных хлоридов натрия и калия.

Изучение сернокислотной переработки КНК проводилось под руководством А. И. Лайнера и Ю. А. Лайнера в Московском институте стали и сплавов совместно с Институтом металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН. Результатом стали два способа по которым нефелиновый концентрат разлагался 75–80 мас. % серной кислотой в шнековом реакторе или скоростном турбинном смесителе с дальнейшим дозреванием полученного продукта на складе или в суперфосфатной камере. По первому способу продукт разложения нефелинового концентрата подвергался выщелачиванию с последующим отделением оксида кремния и нерастворимого остатка. Полученный раствор упаривался в барабанных грануляторах-сушилках, сухой остаток смешивался с коксиком и спекался при температуре 1200–1250 °С. Полученный спек перерабатывался известными щелочными методами с получением гидроксида алюминия и содопродуктов, из отходящих газов производилась регенерация серной кислоты. По второму способу из раствора выщелачивания отделяют алюмокалиевые квасцы и обжигают в кипящем слое. Отходящие газы направляют на регенерацию кислоты, а спек подвергают выщелачиванию с дальнейшим отделением, сушкой и прокалкой глинозёма. Оставшийся раствор упаривают досуха с получением товарного сульфата калия. Данные способы имеют существенные недостатки для промышленного применения, самым существенным из которых является высокое потребление энергии на упаривание воды.

Большой объём работ по сернокислотной переработке нефелинового концентрата выполнен специалистами ИХТРЭМС ФИЦ КНЦ РАН В. А. Матвеевым, Д. В. Майоровым, Ю. О. Веляевым, В. И. Захаровым. По разработанному способу нефелиновый концентрат разлагается 35–40 %-й серной кислотой при температуре 85–100 °С с дальнейшим отделением оксида кремния и нерастворимого остатка. Из полученного раствора выделяют квасцы, которые перекристаллизовывают для очистки от соединений железа. Очищенные квасцы обрабатывают газообразным аммиаком, продукт аммонизации выщелачивают водой с дальнейшим отделением гидратного остатка в виде гидратированного оксида алюминия, который подвергают старению в аммиачной воде с образованием псевдобемита. Также гидратный остаток возможно обработать раствором карбоната или гидрокарбоната аммония при температуре 105–125 °С в течении 6–30 ч с получением хорошо откристаллизованного карбоната алюминия и аммония, при прокалке которого получается γ -оксид алюминия, применяемый в производстве катализаторов, сорбентов, осушителей [8, 10]. Раствор после выщелачивания упаривают с получением смешанного NKS-удобрения. Данный способ имеет значительно меньшие энергозатраты, а применение твёрдофазного гидролиза квасцов позволяет получать продукты с большей стоимостью. Из недостатков данного способа можно выделить образование маточных растворов, содержащих в основном сульфат натрия.

Нефелиновый концентрат может легко разлагаться не только в минеральных кислотах, но и в растворах кислых солей. В. С. Римкевич, А. А. Пушкин, О. В. Чурушова в Институте геологии и природопользования ДВО РАН проводили исследования по переработке нефелинового концентрата выщелачиванием в водных растворах гидрофторида и фторида аммония. По данной технологии нефелиновый концентрат разлагается в 25 %-м водном растворе NH_4HF_2 или NH_4F . Максимальное извлечение гексафторсиликата аммония достигается при температуре 100 °С и времени выдержки 6 ч. Полученный раствор направляется на выделение аморфного кремнезёма и регенерацию NH_4HF_2 . Шламостойкий остаток выщелачивается водой с переходом в раствор $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$. Далее полученный раствор гексафторалюмината аммония с концентрацией 0,5–3 мас. % взаимодействует с аммиачной водой (25 мас. % NH_3) при температурах 20–80 °С до образования осадка гидроксида алюминия, который прокачивают с получением глинозёма. Раствор после отделения гидроксида алюминия направляют на регенерацию NH_4HF_2 . Оставшийся шлам перерабатывают с получением пигмента

Fe_2O_3 и концентрата фторидов кальция и магния. Фториды натрия и калия на разных этапах выделяются из реакционной массы. Получаемый аморфный кремнезём соответствует высококачественным сортам белой сажи и аэросила, а получаемый глинозём содержит 99,8 мас. % Al_2O_3 и соответствует маркам Г0 и Г1 [11]. Преимуществами данного способа является высокое качество получаемых продуктов, а также возможность переработки фторсодержащих газов в товарные продукты. Недостатки — большое количество технологических стадий, безвозвратное расходование большей части NH_4HF_2 , сложность коррозионной защиты аппаратов в агрессивной среде гидрофторида аммония и фтористых газов.

Р. А. Хамизов, Л. П. Морошкина, Н. С. Власовских и С. Х. Хамизов разработали способ переработки нефелинового концентрата с использованием раствора гидросульфата аммония на стадии разложения. Данный способ является усовершенствованием способа М. Бюхнера, который был запатентован в 1922 г. По предложенному способу нефелин разлагается в 40 мас. % растворе гидросульфата аммония с добавлением серной кислоты в количестве 1–5 мас. %. От полученной пульпы отделяют кремнезём и нерастворимый остаток. Промывные воды очищают от железа осаждением и объединяют с раствором квасцов с последующим восстановлением оставшегося железа до двухвалентного состояния. Далее раствор охлаждают для кристаллизации алюмоаммонийных квасцов, которые отделяют, растворяют в конденсате и аммонизируют. Полученный гидроксид алюминия промывают и прокачивают с получением глинозема. Кислый маточный раствор после отделения квасцов пропускают через колонну с сильноосновным анионитом в сульфатной форме для отделения оставшейся серной кислоты, которую направляют на разложение. Очищенный от кислоты раствор объединяют с раствором после отделения гидроксида алюминия и перерабатывают с получением сульфатов калия, натрия и аммония, сульфат аммония направляют на регенерацию гидросульфата аммония способом прокачивания [12]. Главным преимуществом данного способа является возможность создания замкнутого цикла производства. Также описанный способ имеет небольшие материальные потоки и позволяет применять стандартные средства защиты аппаратов от коррозии ввиду низкой агрессивности среды. К недостаткам данного способа можно отнести необходимость усовершенствования способа очистки растворов от соединений железа, а также необходимость упарки значительного количества воды для обеспечения регенерации гидросульфата аммония.

Выводы

В современных условиях применение щелочных способов переработки нефелинового концентрата при строительстве новых производств не имеет перспектив. Применение кислотных способов переработки позволяет снизить материальные потоки, затраты энергии и выбросы углекислого газа.

Из рассмотренных способов для промышленной реализации наиболее перспективны сернокислотный способ, разработанный В. А. Матвеевым, Д. В. Майоровым, Ю. О. Веляевым и В. И. Захаровым, и способ с применением гидросульфата аммония, разработанный Р. А. Хамизовым, Л. П. Морошкиной, Н. С. Власовских и С. Х. Хамизовым. Сернокислотный способ привлекателен в первую очередь благодаря низкой стоимости серной кислоты, простотой аппаратного оформления и наличия огромного опыта по коррозионной защите аппаратов в сернокислотных растворах. Также он позволяет получать более дорогие товарные продукты, такие как псевдобемит и γ -оксид алюминия, что положительно скажется на окупаемости производства. Однако для более эффективного применения данного способа требуется дополнительная проработка вопроса переработки маточных растворов, оптимизации водного баланса и очистки растворов от соединений железа.

Переработка нефелинового концентрата при помощи раствора гидросульфата аммония интересна тем, что имеет замкнутый цикл по воде, аммиаку и гидросульфату аммония, а добавляемая серная кислота в размере 1–5 мас. % расходуется на связывание щелочных металлов, которые выводятся из процесса в виде сульфатов. Также данный способ имеет простое аппаратное оформление и стандартные способы защиты от коррозии. Как и для сернокислотного способа, для увеличения эффективности применения требуется дополнительная проработка вопроса очистки растворов от соединений железа.

Литература

1. Арлюк Б. И., Лайнер Ю. А., Пивнев А. И. Комплексная переработка щелочного алюмосиликатного сырья. М.: Металлургия, 1994. 381 с.
2. Пономарев В. Д., Сажин В. С. Гидрохимический щелочной способ переработки нефелиновых пород // Цветные металлы. 1957. № 12. С. 45–51.
3. Пономарев В. Д., Сажин В. С. Выщелачивание глинозема из нефелинов щелочными растворами в присутствии извести // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1958. № 2. С. 93–100.
4. Сажин В. С. Новые гидрохимические способы получения глинозема. Киев: Наукова думка, 1979. 180 с.
5. Пономарев В. Д., Сажин В. С., Ни Л. П. Гидрохимический щелочной способ переработки алюмосиликатов. М.: Металлургия, 1984. 105 с.
6. А. с. 65934 СССР, МПК6 С 01 F 7/28, С 01 D 5/14. Способ получения окиси алюминия и солей калия и натрия / Розенкноп З. П. № 306999; заявл. 28.05.1941; опубл. 1946.
7. Розенкноп З. П., Василенко Н. А., Чернобаева М. М. Комплексная переработка нефелина сернистым газом на глинозем, соли и концентрированный сернистый ангидрид. М.: НИУИФ, 1960. 60 с.
8. Сернокислотные способы комплексной переработки нефелинового сырья / В.А. Матвеев и др. Апатиты: КНЦ РАН, 2017. 155 с.
9. Матвеев В. А. Физико-химические и технологические основы повышения эффективности комплексной переработки нефелинсодержащего сырья кислотными методами: автореф. дис. ... д-ра тех. наук. Апатиты, 2009. 43 с.
10. Пат. Рос. Федерация. Способ переработки алюминиевых квасцов / Матвеев В. А., Майоров Д. В., Коровин В. Н. № 2677204. 2019, Бюл. № 2.
11. Римкевич В. С., Пушкин А. А., Чурушова О. В. Комплексная переработка нефелиновых концентратов гидрохимическим методом // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2016. № 8. С. 346–359.
12. Пат. Рос. Федерация. Способ переработки глинозёмсодержащего сырья и способ вскрытия глинозёмсодержащего сырья при его переработке / Хамизов Р. А., Морошкина Л. П., Власовских Н. С., Хамизов С. Х. № 2574247. 2014, Бюл. № 4.

Сведения об авторах

Морозков Алексей Владимирович

младший научный сотрудник, Научно-исследовательский институт по удобрениям и инсектофунгицидам им. профессора Я. В. Самойлова, г. Череповец, Россия, AMorozkov@phosagro.ru

Норов Андрей Михайлович

кандидат технических наук, Научно-исследовательский институт по удобрениям и инсектофунгицидам им. профессора Я. В. Самойлова, г. Череповец, Россия, ANorov@phosagro.ru

Morozkov Alexey Vladimirovich

Junior Researcher, Y. Samoilov Research Institute of Fertilizers and Insectofungicides, Cherepovets, Russia, AMorozkov@phosagro.ru

Norov Andrey Mikhaylovich

PhD (Engineering), Y. Samoilov Research Institute of Fertilizers and Insectofungicides, Cherepovets, Russia, ANorov@phosagro.ru

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МАТЕРИАЛОВ ГИДРОБОТАНИЧЕСКИХ ПЛОЩАДОК С КОМПОНЕНТАМИ АЭРОТЕХНОГЕННЫХ ВЫБРОСОВ

И. А. Мосендз^{1,2}, И. П. Кременецкая¹, С. В. Дрогобужская¹

¹*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ «Кольский научный центр РАН», Апатиты, Россия*

²*Лаборатория природоподобных технологий и техносферной безопасности Арктики ФИЦ «Кольский научный центр РАН», Апатиты, Россия*

Аннотация

Представлены результаты оценки процессов накопления металлов фильтрующими модулями на основе горнопромышленных отходов. В качестве материала, способного сорбировать тяжелые металлы, поступающие с атмосферными осадками, использован зернистый сунгулитовый продукт (продукт обогащения вермикулит-сунгулитовых отходов открытой добычи флогопита). Установлено, что зернистый сунгулитовый продукт обладает хорошей поглотительной способностью по отношению к тяжелым металлам, отмечается высокое содержание кальция, магния и кремния в продукте.

Ключевые слова:

серпентины, горнопромышленные отходы, тяжелые металлы, медь, никель, промышленная зона, ремедиация.

EXPERIMENTAL MODELING OF THE INTERACTION BETWEEN MATERIALS OF PLANT-ADSORPTIVE PLOTS AND ATMOSPHERIC EMISSION COMPONENTS

I. A. Mosendz^{1,2}, I. P. Kremenetskaya¹, S. V. Drogobuzhskaya¹

¹*Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC "Kola Science Centre RAS", Apatity, Russia*

²*Laboratory of Nature-Inspired Technologies and Environmental Safety of the Arctic, Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia*

Abstract

The article presents evaluation results of metal accumulation processes by filtering containers based on mining waste. Serpentine-reached grainy material (an enrichment product of phlogopite mining waste) was used for sorbing heavy metals from atmospheric precipitation. It has been established that the serpentine-reached grainy material is characterized by useful sorption features with respect to heavy metals and high content of calcium, magnesium and silicon.

Keywords:

serpentine, mining waste, heavy metals, copper, nickel, industrial zone, remediation.

Важным направлением реализации государственной политики в области научных исследований и научного обеспечения деятельности в Арктике становится разработка комплекса мероприятий, целью которых является улучшение качества окружающей природной среды [1]. В связи с тем что имеющиеся на сегодняшний день способы устранения накопленного экологического ущерба, обусловленного образованием техногенно загрязненных территорий, являются неприемлемыми для зоны Арктики, актуальной научной задачей становится разработка технологических методов для снижения негативного воздействия металлургического производства на окружающую среду. Одним из способов аккумуляции токсичных компонентов является создание гидроботанических площадок из сорбционно-активных материалов [2]. Для исследования свойств таких площадок необходимо разработать метод экспериментального моделирования взаимодействия материалов площадок с компонентами загрязненной атмосферы. Для снижения интенсивности миграции токсичных компонентов в системе почва — вода предложен способ реабилитации техногенного грунта с применением минеральных субстратов [3, 4]. Для оценки процессов накопления металлов компонентами рекультивационного слоя (мелиорантом и растениями) в 2017 г. был заложен специальный эксперимент с применением фильтрующих модулей. В качестве материалов, способных сорбировать тяжелые металлы, использованы продукты обогащения вермикулит-сунгулитовых отходов добычи флогопита (г. Ковдор, Мурманская область), а именно зернистый сунгулитовый продукт [5].

Сорбционные модули были изготовлены из фильтрующего геотекстильного материала в виде цилиндров диаметром 10 см и высотой 20 см. Внутренняя часть модулей сделана из

водонепроницаемого материала тех же размеров для предотвращения контакта с почвой, в которую модули заглубляли на всю высоту. Сорбент загружали в модули послойно, разделяя слои диском из геотекстильного материала. Еще одним вариантом эксперимента являлась посадка растений (*Festuca rubra* L.) на поверхность части модулей.

Проведено сравнение процессов поглощения компонентов атмосферных осадков зернистым сунгулитовым продуктом на трех экспериментальных участках: (1) фоновая — между городами Апатиты и Кировск, (2) — г. Мончегорск и (3) — г. Заполярный, которые расположены в зоне влияния предприятий АО «Кольская ГМК». Для получения достоверных статистических данных на каждом участке модули закладывали в трех повторностях. Продолжительность эксперимента составила один год. По окончании эксперимента проанализирован состав модулей, в том числе определено содержание водорастворимой фракции, подвижной (экстракция ацетатно-аммонийным буфером, pH 4,65) и кислоторастворимой (HNO₃ 1 г-экв/г) формы элементов. В данной работе для каждого определения форм компонентов использовали исходный материал, т. е. в кислоторастворимой фракции присутствуют подвижные компоненты, а в составе подвижной фракции дополнительно выделены водорастворимые компоненты.

Данные по слоям для кислоторастворимой формы показали, что изменение состава материала происходит преимущественно в первом слое. При продолжительности эксперимента один год в первом слое модулей с зернистым сунгулитовым продуктом происходит процесс большего накопления металлов по сравнению с более глубокими слоями, где преимущественно наблюдается частичное выщелачивание никеля, а медь практически не накапливается. Исходя из этого, в настоящей работе даются данные о содержании компонентов в первых слоях фильтрующих модулей.

На рисунке 1 представлены данные о содержании макрокомпонентов в кислоторастворимой форме. В г. Заполярном содержание кальция выше по сравнению с другими экспериментальными участками, однако, принимая во внимание статистическую погрешность, полученный результат не отличается от данных для исходного материала. Магний выщелачивается на площадках вблизи городов Апатиты и Мончегорск. Полученные данные могут свидетельствовать об инконгруэнтном растворении гидросиликатов магния (сунгулита) под воздействием атмосферных осадков с образованием формы, имеющей большую растворимость, — ортосиликата магния. На всех участках прослеживается увеличение кислоторастворимой формы кремния, однако на промышленных площадках в опытах с использованием растений количество компонента сохраняется на уровне исходного зернистого продукта.

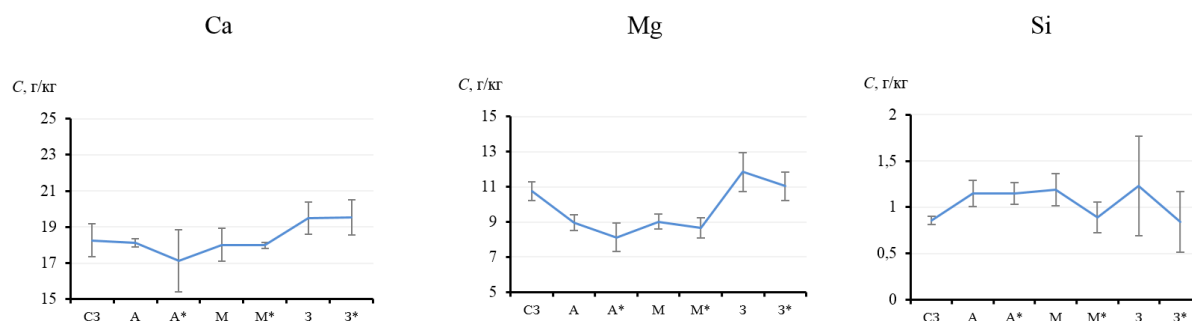


Рис. 1. Содержание макрокомпонентов в кислоторастворимой форме в первом слое модулей с зернистым сунгулитовым продуктом на площадках городов Апатиты (А), Заполярный (З) и Мончегорск (М): * — опыты с использованием растений

Анализ данных по накоплению тяжелых металлов в первом слое модулей показывает существенное отличие между экспериментальными площадками (рис. 2). Обнаружено статистически значимое увеличение содержания меди на площадке г. Мончегорска, никеля и кобальта — в г. Заполярном. На участке в г. Апатиты происходит незначительное выщелачивание никеля и кобальта, медь не накапливается. Для опытов с растениями наблюдается тенденция снижения содержания металлов в минеральном слое, что говорит о процессе поглощения металлов растениями.

Основным назначением гидрботанических площадок является сорбция и удержание токсичных компонентов. В настоящей работе в качестве таковых рассматриваются тяжелые металлы — медь, никель

и кобальт. Кроме того, для функционирования площадок важным условием является поддержание условий, благоприятных для произрастания растений. Так, биодоступная (подвижная) фракция, с одной стороны, соответствует составу почвенного раствора, а с другой — удерживается в прикорневой области и не мигрирует за пределы искусственного грунта. Таким образом, анализ состава биодоступной фракции элементов является важной составляющей исследования с точки зрения эффективности сорбции металлов, и для прогнозирования возможности произрастания растений на гидрботанических площадках.

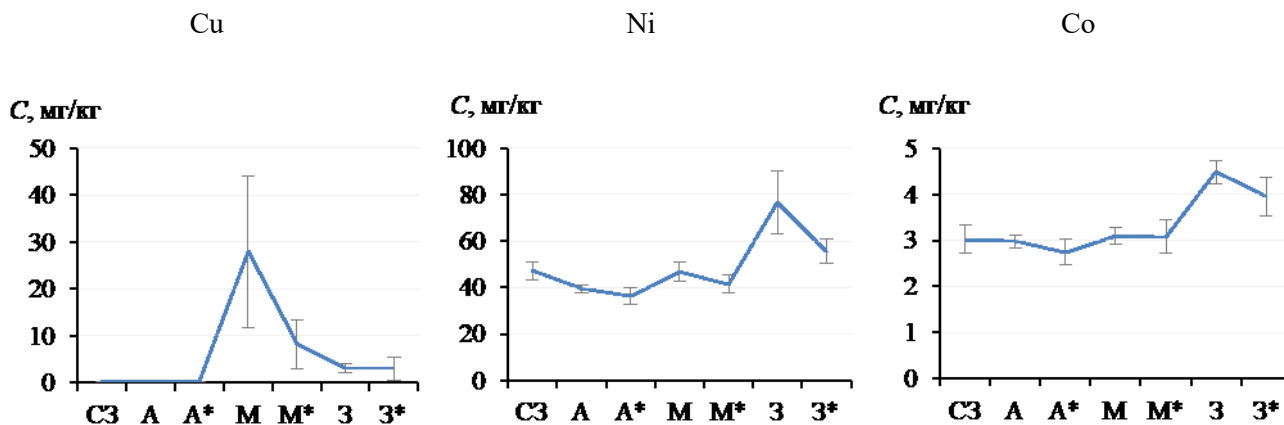


Рис. 2. Содержание тяжелых металлов в кислоторастворимой форме в первом слое модулей с зернистым сунгулитовым продуктом на площадках городов Апатиты (А), Заполярный (З) и Мончегорск (М): * — опыты с использованием растений

Данные по биодоступным формам подтверждают факт накопления материалом модулей тяжелых металлов, а также роль растений в поглощении элементов (рис. 3). Наибольшее количество подвижной меди в зернистом продукте зафиксировано на экспериментальной площадке вблизи г. Мончегорска — 10 мг/кг. Также отмечено увеличение содержания подвижного никеля и кобальта в г. Заполярном. Результаты определения наиболее мобильной водорастворимой формы показали, что медь в модулях закрепляется в составе подвижной и кислоторастворимой фракций (рис. 4). Можно также отметить тенденцию снижения содержания водорастворимой формы никеля и меди на площадках городов Апатиты и Мончегорск.

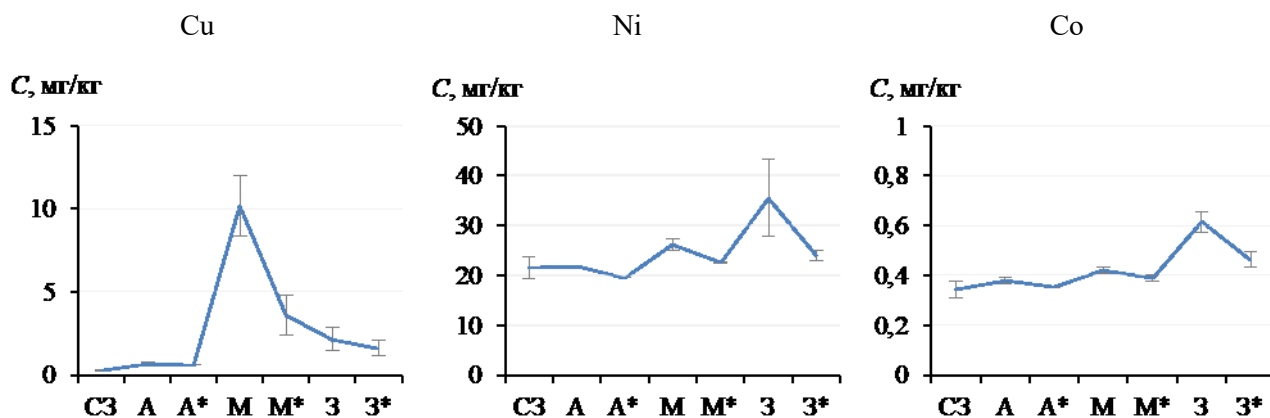


Рис. 3. Содержание тяжелых металлов в биодоступной форме в первом слое модулей с зернистым сунгулитовым продуктом на площадках городов Апатиты (А), Заполярный (З) и Мончегорск (М): * — опыты с использованием растений

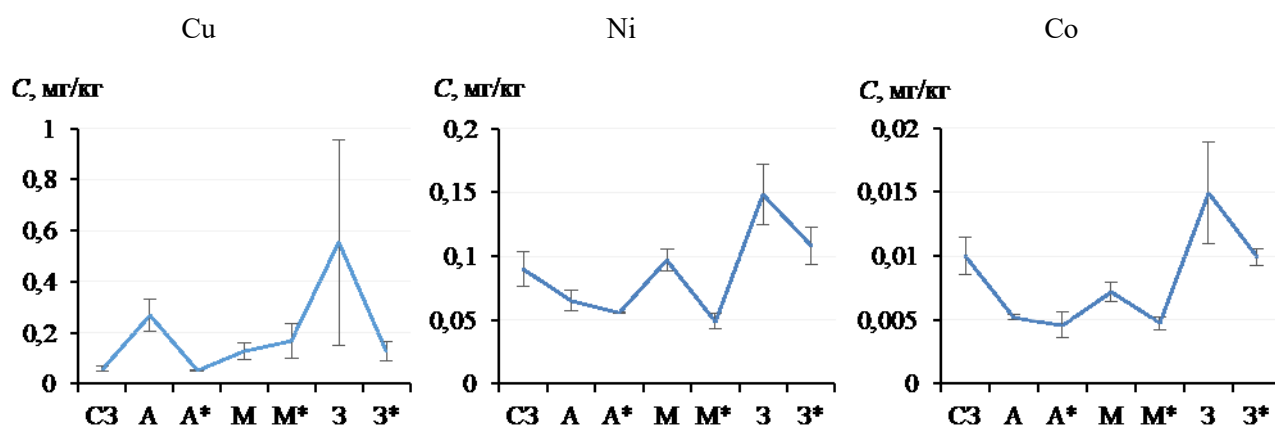


Рис. 4. Содержание тяжелых металлов в водорастворимой форме в первом слое модулей с зернистым сунгулитовым продуктом на площадках городов Апатиты (А), Заполярный (З) и Мончегорск (М): * — опыты с использованием растений

Для оценки способности зернистого сунгулитового продукта сорбировать тяжелые металлы рассчитан такой показатель, как изменение содержания металлов в процессе эксперимента по сравнению с исходным материалом (рис. 5). Результаты показали, что практически не происходит изменение содержания водорастворимой фракции. На площадках с высоким уровнем загрязнения наблюдается сорбция меди, более активно медь накапливается на площадке г. Мончегорска. Следует отметить, что более половины сорбированной меди трансформируется в устойчивое соединение, которое не выщелачивается при обработке ацетатно-аммонийным буферным раствором. Аналогичные результаты получены и для никеля в г. Заполярном, они сопоставимы с сорбцией меди в г. Мончегорске. Очевидно, что данные по сорбции металлов материалом модулей отражают состав атмосферного воздуха в районе экспериментальных площадок. При взаимодействии зернистого сунгулитового продукта с растворами с низкой концентрацией никеля происходит его выщелачивание. Полученный результат показывает, что данный материал следует использовать при условии его взаимодействия с более концентрированными растворами, например, в условиях непосредственного контакта с загрязненной почвой.

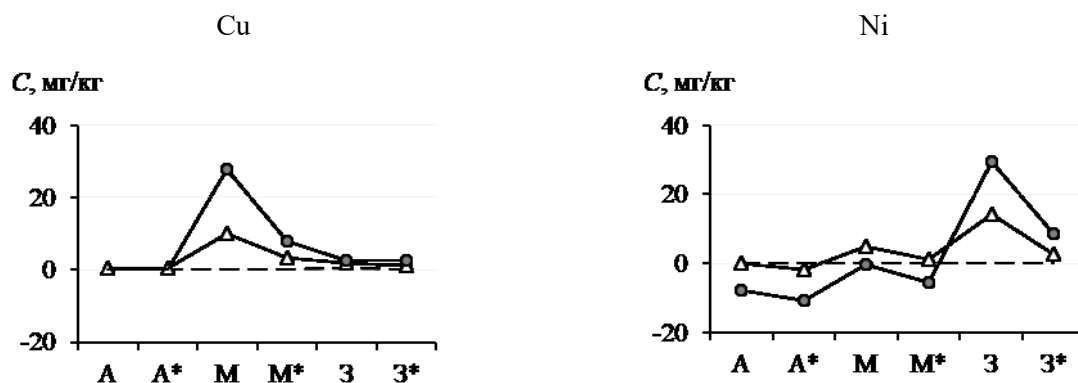


Рис. 5. Сорбция меди и никеля зернистым сунгулитовым продуктом на площадках городов Апатиты (А), Заполярный (З) и Мончегорск (М): --- — водорастворимая, Δ — биодоступная, \bullet — кислоторастворимая формы тяжелых металлов; * — опыты с использованием растений

Данные о высоте растений, высаженных на поверхности модулей, показали угнетенное состояние растительного покрова на экспериментальных площадках в промышленной зоне (рис. 6). Прежде всего, такое состояние можно объяснить тем, что растения накапливают медь, никель и кобальт, поступающие с атмосферными осадками, выступая в качестве фитобарьера. Это подтверждается показателями модуля токсичности (Мт), рассчитанного для зернистого продукта

(табл.). Данный критерий применяется в качестве характеристики свойств материала и определяется как отношение суммарного мольного содержания меди и никеля к кальцию и магнию. Ранее было выявлено [6], что стократное превышение суммы молярного содержания макроэлементов относительно суммы металлов ($M_t = 1$) нейтрализует токсическое действие тяжелых металлов на фотосинтетический аппарат растений, тогда как увеличение этого показателя в два раза ($M_t = 2$) приводит к угнетению фотосинтеза. Таким образом, значения M_t свидетельствуют о низкой токсичности субстратов для всех трех экспериментальных площадок.

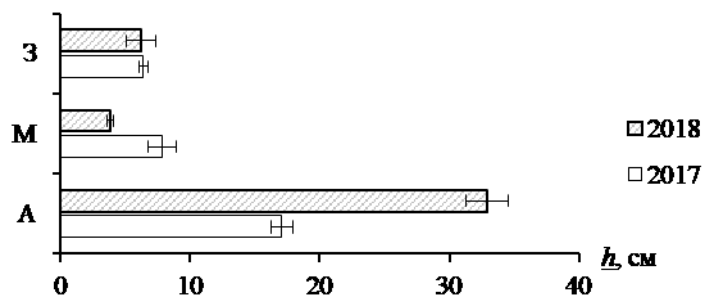


Рис. 6. Высота растений, высаженных на модулях с зернистым сунгулитовым продуктом на площадках городов Апатиты (А), Заполярный (З) и Мончегорск (М)

Таблица

Модуль токсичности, рассчитанный для зернистого сунгулитового продукта на площадках городов Апатиты (А), Заполярный (З) и Мончегорск (М)

Маркировка опыта	А	А*	М	М*	З	З*
M_t	0,058	0,055	0,065	0,062	0,145	0,109

* Опыты с использованием растений.

Результаты экспериментального моделирования показывают, что зернистый сунгулитовый продукт, обладающий хорошей сорбционной способностью по отношению к тяжелым металлам и низкой степенью токсичности, может быть использован в качестве материала для создания фитоадсорбционных площадок. Конструкция сорбционных модулей позволяет выявить процессы поступления на территорию загрязняющих веществ из атмосферного воздуха и их миграцию по глубине почвенного профиля. Размер модулей дает возможность высадить на них растения и выявить их роль в поглощении металлов. В то же время модули являются достаточно компактными, что снижает трудоемкость постановки эксперимента. Данный способ моделирования позволяет применять различные варианты постановки эксперимента с количеством повторностей, достаточным для получения статистически надежных данных. Контроль содержания трех форм компонентов, две из которых (кислоторастворимая и доступная для растений) соответствуют различным механизмам сорбции металлов, дает возможность рассмотреть процессы трансформации компонентов при взаимодействии с активными минеральными фазами сорбирующих модулей.

Литература

1. Некипелов А. Д., Макоско А. А. Перспективы фундаментальных научных исследований в Арктике // Арктика: экология и экономика. 2011. № 4. С. 14–21.
2. Кривицкий С. В. Методы биоинженерной геоэкологии при проведении экологической реабилитации природных объектов // Вестник МГСУ. 2009. № 4. С. 285–291.
3. Кременецкая И. П., Корытная О. П., Васильева Т. Н. Реагент для иммобилизации тяжелых металлов из серпентинсодержащих вскрышных пород // Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение. 2008. № 4 (4). С. 33–40.
4. Применение магнезиально-силикатного реагента для очистки от тяжелых металлов природно-антропогенных водных источников, расположенных в зоне воздействия ОАО «Кольская ГМК» (площадка Мончегорск) / И. П. Кременецкая и др. // Цветные металлы. 2012. № 7. С. 35–40.
5. Материалы природоохранного назначения из отходов добычи флогопита / И. П. Кременецкая и др. // Экология и промышленность России. 2015. Т. 19, № 2. С. 18–23.

6. Technosols on mining wastes in the Subarctic: Efficiency of remediation under Cu-Ni atmospheric pollution / M. V. Slukovskaya et al. // International Soil and Water Conservation Research. 2019. No. 7. P. 297–307.

Сведения об авторах

Мосендз Ирина Александровна

младший научный сотрудник, Лаборатория природоподобных технологий и техносферной безопасности Арктики ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты; Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия, ia.mosendz@ksc.ru

Кременецкая Ирина Петровна

кандидат технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия, i.kremenetskaia@ksc.ru

Дрогобужская Светлана Витальевна

кандидат химических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия, s.drogobuzhskaia@ksc.ru

Mosendz Irina Alexandrovna

Junior Researcher, Laboratory of Nature-Inspired Technologies and Environmental Safety of the Arctic, Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity; Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, Russia, ia.mosendz@ksc.ru

Kremenetskaya Irina Petrovna

PhD (Engineering), Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, Russia, i.kremenetskaia@ksc.ru

Drogobuzhskaya Svetlana Vitalevna

PhD (Chemistry), Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, Russia, s.drogobuzhskaia@ksc.ru

DOI: 10.37614/2307-5252.2020.3.4.026

УДК 553.3/.4

**ПРОБЛЕМА РЕДКИХ ЗЕМЕЛЬ В РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
КАК ПРЕДМЕТ МЕЖДИСЦИПЛИНАРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ**

А. В. Нечаев, Е. Г. Поляков

НПК «Русредмет», Санкт-Петербург, Россия

Аннотация

Рассматривается ситуация на мировом рынке редкоземельных металлов (РЗМ), тенденции её изменения, нарастающий дисбаланс в структуре производства / потребления. Проанализированы текущая ситуация с РЗМ в России и пути решения существующих в этой области проблем. Рассмотрена схема взаимодействия участников во всех звеньях технологической цепи — от сырья до потребительской продукции на основе РЗМ.

Ключевые слова:

редкоземельные металлы, рынок, сырьё, технологическая цепочка, кооперация участников.

PROBLEM OF RARE EARTHS IN RUSSIA AS A SUBJECT OF MULTIDISCIPLINARY STUDY

A. V. Nechaev, E. G. Polyakov

NPC “Rusredmet”, Saint Petersburg, Russia

Abstract

World market of REE as well as its current trends and growing disbalance in the production / consumption structure are considered in this paper. Analysis of the rare earths production in our country and ways to solve problems available were done. Scheme of interaction of technological chain participants from raw materials to consumer goods is discussed.

Keywords:

rare earth metals, market, raw materials, technological chain, cooperation of participants.

Такого роста мирового производства, который демонстрирует в последние четверть века металлургия редкоземельных металлов, не знает ни одна другая отрасль производства металлов и их соединений. Увеличение составило 3,5 раза, превысив 180 тыс. т, и тенденция роста сохраняется.

Растёт потребление в традиционных областях, появляются новые высокотехнологичные области применения, произошла «специализация» отдельных РЗМ и расслоение в этой группе металлов, сформировалось понятие «критические элементы», к которым относятся Pr, Nd, Eu, Tb, Dy и Y. Производство магнитов — наиболее динамичная область потребления РЗЭ — 20 % в 2012 г., 31 % в 2016 г. и 35 % в 2018 г. Пока новых объёмных областей применения отдельных РЗЭ не появится, «квартет» Pr, Nd, Tb и Dy будет наиболее критическим в структуре грядущего потребления РЗЭ. Основываясь на анализе мирового рынка сырья, эксперты прогнозируют возникновение дефицита неодима уже через пять лет, а диспрозия — с начала текущей декады. Поскольку 90 % извлекаемого из недр редкоземельного сырья представлено элементами цериевой группы, попытки покрыть с его помощью растущую потребность в Nd и Dy оборачиваются перепроизводством других РЗМ, прежде всего церия, потребление которого не достигает и половины от добытого. Как известно, во всех сырьевых источниках редкие земли всегда встречаются в виде группы в тех или иных пропорциях, а получение отдельных членов редкоземельного ряда ввиду близости свойств предполагает длинную цепочку разделительных операций. В результате затраты на получение невостребованных РЗМ ложатся бременем на весь производственный процесс и отражаются на цене востребованных.

Таким образом, в настоящее время и в прогнозируемой перспективе безусловное преимущество с экономической и технологической точек зрения имеют те минеральные ресурсы, где содержание критических элементов наиболее высоко, а избыточных на рынке — минимально. Как видим, предварительный анализ рыночной ситуации указывает путь к осмысленному выбору сырья, способного удовлетворить кратко- и среднесрочные потребности государства в редкоземельной продукции. Поскольку РЗЭ чаще всего встречаются в месторождениях в качестве попутного компонента, приходится учитывать рыночную ситуацию и для других составляющих минерального сырья.

В настоящее время проблема редких земель в РФ стоит настолько остро (в 2018 г. потребление составило всего 973 т с распределением: катализаторы — 61 %, магниты — 2 %), что была создана специальная государственная программа для её решения. Слабые результаты выполнения программы породили разработку новой стратегии, в рамках которой предполагается решить значительную часть составляющих этой большой и разноплановой проблемы. Современная мировая структура потребления РЗЭ в сопоставлении с составом реального, намеченных к освоению и потенциальных отечественных источников сырья представлен в таблице. Очевидно, что ни лопарит из единственного разрабатываемого источника РЗЭ в стране, ни потенциальные альтернативные источники не соответствуют текущей структуре их потребления в мире. Приближение к ней с целью развития современных высокотехнологичных отраслей производства требует акцента на добычу сырья с высокой долей среднетяжёлых лантаноидов. Решение проблемы сбалансированного производства / потребления редких земель в нашей стране возможно в комбинированном потреблении сырья из разных источников, например: лопарит — эвдиалит, лопарит — колумбит Зашихинского месторождения. В зависимости от объёмов переработки самодостаточными представляются производные апатита и красный шлам.

Мировая структура потребления и состав отдельных РЗЭ
в минеральных и техногенных источниках РФ, % от \sum РЗЭ [1]

	Потребление	Лопарит	Концентрат Томгора	Колумбит Зашихи	Эвдиалит	Фосфогипс	ЭФК*	Красный шлам
Y	7,0	–	7,6	66,2	22,0	3,5	18,2	16,2
La	29,0	25,0	21,0	0,63	11,5	20,5	14,1	17,6
Ce	35,0	53,0	46,0	1,13	28,5	45,9	26,7	32,1
Pr	7,0	6,0	5,0	0,34	3,6	5,1	3,9	3,8
Nd	18,0	14,0	14,0	1,12	14,5	17,0	24,8	15,3
Sm	1,0	0,9	2,1	2,38	3,6	2,3	4,0	3,4
Dy	1,0	0,09	0,8	6,13	4,4	0,9	2,3	2,5
Eu + Gd + Tb	2,0	0,41	2,5	4,98	6,1	2,5	5,7	5,0

* Экстракционная фосфорная кислота.

Попытаемся нарисовать идеальную схему решения проблемы РЗЭ в нашей стране. Общая методология действий в этом случае представлена на рисунке.

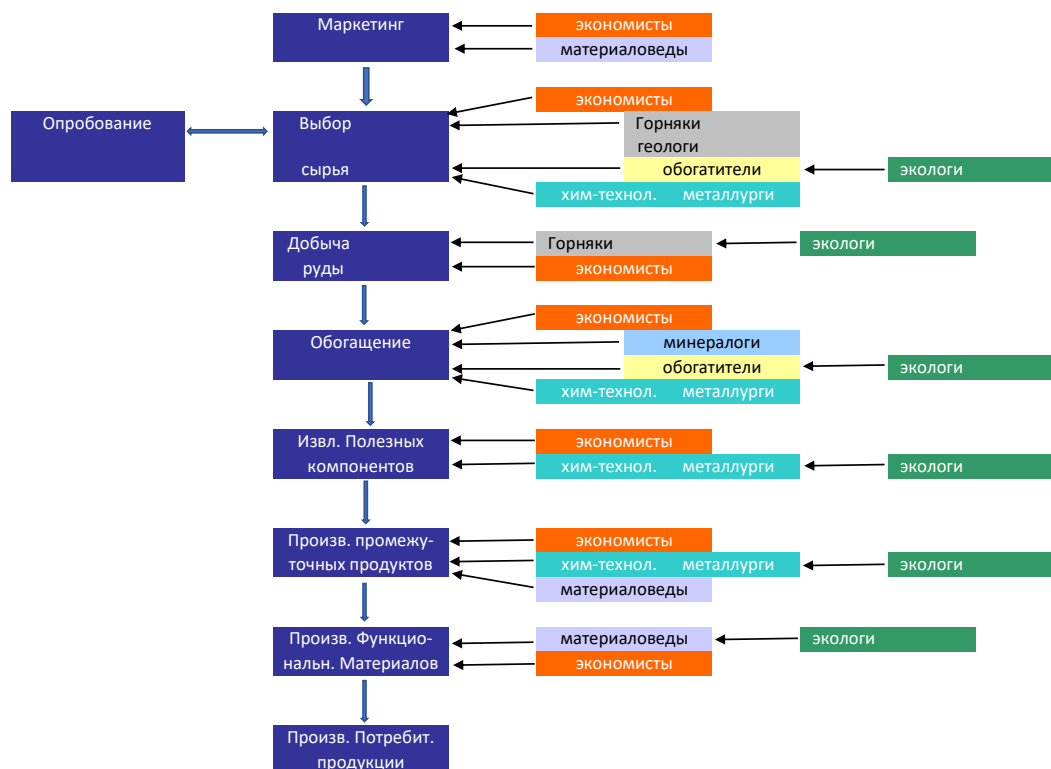


Схема взаимодействия участников процесса при решении проблемы редких земель

Вначале *экономисты (маркетологи)* совместно с *материаловедами*, владеющими информацией о сегодняшних и перспективных областях использования РЗЭ, формируют представления о текущих и грядущих потребностях в тех или иных металлах этой группы. Отталкиваясь от этих представлений, группа экспертов, включающая *экономистов, горняков, обогащителей, химиков-технологов, металлургов* и *экологов*, на основе собственного опыта и литературных данных анализирует состояние рудной и техногенной сырьевых баз страны и с учётом внутренних потребностей и возможностей экспорта *определяет и ранжирует объекты возможного освоения*. Победители конкурсов на проведение соответствующих исследований *лабораторного уровня* проводят работы при взаимодействии специалистов разного профиля, завершающиеся разработкой приемлемой концепции всей технологической цепочки, её *опробованием* с использованием реального сырья и предварительной разносторонней оценкой технологической схемы. *Независимая экспертиза проектов* позволяет выявить их привлекательность для потенциальных инвесторов. Не рассматривая организационные, правовые и финансовые вопросы, перейдём к глубокой проработке и технико-экономической оценке всех этапов длинной технологической цепи.

Первый вопрос — организация на основе данных *геологоразведки* и расчётов *горняков, экологов* и *экономистов* рудника или карьера для добычи руды и складирования отходов. Следующий за извлечением минерального сырья наиболее рациональным способом из природной среды этап длинной технологической цепи — обогащение, целесообразная степень которого также является компромиссом между технологией и экономикой, поскольку на каком-то рубеже дальнейшее обогащение руды может оказаться слишком затратным. Таким образом, в разработке операций горно-обогащительной части цепи производств участвуют в режиме обратной связи *геологи, горняки, обогащители, минералогии, экономисты* и *экологи*, минимизирующие воздействие производств на окружающую среду. Кроме того, взаимодействие *обогащителей, экономистов* и *химиков-технологов* или *металлургов* позволяет оптимизировать состав концентрата, поступающего на следующую стадию гидро- или пирометаллургической переработки, поскольку некоторые из его составляющих могут оказаться нейтральными или даже полезными на стадии вскрытия сырья,

например, в качестве флюсов. Это, в свою очередь, может уменьшить число операций обогащительного передела, хотя и с понижением содержания целевого продукта в концентрате.

В дальнейшем на основании маркетинговых исследований, определяющих наиболее интересные рынку формы конечной продукции (металлы, химические соединения), объёмное соотношение между ними, набор и содержание в них контролируемых примесей, должны быть выданы рекомендации к структуре конечной продукции, получаемой из редкоземельных концентратов. И здесь снова в режиме обратной связи должны сотрудничать *химики-технологи, металлурги, экологи и экономисты*. В общем, при разработке технологической схемы следует стремиться к максимальному извлечению целевого продукта, но, чтобы понять, достигнутое значение, скажем, в 90 %, достаточно или нужно добиваться большего, требуется провести экономические расчёты, позволяющие найти оптимум. В свою очередь, химики-технологи и металлурги (как и разработчики предшествующих процессов) при решении практических задач могут формулировать проблемы, для решения которых необходимо проведение *фундаментальных исследований* и не обязательно в области химии. Кроме того, при разработке технологической схемы переработки того или иного сырья неизбежно сталкиваются с появлением побочных продуктов, дальнейшая судьба которых — захоронение в виде отходов или дальнейшая переработка с получением ликвидной продукции — решается в виде компромисса технологических, экологических и экономических подходов.

На основе промежуточных продуктов (химических соединений, металлов, сплавов) *материаловеды*, опять-таки, с *экологами* и *экономистами* разрабатывают способы получения конкретных функциональных материалов, необходимых в производстве потребительской продукции. Окончательные решения о целесообразности и способах вовлечения в переработку того или иного сырья принимаются на основе ТЭО (*экономисты* с подачи *профильных технологов*) всей технологической цепи.

В условиях рыночной экономики, когда и сырьевые источники, и средства производства находятся в основном в частных руках, существенно выросла роль экономических оценок на всех этапах рассмотренной цепочки. Это позволяет не только выявить её лимитирующие, наиболее проблемные стадии и сконцентрировать на них внимание технологов, но и в случае невозможности в силу тех или иных причин, например отсутствия конкурентного в сравнении с зарубежным сырьём, при необходимости замещения импорта ставить обоснованные вопросы о мерах государственной поддержки или протекционизма. Возвращаясь к таблице, следует отметить, что из семи рассматриваемых источников редкоземельного сырья четыре, в силу географических и исторических причин, накопленного научного и производственного опыта, находятся в сфере интересов ФИЦ КНЦ РАН. И хотя круг сосредоточенных здесь, как может быть нигде, специалистов охватывает весь комплекс рассматриваемых проблем, роль научного центра в их решении сегодня не соответствует имеющемуся потенциалу.

Литература

1. Поляков Е. Г., Нечаев А. В., Смирнов А. В. Металлургия редкоземельных металлов. М.: Металлургиздат, 2018, 732 с.

Сведения об авторах

Нечаев Андрей Валерьевич

кандидат технических наук, НПК «Русредмет», г. Санкт-Петербург, Россия, anechaev@rusredmet.ru

Поляков Евгений Георгиевич

доктор химических наук, НПК «Русредмет», г. Санкт-Петербург, Россия, ev-polyakov@mail.ru

Nechaev Andrey Valerievich

PhD (Engineering), NPC “Rusredmet”, Saint Petersburg, Russia, anechaev@rusredmet.ru

Polyakov Eugeny Georrgievich,

Dr. Sc. (Chemistry), NPC “Rusredmet” Saint Petersburg, Russia, ev-polyakov@mail.ru

К ПРОБЛЕМЕ ЭКСТРАКЦИИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ СЕРНОКИСЛЫХ СРЕД: ВОЗМОЖНОСТИ ГИДРАЗИДОВ НЕОКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

В. А. Никитина, А. В. Радушев, Т. Д. Батуева

Институт технической химии Уральского отделения РАН — филиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки Пермского федерального исследовательского центра Уральского отделения РАН, Пермь, Россия

Аннотация

Установлены оптимальные условия и селективность экстракции смеси девяти ионов REM^{3+} 0,5 моль/л раствором гидразидов неокрбонных кислот фракции $C_{15}-C_{19}$ в керосине из сернокислых сред в зависимости от содержания H_2SO_4 и соотношения фаз $V_o : V_w$. Определена емкость органической фазы по индивидуальным REM^{3+} из сред, содержащих 0,3 моль/л H_2SO_4 .

Ключевые слова:

экстракция, редкоземельные металлы, гидразиды неокрбонных кислот, сернокислая среда.

THE PROBLEM OF EXTRACTION OF RARE-EARTH METALS FROM SULFURIC ACID MEDIA: POSSIBILITIES OF HYDRAZIDES OF NEOCARBOXYLIC ACIDS

V. A. Nikitina, A. V. Radushev, T. D. Batueva

Institute of Technical Chemistry, Ural Branch of the RAS, Perm, Russia

Abstract

Optimal conditions and selectivity of extraction of a mixture of nine REM^{3+} ions with 0,5 mol / L solution of neocarboxylic acid hydrazides of the $C_{15}-C_{19}$ fraction from sulfuric acid media and the ratio of the phases $V_o : V_w$ were determined. The capacity of the organic phase relative to individual REM^{3+} from media containing 0,3 mol / L H_2SO_4 was determined.

Keywords:

extraction, rare-earth metals, hydrazides of neocarboxylic acids, sulfuric acid medium.

В доступной литературе не найдено сведений об эффективных экстрагентах для извлечения REM^{3+} из сернокислых сред [1, 2]. Современное состояние производства редкоземельных металлов (РЗМ) в России проанализировано в обзоре [3]. Доступным источником РЗМ является многотоннажный отход производства удобрений — фосфогипс, содержащий 0,4–0,6 % РЗМ [4]. В работах Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья ФИЦ КИЦ РАН изучено выщелачивание РЗМ из фосфогипса серной кислотой [5, 6]. Ранее показано [7], что гидразиды неокрбонных кислот фракции $C_{15}-C_{19}$ хорошо извлекают La^{3+} из растворов 0,1–2,5 моль/л H_2SO_4 . Представляло интерес выяснить поведение и других РЗМ в сернокислых средах.

Эксперимент проводили при различном отношении объемов водной и органической фаз $V_o : V_w = 1 : 1$ и $1 : 5$. Использовали раствор суммы REM^{3+} , представляющий собой смесь нитратов La, Ce, Nd, Sm, Gd, Ho, Er, Yb и Y с содержанием всех РЗМ 12–14 мг/мл.

В делительную воронку вносили расчетное количество раствора суммы REM^{3+} , H_2SO_4 и воды до объема водной фазы 10 или 50 мл (в зависимости от соотношения $V_o : V_w$). Содержание серной кислоты в водной фазе изменяли от 0,1 до 1,0 моль/л, РЗМ — 1,2–1,4 мг/мл. Затем прибавляли 10 мл 0,5 моль/л раствора ГД1519 в керосине. Энергично встряхивали 5 мин. После расслаивания в течение 5 мин водную фазу отделяли.

Содержание каждого РЗМ в водной фазе до и после экстракции определяли при помощи атомно-эмиссионного спектрального анализа с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) на спектрометре PRODIGY 7 компании Teledyne Leeman Labs.

Степень извлечения (E , %) определялась по методу введено — найдено:

$$E = \frac{A - B}{A} * 100 \%,$$

где A — исходное количество РЗМ в водной фазе, мг; B — количество РЗМ в водной фазе после экстракции, мг.

Результаты эксперимента представлены на рис. 1 и 2.

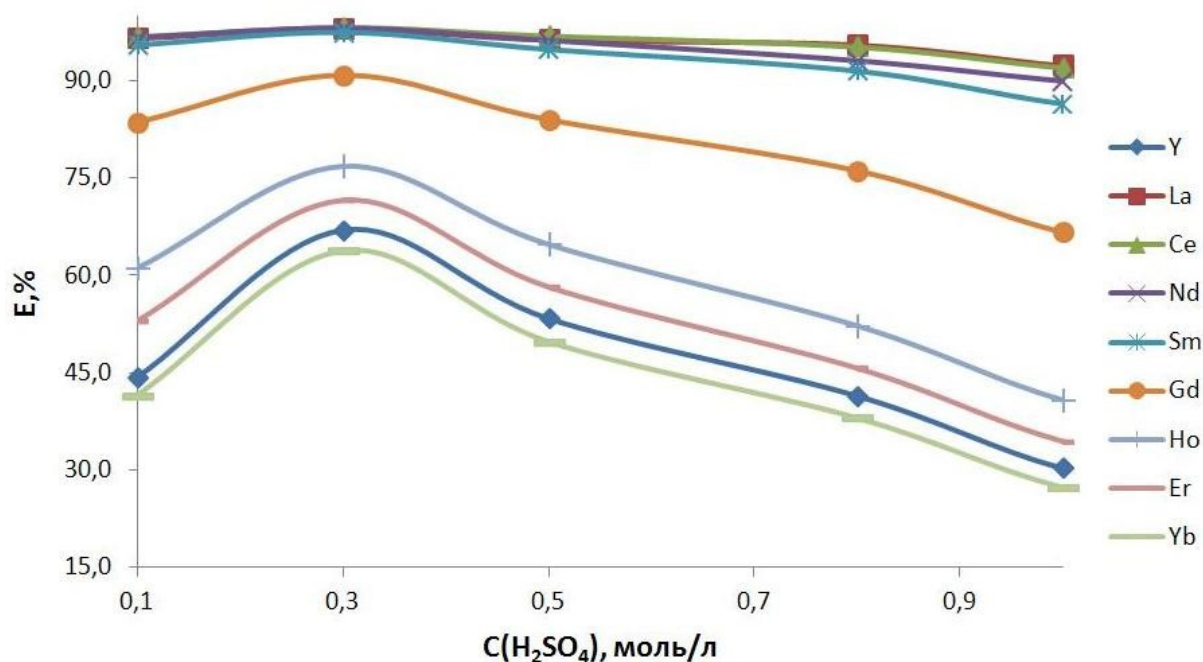


Рис. 1. Зависимости степеней извлечения E , % РЗМ³⁺ 0,5 моль/л раствором ГД1519 в керосине от концентраций H₂SO₄ в водной фазе при соотношении $V_0 : V_v = 1 : 1$

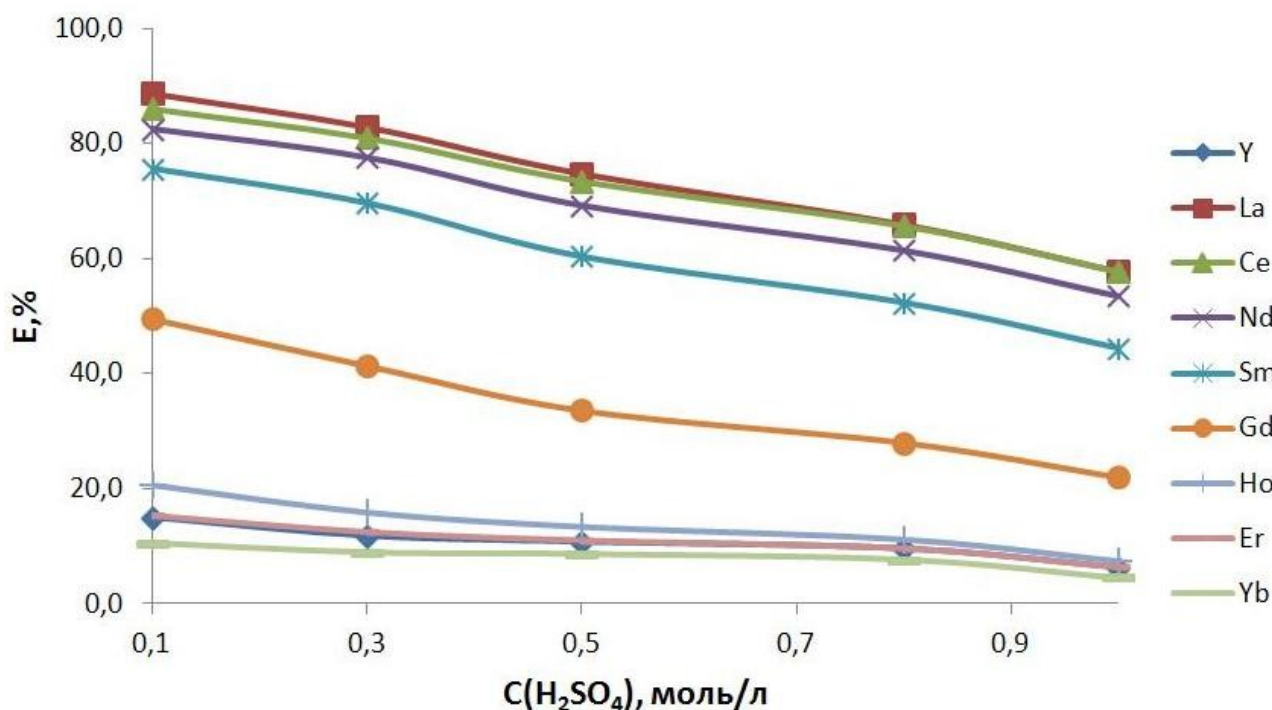


Рис. 2. Зависимости степеней извлечения E , % РЗМ³⁺ 0,5 моль/л раствором ГД1519 в керосине от концентраций H₂SO₄ в водной фазе при соотношении $V_0 : V_v = 1 : 5$

Из рисунков 1 и 2 видно, что ГД1519 селективнее по отношению к легким РЗМ. Это подтверждается тем, что при увеличении соотношения $V_0 : V_v$ извлечение (E , %) тяжелых РЗМ становится практически одинаковым (см. Ho и Yb), в то время как извлечение легких РЗМ отличается

сильнее (см. La и Sm). Гадолиний имеет «среднюю» степень извлечения, которая уменьшается при росте соотношения $V_o : V_v$.

Лучшие результаты наблюдаются при экстракции РЗМ из 0,1–0,5 моль/л растворов H_2SO_4 . С увеличением соотношения фаз степень извлечения РЗМ уменьшается.

При соотношении $V_o : V_v = 1 : 5$ на кривых зависимости $E, \%$ от концентрации H_2SO_4 при содержании кислоты 0,3 моль/л отсутствует максимум, заметный при $V_o : V_v = 1 : 1$, что можно объяснить диссоциацией комплексов при увеличении объема водной фазы.

Определена емкость органической фазы — 0,5 моль/л раствора ГД1519 в керосине для индивидуальных РЗМ. Водная фаза содержала H_2SO_4 0,3 моль/л. Соотношение фаз при экстракции $V_v : V_o = 1 : 1$. Время встряхивания и расслаивания — по 5 мин.

Содержание РЗМ в водной фазе до и после экстракции определяли методом АЭС-ИСП. Результаты представлены на рис. 3.

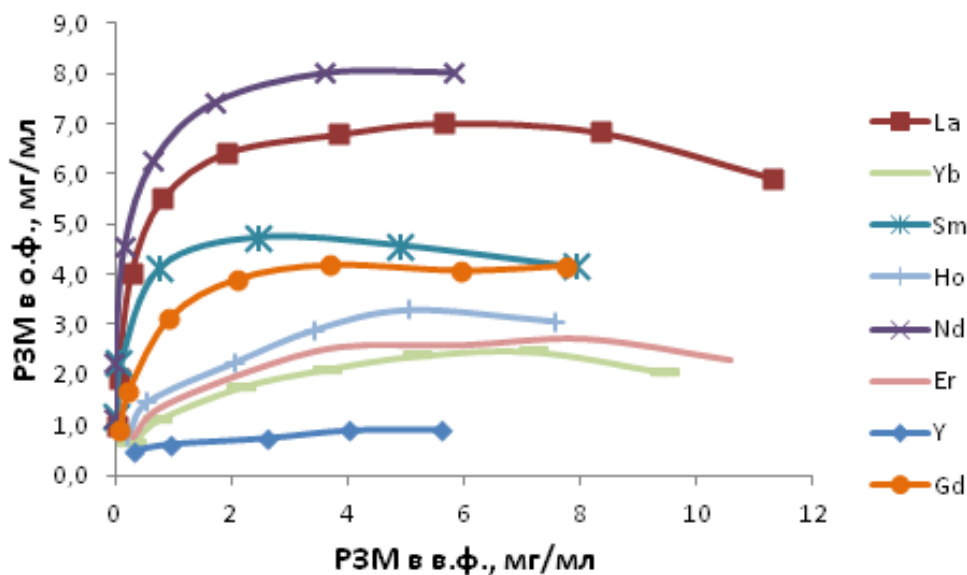


Рис. 3. Изотермы экстракции РЗМ³⁺ 0,5 моль/л раствором ГД1519 в керосине в среде 0,3 моль/л H_2SO_4 при соотношении фаз $V_v : V_o = 1 : 1$

Рисунок 3 подтверждает более высокую селективность ГД1519 в отношении легких РЗМ. Наибольшая емкость (8 мг/мл) наблюдается для Nd, а наименьшая — для Y (0,9 мг/мл). Отметим, что емкость органической фазы по Nd больше, чем по La, в то время как степень извлечения ($E, \%$) La выше. Емкости по Er и Yb практически одинаковы (2,7 и 2,5 мг/мл соответственно), хотя их степени извлечения различны.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 19-03-00039 А.

Литература

1. Белова В. В. Тенденции развития экстракционных процессов извлечения и разделения редкоземельных элементов // Хим. технология. 2016. Т. 17, № 5. С. 228–240.
2. Поляков Е. Г., Нечаев А. В., Смирнов А. В. Металлургия редкоземельных металлов. М.: Metallurgizdat, 2018. 732 с.
3. Мелентьев Г. Б. Редкоземельные приоритеты России // Редкие земли: сайт. URL: <http://rareearth.ru/ru/pub/20150820/1578.html>.
4. Косынкин В. Д., Трубаков Ю. М., Сарычев Г. А. Прошлое и будущее редкоземельного производства в России [Электронный ресурс]. URL: <https://esa-conference.ru/wp-content/uploads/files/pdf/Kosynkin-Valerij-Dmitrievich.pdf>.
5. Локшин Э. П. Переработка фосфодигидрата с выделением редкоземельных элементов и получением очищенного от фосфатов и фторидов гипса // Журнал прикладной химии. 2011. Т. 84, № 9. С. 1409–1417.

6. Локшин Э. П., Тареева О. А., Елизарова И. Р. О комплексной переработке фосфогипса // Журнал прикладной химии. 2013. Т. 86, № 4. С. 497–502.
7. Радусhev А. В., Никитина В. А., Батуева Т. Д. Потенциальные экстрагенты редкоземельных металлов — гидразиды разветвленных карбоновых кислот: влияние анионного состава в серноокислых средах // Материалы XXIV Международной научно-технической конференции «Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья». Екатеринбург, 2019. С. 393–395.

Сведения об авторах

Никитина Вера Алексеевна

аспирант, Институт технической химии Уральского отделения РАН — филиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки Пермского федерального исследовательского центра Уральского отделения РАН, г. Пермь, Россия, v.al.nik@yandex.ru

Радусhev Александр Васильевич

доктор технических наук, профессор, ведущий научный сотрудник, Институт технической химии Уральского отделения РАН — филиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки Пермского федерального исследовательского центра Уральского отделения РАН, г. Пермь, Россия, avradu@mail.ru

Батуева Татьяна Дмитриевна

кандидат химических наук, старший научный сотрудник, Институт технической химии Уральского отделения РАН — филиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки Пермского федерального исследовательского центра Уральского отделения РАН, г. Пермь, Россия, tdbatueva@mail.ru

Nikitina Vera Alekseevna

PhD Student, Institute of Technical Chemistry, Ural Branch of the RAS, Perm, Russia, v.al.nik@yandex.ru

Radushev Alexandr Vasil'evich

Dr. Sc. (Engineering), Full Professor, Leading Researcher, Institute of Technical Chemistry, Ural Branch of the RAS, Perm, Russia, avradu@mail.ru

Batueva Tatiana Dmitrievna,

PhD (Chemistry), Senior Researcher, Institute of Technical Chemistry, Ural Branch of the RAS, Perm, Russia, tdbatueva@mail.ru

DOI: 10.37614/2307-5252.2020.3.4.028

УДК 66.03

ПОРОШКИ ГИДРОКСИАПАТИТОВ, СОДЕРЖАЩИЕ ИОНЫ МЕДИ И ЦЕРИЯ

Ю. О. Никитина, Н. В. Петракова, А. А. Егоров, А. А. Ашмарин, В. С. Комлев, С. М. Баринov

Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, Москва, Россия

Аннотация

Методом осаждения из растворов были получены порошки гидроксиапатитов, содержащие ионы меди и церия как отдельно, так и совместно. Полученные материалы были исследованы рентгенофазовым анализом, методом ИК-спектроскопии, методом низкотемпературной адсорбции азота (БЭТ) и дилатометрией. Было установлено, что введение меди и церия в структуру ГА сохраняет его стабильность до температуры 1300 °С, изменяет параметры кристаллической решетки, а также снижает интенсивность процессов спекания.

Ключевые слова:

гидроксиапатит, фосфаты кальция, медь, церий.

COPPER AND CERIUM CO-SUBSTITUTED HYDROXYAPATITES NANOPOWDERS

Y. O. Nikitina, N. V. Petrakova, A. A. Egorov, A. A. Ashmarin, V. S. Komlev, S. M. Barinov

Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

Abstract

Copper- and cerium-substituted and copper-cerium co-substituted hydroxyapatites nanopowders were synthesized through aqueous precipitation method. Obtained materials were studied by application of XRD,

infrared spectroscopy, BET absorption and dilatometry. It was found that copper and cerium make the HA stable to temperature 1300 °C, change the parameters of crystal structure, and reduce a sintering process.

Keywords:

hydroxyapatites, calcium phosphate, copper, cerium.

В последнее время активно ведется разработка синтетических остеопластических материалов с функциональной активностью, направленной на усиление процессов регенерации костной ткани и (или) адресной доставки лечебного препарата в пораженную зону. Такие материалы представляют собой матрикс, носитель активного компонента, определяющего механизм воздействия: бактериостатическое или бактерицидное действие, специфическую противоопухолевую активность, osteoconductive и osteoinductive потенциалы [1–3]. Химическое допирование в кристаллическую структуру материала носителя является одним из способов функционализации материалов, предназначенных для регенерации костной ткани. Гидроксиапатит (ГА) широко используется в остеопластике и инженерии костной ткани в качестве заменителей костной ткани [4–6]. Имплантаты на основе ГА являются биоактивными. Функционализация материала на основе гидроксиапатита по средствам катионного замещения позволяет изменять его физико-химические, биологические и бактериальные свойства. Известно, что редкоземельные элементы (РЗЭ), в частности церий, обладают значительной способностью к флуоресценции и применяются при флуоресцентной визуализации [7–9]. Соединения, содержащие ионы церия, обладают антибактериальными свойствами и используются в медицине [10, 11]. Таким образом, модификация структуры ГА посредством замещения ионов кальция на ионы церия позволит придать материалу антибактериальные и флуоресцентные свойства. Расширить спектр антибактериальной активности этого материала возможно путем введения в структуру ионов меди, которые, как известно, обладают антибактериальной активностью по отношению к грамположительным и грамотрицательным штаммам бактерий [12, 13]. Разработка биоактивных кальцийфосфатных материалов, обладающих комплексом антибактериальных и флуоресцентных свойств, представляет большой интерес для области создания имплантатов для инженерии костной ткани, для лечения онкологических заболеваний с возможностью применения в оптическом биоимиджинге. Настоящая работа направлена на получение и исследование порошков гидроксиапатитов с совместным замещением ионов кальция на ионы меди и церия с целью придания материалу антибактериальных и люминесцентных свойств.

В работе были синтезированы порошки медьзамещенных (Cu-ГА), церийзамещенных (Ce-ГА) и медь-церийзамещенных (Cu-Ce-ГА) гидроксиапатитов классическим методом водного осаждения из растворов нитрата кальция и гидрофосфата аммония. В качестве источника Cu^{2+} использовали раствор нитрата меди, Ce^{3+} — раствор нитрата церия (3+), pH среды поддерживали на уровне $11 \pm 0,5$, срок старения осадка составил 24 ч. Расчет количества вводимых компонентов проводили согласно таблице.

Расчетное соотношение исходных компонентов

Состав	Количество Cu^{2+} , мол. %	Количество Ce^{3+} , мол. %	(Ca + Cu + Ce) / P
Cu-ГА	5	0	1,67
Ce-ГА	0	0,1	1,67
Cu-Ce-ГА	5	0,1	1,67

Методом рентгенофазового анализа (РФА) были исследованы фазовый состав, параметры кристаллической решетки порошков, термообработанных при температурах 1200 и 1300 °C. Методом ИК-спектроскопии определяли наличие характерных функциональных групп. Удельную поверхность порошков после синтеза измеряли методом низкотемпературной адсорбции азота (БЭТ). Изменение массы и тепловые эффекты при непрерывном нагревании до 1400 °C изучали методами дифференциального термического анализа (ДТА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

Согласно данным РФА, ИК и ДТА, все порошки имеют кристаллическую структуру ГА без других примесей. Повышение температуры термообработки до 1300 °C не приводит к термическому разложению ГА и образованию побочных фаз (рис. 1).

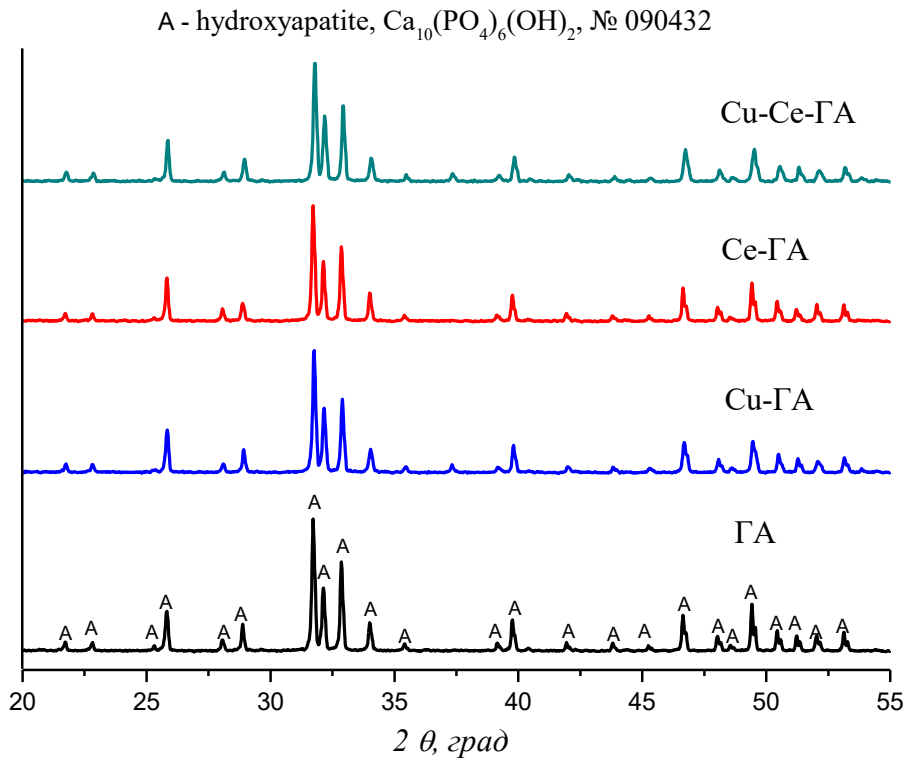


Рис. 1. Дифрактограмма замещенных ГА, температура термообработки 1300 °С

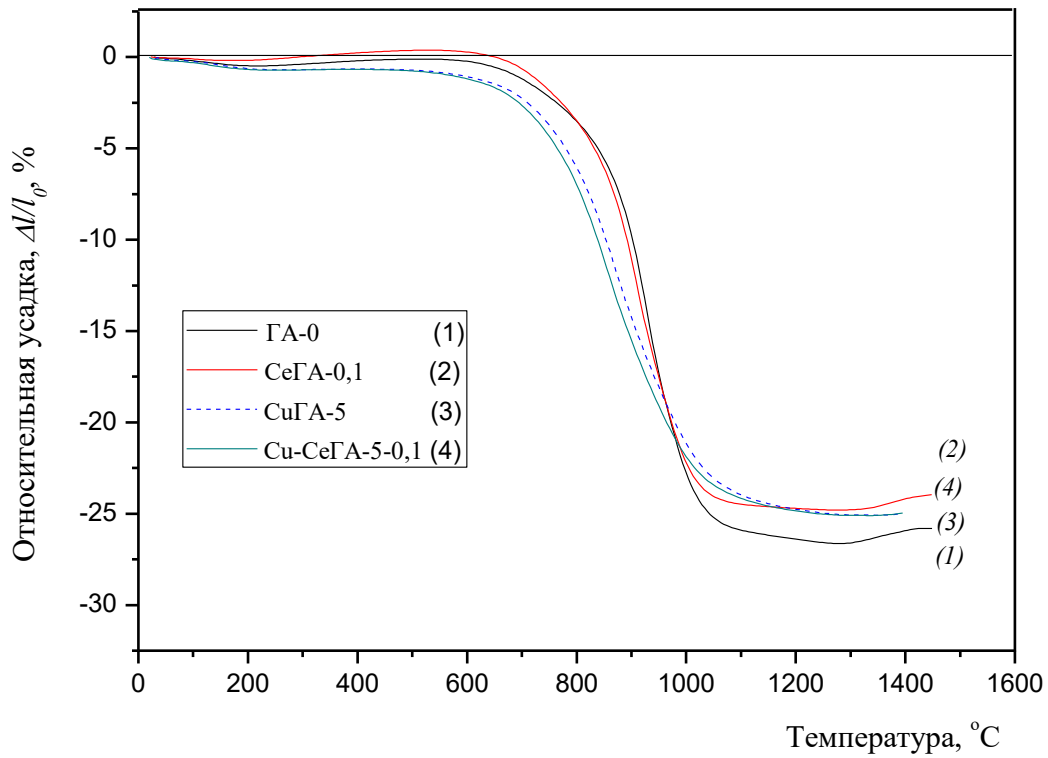


Рис. 2. Кривая усадки материалов на основе замещенных ГА

Расчет параметров кристаллической решетки исследуемых составов показал, что введение ионов меди и церия в структуру приводит к изменениям кристаллической решетки. Параметры a и c для состава Cu-ГА ($a = 9,416 \text{ \AA}$, $c = 6,884 \text{ \AA}$) меньше, чем для чистого ГА ($a = 9,425 \text{ \AA}$, $c = 6,887 \text{ \AA}$). Это косвенным образом свидетельствует о замещении иона кальция на медь, поскольку ионный радиус меди ($0,8 \text{ \AA}$) меньше ионного радиуса кальция ($1,06 \text{ \AA}$) примерно на 25 %. Параметры a и c для состава Ce-ГА ($a = 9,427 \text{ \AA}$, $c = 6,886 \text{ \AA}$) ниже значений для чистого ГА в пределах погрешности. Включение иона церия с большим ионным радиусом ($1,15 \text{ \AA}$) в ГА в количестве 0,1 мол. % не приводит к изменениям кристаллической структуры. Причиной этого может быть низкая концентрация иона или неполное вхождение элемента в структуру. Совместное введение ионов меди и церия приводит к изменению параметров кристаллической решетки, что свидетельствует о перераспределении атомов в катионной / анионной подрешетке ГА.

Полученные порошки характеризуются площадью удельной поверхности от 120 до 140 м²/г и размером частиц от 13 до 16 нм. Спекание полученных материалов изучали непрерывным измерением усадки с постоянной скоростью нагрева 10 град/мин (рис. 2.). Введение церия снижает температуру начала активного процесса спекания материалов. Так, для составов ГА и Cu-ГА припекание частиц начинается при 570 °С, а для составов Ce-ГА и Cu-Ce-ГА при 550 °С. Процесс активного спекания, характеризующийся классической линейной кривой, протекает в следующих температурных интервалах: 880–1000 °С для ГА и Cu-ГА, 810–1010 °С для Ce-ГА и 770–955 °С для Cu-Ce-ГА. Усадка материалов по окончании этой стадии спекания составляет около 22,6 % для составов ГА, Ce-ГА и Cu-ГА и 19,5 % для состава Cu-Ce-ГА.

Таким образом, в работе методом осаждения из растворов нитрата кальция, гидрофосфата аммония, нитрата меди (2+) и нитрата церия (3+) при pH = 11 ± 0,5 были получены порошки гидроксиапатитов, содержащие 5 мол. % ионов меди и 0,1 мол. % ионов церия как отдельно, так и совместно. Полученные порошки имеют кристаллическую структуру гидроксиапатита, введение меди и церия в структуру не приводит к образованию побочных фаз. Установлено, что введение меди в структуру ГА приводит к уменьшению параметров a и c . Включение церия в структуру ГА не приводит к изменениям параметров решетки, но снижает интенсивность процессов спекания и усадку керамики. Совместное введение ионов меди и церия в структуру ГА приводит к изменению параметров a и c и, как следствие, к перераспределению атомов в катионной / анионной подрешетке ГА.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90235.

Литература

1. Hench L. L. Bioceramics: from concept to clinic // J. Am. Ceram. Soc. 1991. Vol.74. P. 1487–1510.
2. Doremus R. H. Review: bioceramics // J. Mater. Sci.: Mater. Eng. 1992. Vol. 27. P. 285–297.
3. Vallet-Regi M. Ceramic for medical application // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 2001. P. 97–108.
4. Саркисов П. Д., Михайленко Н. Ю. Биоактивные неорганические материалы для костного эндопротезирования // Техника и технология силикатов. 1994. Т. 1, № 2. С. 5–11.
5. Баринов С. М., Комлев В. С. Подходы к созданию пористых материалов на основе фосфатов кальция, предназначенных для регенерации костной ткани // Неорганические материалы. 2016. Т. 52, № 4 С. 383–391.
6. Liu H., Webster T. J. Nanomedicine for implants: A review of studies and necessary experimental tools // Biomaterials. 2007. Vol. 28. P. 354–369.
7. Multifunctional Eu³⁺ / Gd³⁺ dual-doped calcium phosphate vesicle-like nanospheres for sustained drug release and imaging / F. Chen et al. // Biomaterials. 2012. Vol. 33. P. 6447–6455.
8. Neodymium doped hydroxyapatite theranostic nanoplatfoms for colon specific drug delivery applications / S. P. Victor et al. // Colloids Surf., B. 2016. Vol. 145. P. 539–547.
9. Низкотемпературная спектроскопия оптических центров в церий-иттриевых (Ce_{1-x}Y_xO_{2-x/2}) и церий-циркониевых (Ce_{1-x}Zr_xO₂) оксидах / Е. Н. Окрушко и др. // Физика низких температур. 2017. Т. 43, № 5. С. 795–801.
10. Greenhalgh D. G. Topical antimicrobial agents for burn wounds // Clin. Plast. Surg. 2009. Vol. 36. P. 597–606.
11. pH-dependent activity of dextran-coated cerium oxide nanoparticles on prohibiting osteosarcoma cell proliferation / E. Alpaslan et al. // ACS Biomater. Sci. Eng. 2015. Vol. 1. P. 1096–1103.

12. Медь-замещенные трикальцийфосфаты / И. В. Фадеева и др. // ДАН. 2016. Т. 471, № 6. С. 682–685.
13. Цинк- или медьсодержащие кальцийфосфатные покрытия тормозят *in vitro* рост патогенной микрофлоры / И. А. Хлусов и др. // Новые технологии создания и применения биокерамики в восстановительной медицине: мат-лы IV междунар. науч.-практич. конф. Томск: Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 2016. С. 94–97.

Сведения об авторах

Никитина Юлия Олеговна

Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, г. Москва, Россия, nyo.94@yandex.ru

Петракова Наталья Валерьевна

кандидат технических наук, Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, г. Москва, Россия, petrakova.nv@mail.ru

Егоров Алексей Александрович

кандидат технических наук, Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, г. Москва, Россия, alex1418@yandex.ru

Ашмарин Артем Александрович

кандидат технических наук, Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, г. Москва, ashmarin_artem@list.ru

Комлев Владимир Сергеевич

член-корреспондент РАН, Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, г. Москва, Россия, komlev@mail.ru

Баринов Сергей Миронович

член-корреспондент РАН, Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, г. Москва, Россия, barinov_s@mail.ru

Nikitina Yulia Olegovna

Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, nyo.94@yandex.ru

Petrakova Natalya Valeryevna

PhD (Engineering), Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, petrakova.nv@mail.ru

Egorov Alexey Alexandrovich

PhD (Engineering), Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, alex1418@yandex.ru

Ashmarin Artem Alexandrovich

PhD (Engineering), Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, ashmarin_artem@list.ru

Komlev Vladimir Sergeevich

Corresponding Member of RAS, Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, komlev@mail.ru

Barinov Sergey Mironovich

Corresponding Member of RAS, Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, barinov_s@mail.ru

СПЕКАНИЕ И СВОЙСТВА КЕРАМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ $ZrO_2 — Al_2O_3$, СОДЕРЖАЩЕЙ СПЕКАЮЩИЕ ДОБАВКИ

Т. О. Оболкина, М. А. Гольдберг, С. В. Смирнов, О. А. Антонова

Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, Москва, Россия

Аннотация

Исследовано влияние комплексных добавок, содержащих $Na_2Si_2O_5$ и оксиды Co, Fe, на свойства и температуру спекания керамического материала на основе диоксида циркония (ZrO_2) с содержанием оксида алюминия (Al_2O_3) 10 мас. %. Было показано, что введение комплексных добавок способствовало процессу интенсификации и существенному росту прочности и микротвердости спеченных керамических материалов $ZrO_2 — 10\% Al_2O_3$. Наибольшая прочность при изгибе (362 ± 25 МПа) достигнута при спекании при $1250\text{ }^\circ\text{C}$ на составе $ZrO_2 — 10\% Al_2O_3 — 5\% Na_2Si_2O_5 + 0,33\% Fe$.

Ключевые слова:

керамика, композит, диоксид циркония, оксид алюминия, спекание.

SINTERING AND PROPERTIES OF $ZrO_2 — Al_2O_3$ CERAMIC MATERIAL, CONTAINING SINTERING ADDITIVES

T. O. Obolkina, M. A. Goldberg, S. V. Smirnov, O. A. Antonova

Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

Abstract

We studied the effect of complex additives containing $Na_2Si_2O_5$ and Co, Fe oxides on the properties and sintering temperature of a ceramic material zirconium dioxide (ZrO_2) with an aluminum oxide (Al_2O_3) content of 10 wt %. It was shown that the introduction of complex additives contributed to the intensification process and a significant increase in the strength and microhardness of the sintered $ZrO_2 — 10\% Al_2O_3$. The greatest strength (362 ± 25 MPa) was achieved by sintering at $1250\text{ }^\circ\text{C}$ on the composition of $ZrO_2 — 10\% Al_2O_3 — 5\% Na_2Si_2O_5 + 0,33\% Fe$.

Keywords:

ceramic material, composite, zirconium dioxide, aluminum oxide, sintering.

Композиционная керамика на основе частично стабилизированного диоксида циркония и оксида алюминия ($ZrO_2 — Al_2O_3$) является уникальным сочетанием свойств: высокая прочность при изгибе, трещиностойкость, твердость, износостойкость, химическая инертность, биоинертность. Наиболее перспективными областями применения данной керамики являются машиностроение, авиакосмическая техника, медицина. На сегодняшний день высокая температура спекания ($1600–1750\text{ }^\circ\text{C}$) является основным недостатком получения изделий из $ZrO_2 — Al_2O_3$. Для достижения таких температур применяется дорогостоящее и менее производительное оборудование (горячее, изостатическое прессование).

Для снижения температуры спекания в работах [1, 2] вводят оксидные добавки, которые существенно влияют на процесс спекания, микроструктуру и механические свойства. В результате в решетке кристаллического материала образуются многочисленные дефекты, способствующие интенсификации спекания. Также одним из эффективных, но малоисследованных методов снижения температуры спекания является введение добавок, образующих расплав. Это происходит вследствие протекания спекания по жидкофазному механизму, когда процесс массопереноса осуществляется через жидкую фазу.

В данной работе исследуется влияние комплексных добавок, содержащих дисиликат натрия ($Na_2Si_2O_5$), оксиды таких металлов, как кобальт и железо (Co, Fe), на фазовый состав, спекание и механические свойства керамики на основе частично стабилизированного оксидом иттрия $ZrO_2 — Al_2O_3$ (Al_2O_3 10 мас. %).

Исходные композиционные керамические порошки $ZrO_2 — Al_2O_3$ получали методом химического осаждения из растворов солей оксихлорида циркония ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) и хлорида алюминия ($AlCl_3 \cdot 6H_2O$) из расчета 10 мас. % Al_2O_3 по отношению к ZrO_2 в 9 %-й водный раствор аммиака. Хлорид иттрия ($YCl_3 \cdot 6H_2O$) вводили для стабилизации тетрагональной модификации ZrO_2 ($t-ZrO_2$) из расчета 3 мол. % оксида иттрия (Y_2O_3) к ZrO_2 . После синтеза полученный осадок сушили,

измельчали в планетарной мельнице в среде этанола, фильтровали на воронке Бюхнера и прокаливали в термической печи с силитовыми нагревателями при температуре 650 °С. По данными просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ, микроскоп JEOL JEM 2100), полученные порошки состояли из округлых частиц размером менее 10 нм. Затем в керамический порошок вводили комплексные добавки, содержащие $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ и оксиды Co, Fe. $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ вводили в количестве 5 мас. %, оксидную добавку в количестве 0 мол. %, 0,33 мол. % по отношению катионов к композиту ZrO_2 — 10 % Al_2O_3 .

Для исследования свойств керамики порошки формовали в металлической пресс-форме при давлении 100 МПа методом одноосного прессования в виде балочек размером 30 x 4 x 4 мм. Исследование влияния комплексной добавки проводили при спекании в печах с силитовыми нагревателями в воздушной атмосфере в температурном диапазоне 1250–1300 °С. Фазовый состав спеченных образцов исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА, дифрактометр «Дифрей 401») с использованием CrK_α -излучения. Морфологию спеченных образцов исследовали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ, микроскоп Tescan Vega II с приставкой Oxford). Открытую пористость определяли в соответствии с ГОСТ 2409–2014. Прочность материалов определяли при трехточечном изгибе на разрывной машине Instron 3382, микротвердость — на микротвердомере 401/402-MVD.

Исследование фазового состава керамики ZrO_2 — 10 % Al_2O_3 , спеченной в диапазоне температур 1250–1270 °С, показало, что полученные материалы характеризовались формированием t - ZrO_2 и корунда, формирование фазы m - ZrO_2 не детектировалось. Спекание при 1300 °С приводило к формированию незначительного (не более 3 мас. %) количества m - ZrO_2 для всех составов добавок (рис. 1).

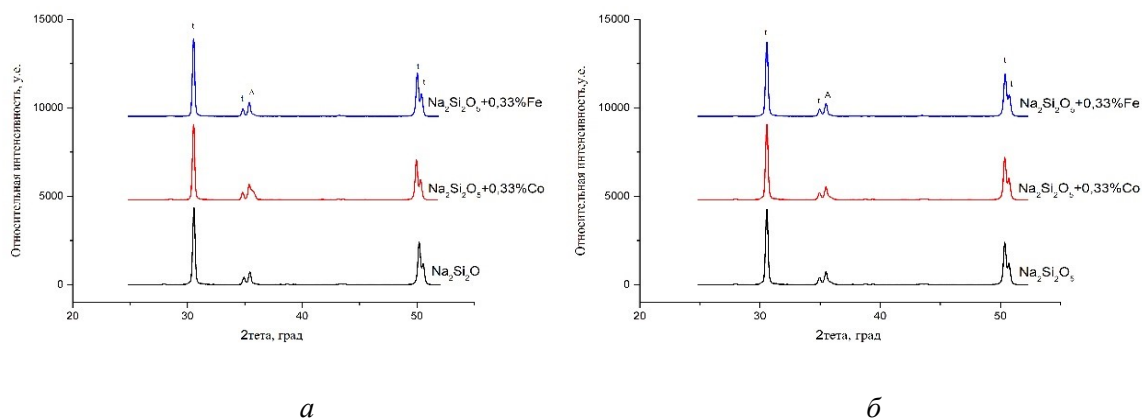


Рис. 1. Дифрактограммы керамических материалов ZrO_2 — 10 % Al_2O_3 , спеченных при 1250 (а) и 1300 °С (б) в зависимости от состава добавки

Согласно данным измерения пористости, введение в ZrO_2 — 10 % Al_2O_3 комплексной добавки, содержащей $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ и катионы Co, Fe, оказывало существенное влияние на открытую пористость образцов: при 12–0 °С пористость была ниже 1 % (в то время как для материалов, содержащих добавку $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, — 18,97 %) и снижалась до 3,29 % по мере роста температуры (табл.).

Пористость, прочность и микротвердость образцов керамики ZrO_2 — 10 % Al_2O_3

Добавка	$T = 1250\text{ }^\circ\text{C}$			$T = 1300\text{ }^\circ\text{C}$		
	П, %	σ , МПа	HV, ГПа	П, %	σ , МПа	HV, ГПа
$\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	18,97	225	4,3	3,29	252	8,2
$\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 + 0,33\text{ \% Co}$	0,18	270	8,3	0,82	276	8,8
$\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 + 0,33\text{ \% Fe}$	0,41	362	8,8	0,53	278	9,2

Исследование механических свойств керамики, содержащей комплексные добавки, показало, что наиболее высокой прочностью при трехточечном изгибе характеризовались образцы ZrO_2 — 10 % Al_2O_3 , спеченные с использованием $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 + 0,33\text{ \% Fe}$. При 1250 °С керамика, содержащая

такую добавку, характеризовалась прочностью 362 ± 25 МПа, а при $1300\text{ }^\circ\text{C}$ — 278 ± 19 МПа. Микротвердость этих материалов возрастала от 8,8 до 9,2 ГПа по мере роста температуры от 1250 до $1300\text{ }^\circ\text{C}$. Для керамических образцов, содержащих добавку $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 + 0,33\text{ }\%$ Co, прочность при трехточечном изгибе была в пределах $270\text{--}280 \pm 19$ МПа, микротвердость 8,8–9,2 ГПа при спекании в температурном диапазоне $1250\text{--}1300\text{ }^\circ\text{C}$.

Согласно данным РЭМ, керамические материалы, содержащие $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, спеченные при $1250\text{ }^\circ\text{C}$, характеризуются пористой микроструктурой с порами размером 1–2 мкм, размер зерен менее 100 нм. Материалы, содержащие комплексные добавки $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 + 0,33\text{ }\%$ Fe, $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 + 0,33\text{ }\%$ Co, спеченные при $1250\text{ }^\circ\text{C}$, характеризуются однородной, плотной микроструктурой. Материалы состоят из зерен округлой формы размером менее 100 нм. Кристаллы Al_2O_3 , имеющие более темный оттенок на микрофотографии, также состоят из мелких зерен размером 50–100 нм и равномерно распределены в матрице из ZrO_2 (рис. 2).

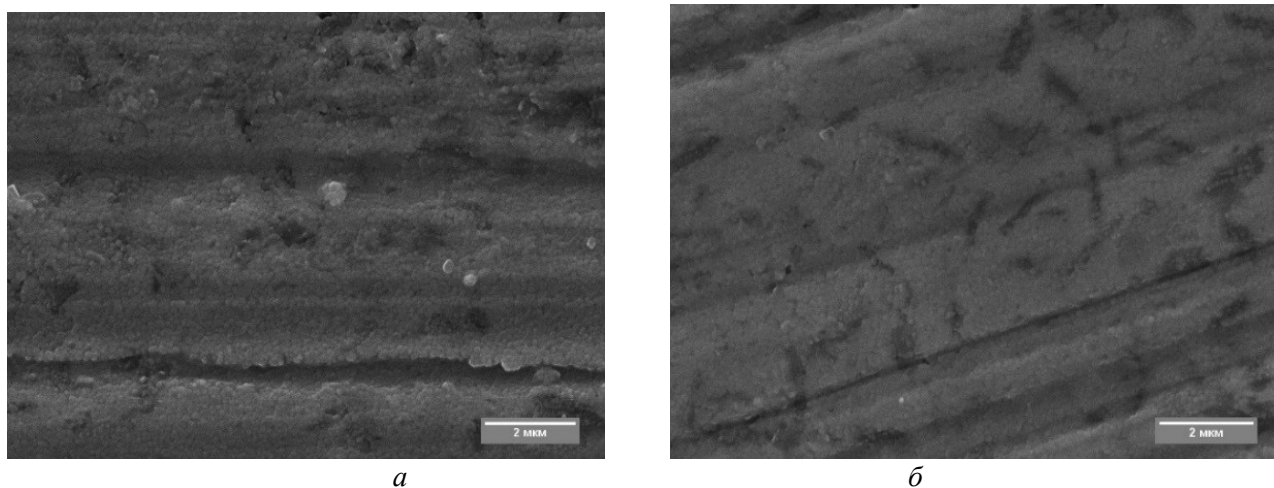


Рис. 2. Микроструктура образцов $\text{ZrO}_2 - 10\text{ }\%$ Al_2O_3 с добавкой $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 + 0,33\text{ }\%$ Co (а) и $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 + 0,33\text{ }\%$ Fe (б), спеченных при $1250\text{ }^\circ\text{C}$

По мере повышения температуры до $1300\text{ }^\circ\text{C}$ керамика, содержащая $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, достигает плотноспеченного состояния без открытой пористости, при этом в материале сохраняются закрытые поры размером до 2 мкм. Размер зерен 100–200 нм. Материалы, содержащие комплексные добавки $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ и катионы Co, Fe, характеризуются незначительным ростом зерен по сравнению с материалами, спеченными при $1250\text{ }^\circ\text{C}$. Так, в материалах формируются зерна размером до 500 нм.

Таким образом, введение комплексных добавок, содержащих $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ и оксиды Co, Fe, стабилизирует высокопрочную фазу $t\text{-ZrO}_2$ при $1250\text{ }^\circ\text{C}$, интенсифицирует процесс спекания и способствует росту прочности и микротвердости керамических материалов системы $\text{ZrO}_2 - 10\text{ }\%$ Al_2O_3 .

Отработка получения порошковых материалов выполнена при поддержке РФФИ № 18-29-11053 мк. Отработка режимов спекания керамических материалов на основе диоксида циркония — оксида алюминия выполнена при поддержке программы фундаментальных исследований РАН 34П «Актуальные проблемы физикохимии поверхности и создания новых композитных материалов».

Литература

1. Park J., Lee Y. Effect of Transition Metal Oxides Addition on Ytria-stabilized Zirconia for Improving Physical and Mechanical Properties // Journal of the Korea Society of Digital Industry and Information Management. 2016. Vol. 12, No. 3. P. 25–31.
2. Cubic yttria stabilized zirconia sintering additive impacts: A comparative study / A. J. Flegler et al. // Ceramics International. 2014. Vol. 40, No. 10. P. 16323–16335.

Сведения об авторах

Оболкина Татьяна Олеговна

аспирант, Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, г. Москва, Россия, tobolkina@imet.ac.ru

Гольдберг Маргарита Александровна

кандидат технических наук, Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, г. Москва, Россия, naiv.syper@gmail.com

Смирнов Сергей Валерьевич

младший научный сотрудник, Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, г. Москва, Россия, serega_smirnov92@mail.ru

Антонова Ольга Алексеевна

младший научный сотрудник, Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, г. Москва, Россия, osantonova@yandex.ru

Obolkina Tatyana Olegovna

PhD Student, Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, tobolkina@imet.ac.ru

Goldberg Margarita Alexandrovna

PhD (Engineering), Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, naiv.syper@gmail.com

Smirnov Sergey Valerievich

Junior Researcher, Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, serega_smirnov92@mail.ru

Antonova Olga Alekseevna

Junior Researcher, Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, osantonova@yandex.ru

DOI: 10.37614/2307-5252.2020.3.4.030

УДК 621.794.61

ВЫБОР ПАРАМЕТРОВ СИНТЕЗА ПЛЕНОК ПЕНТАОКСИДА НИОБИЯ ОКСИДИРОВАНИЕМ В РАСТВОРЕ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

М. А. Окунев, А. Р. Дубровский, О. В. Макарова, С. А. Кузнецов

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ «Кольский научный центр РАН», Апатиты, Россия

Аннотация

Изучены возможности синтеза пленок пентаоксида ниобия методом анодного оксидирования в растворе фосфорной кислоты. Определены параметры процесса, при которых получены сплошные плотные пленки. Показано, что пленки толщиной от 30 до 400 нм можно получить в течение первых 15 мин процесса, варьируя напряжение.

Ключевые слова:

оксидирование, оксидные пленки, пентаоксид ниобия.

SELECTION OF SYNTHESIS PARAMETERS FOR NIOBIUM PENTAOXIDE FILMS BY OXIDATION IN PHOSPHORIC ACID SOLUTION

M. A. Okunev, A. R. Dubrovskii, O. V. Makarova, S. A. Kuznetsov

Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC "Kola Science Centre RAS", Apatity, Russia

Abstract

The possibilities of synthesis of niobium pentoxide films by anodic oxidation were studied. The process parameters leading to the formation of coherent dense films were determined. It was shown that films with the thickness of 30 up to 400 nm can be obtained during the first 15 minutes of the process by varying the voltage.

Keywords:

oxidation, oxide films, niobium pentoxide.

Введение

В ходе наших предыдущих работ [1, 2] была создана конструкция ротора криогенного гироскопа. На первом этапе исследований была выбрана подложка ротора. Из потенциально возможных материалов наиболее перспективным оказался углеситалл [1]. На подложку из

углеситалла наносилось сверхпроводящее покрытие ниобия. Нанесение покрытия осуществлялось в солевом расплаве электрохимическим методом [2], являющимся одним из простых и наиболее универсальных методов получения равномерных покрытий ниобия.

Со временем при работе конструкции происходит ухудшение ее сверхпроводящих свойств. Это связано с ухудшением характеристик рабочей поверхности покрытия. Ниобий имеет сильное сродство к кислороду, а кислород увеличивает удельное сопротивление ниобия и уменьшает температуру перехода в сверхпроводящее состояние [3]. Для устранения данной проблемы и защиты покрытия ниобия на ниобии формируют пленку его пентаоксида. Необходимо отметить, что требуется получение пленки исключительно пентаоксида ниобия Nb_2O_5 , поскольку именно она обладает высокими диэлектрическими свойствами и препятствует помехам при работе гироскопа.

Существует целый ряд способов получения оксидов ниобия. Среди них наиболее распространенными являются анодирование металлического ниобия в соответствующих электролитах [4], термическое оксидирование металла в атмосфере кислорода [5], а также реактивное вакуумное распыление мишени чистого ниобия с использованием ионно-плазменных источников.

В процессе роста оксидной пленки могут образовываться фазы оксида, различающиеся по стехиометрическому составу: NbO , NbO_2 , Nb_2O_5 . Наиболее термодинамически стабильной является фаза $\alpha-Nb_2O_5$ [6].

Цель данной работы — получение оксидных пленок пентаоксида ниобия на ниобии методом анодного оксидирования в растворе фосфорной кислоты, изучение микроструктуры, определение толщины и шероховатости полученных пленок.

Экспериментальная часть

Формование тонких пленок оксида ниобия проводили в растворе фосфорной кислоты H_3PO_4 (0,28 М). В качестве подложки использовали пластины ниобия (Нб1) прямоугольной формы с геометрическими размерами $0,8 \times 2$ см.

Электрохимическая ячейка включала в себя катод — молибденовую пластину, анодом служила пластина из ниобия. Процесс оксидирования вели в потенциостатическом режиме с использованием источника питания постоянного тока Б5-50.

Шероховатость измеряли на профилометре контактного модели 130 («Протон-МИЭТ», Зеленоград) согласно стандарту ГОСТ 2789–73. Для каждого образца проводили измерения с обеих сторон в продольном направлении.

Для изучения микроструктуры использовали систему анализа изображения Thixomet, включающую оптический микроскоп Observer.D1m фирмы Carl Zeiss, состыкованный с видеокамерой.

Толщину и оптическую шероховатость пленок измеряли методом спектроскопической эллипсометрии. Измерения проводили *ex situ* с использованием спектроскопического эллипсометра V-VASE фирмы J. A. Wollam Co., Inc. при трех углах падения (60 , 65 и 70°), диапазон длин волн составлял 400 – 1000 нм с шагом 5 нм. При анализе экспериментальных спектров дисперсионная функция, используемая для параметризации комплексных диэлектрических функций пленок Nb_2O_5 , представляла собой функцию Таука — Лоренца (Таук — Lorentz), предложенную Джеллисоном и Модином, удовлетворяющую соотношению Крамерса — Кронига [7]. Кроме того, для расчета толщины покрытия и оптической шероховатости была использована модель, представляющая трехслойную структуру: верхний слой для расчета шероховатости поверхности (50% Nb_2O_5 + 50% пустот), второй слой — Nb_2O_5 и третий — Nb , смоделированный функцией Таука — Лоренца. Фактическое определение параметров модели проводилось с использованием алгоритма Левенберга — Марквардта [7], чтобы минимизировать разницу между измеренным и аппроксимированными спектрами.

Результаты и обсуждение

Задачей исследования являлось получение сплошной плотной оксидной пленки Nb_2O_5 . На основании [8, 9] были выбраны предварительные параметры оксидирования: раствор H_3PO_4 (0,28 М) и диапазоны времени (15, 30, 60, 360 мин) и напряжений (с 10 до 140 В).

Анодирование проводили на пластине из ниобиевого проката. Морфология поверхности, представленная на рис. 1, а, демонстрирует прокатную структуру подложки с равномерно распределенными включениями глобулярного типа. Размеры диаметров включений находятся в диапазоне 20 – 50 мкм. Такая структура характерна для начальных стадий рекристаллизационных

процессов в материале. Перед оксидированием подложки травили в смеси $\text{HF} : \text{HNO}_3 = 1 : 3$ с целью обезжиривания и увеличения рельефности поверхности. На рис. 1, б видно, что в первую очередь вытравились глобулярные включения, увеличив шероховатость поверхности с 0,102 до 0,196 мкм (и понизив класс чистоты с 10 по 9) для нетравленной и травленной поверхностей соответственно. Оптическая шероховатость, измеренная с помощью сканирующей эллипсометрии, имела сопоставимые значения 0,1–0,2 мкм.

С использованием модели [7] был произведен расчет вероятной «прекурсорной» толщины пленки низших оксидов ниобия, которая составила 0,5–1,0 нм.

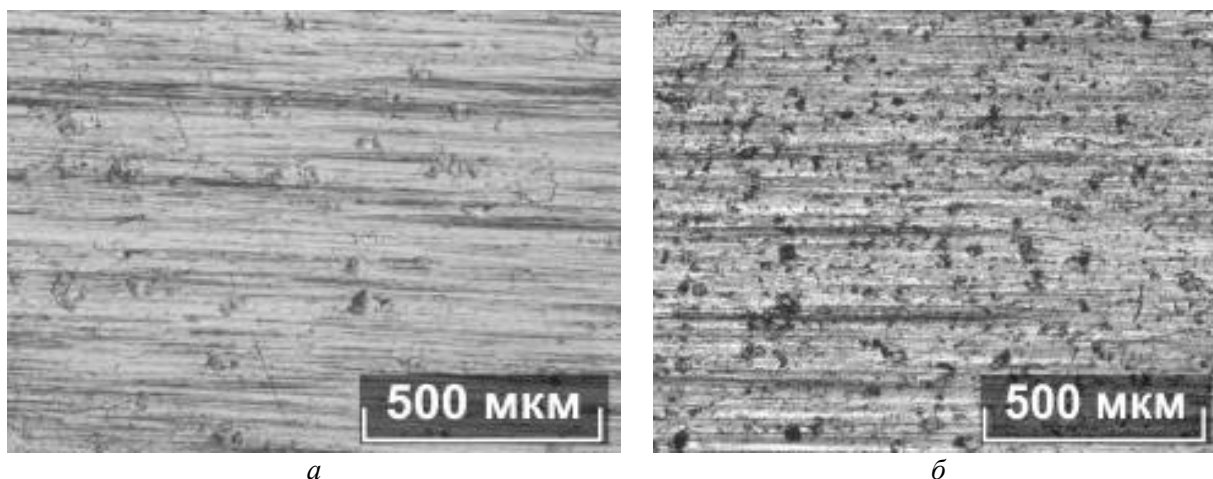


Рис. 1. Морфология исходной подложки до (а) и после (б) травления

Эллипсометрические измерения исходной ниобиевой подложки показали, что форма кривых (рис. 2, а) соответствует металлической поверхности даже при большом количестве углов сканирования и диапазоне длин волн в сравнении с формой кривых, полученных на образце с покрытием пентаоксида ниобия (рис. 2, б).

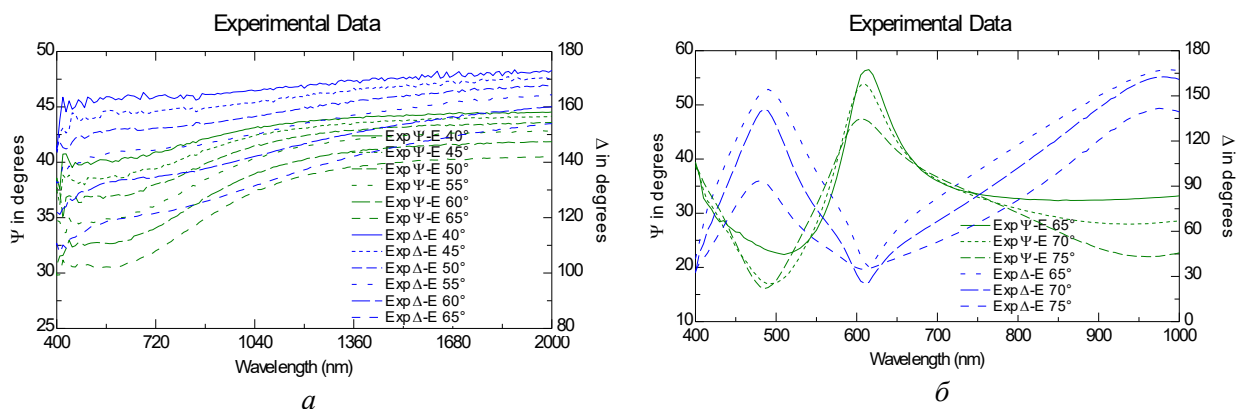


Рис. 2. Сравнительные изображения эллипсометрических спектров подложки ниобия (а) и образца с пленкой пентаоксида ниобия (б)

В результате оксидирования при напряжении 20–120 В на поверхности образцов формировались сплошные и неоднородные пленки (рис. 3, а), и только при крайних значениях диапазона напряжений 10 и 130, 140 В оксидные пленки полностью покрывали поверхность ниобиевого образца, включая глубокие лакуны (рис. 3, б). Толщина пленок линейно (рис. 4) зависела от напряжения и варьировалась от 29 до 385 нм.

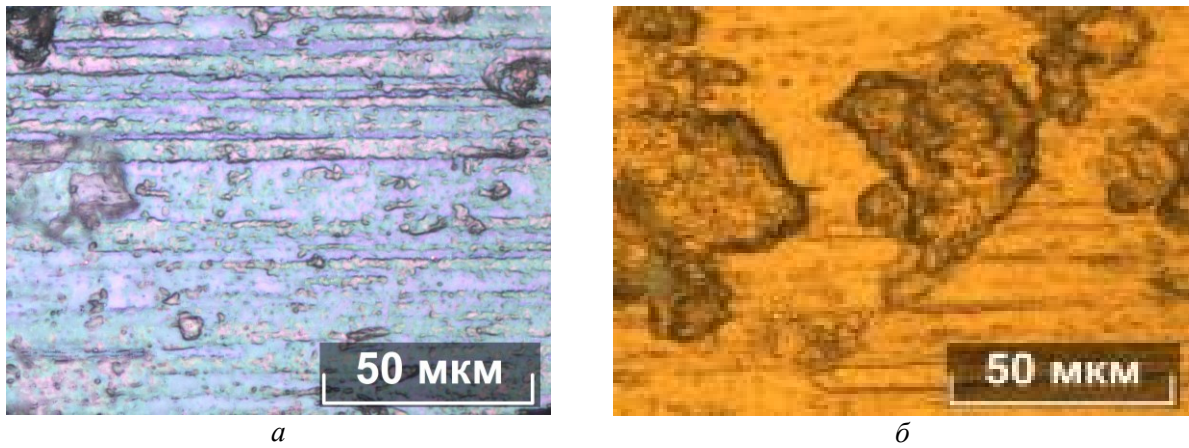


Рис. 3. Морфология пленки, полученной при напряжении 110 В и времени оксидирования 360 мин, толщина 303 нм (а), и при напряжении 10 В и времени оксидирования 360 мин, толщина 29 нм (б)

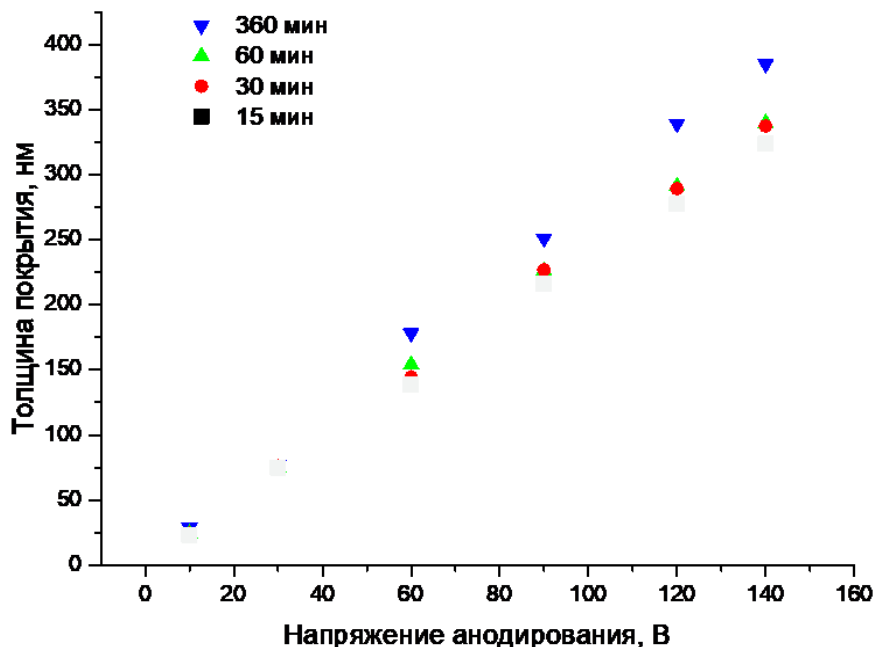


Рис. 4. Зависимость толщины пленки от напряжения анодирования в растворе H_3PO_4 (0,28 М)

Для времени оксидирования в интервале 15–60 мин зависимость толщины пленки от напряжения оксидирования выражается следующим уравнением $y = 2,41x + 2,39$, $R^2 = 0,999$, а при оксидировании в течение 6 ч описывается зависимостью $y = 2,78x + 1,19$, $R^2 = 0,998$.

Наблюдаемый цвет образцов, как результат интерференции света в тонких прозрачных пленках с показателем преломления света ($n(\lambda)$), соответствовал толщине пленки (d) с учетом порядка интерференционного экстремума (k) согласно формуле:

$$2dn(\lambda)\cos(r) = k\lambda_{\max}.$$

Цветовой спектр (гамма) повторяется три раза в интервале толщины пленки от 30 до 400 нм: 30–140/140–270/270–400 нм.

Было установлено увеличение толщины/цвета пленки в зависимости от напряжения оксидирования (рис.4). Так, при $E = 30$ В все пленки имели толщину 74–77 нм и соответствующий этой толщине серо-голубой цвет во всем временном интервале 15–360 мин. А при $E = 120$ В толщина изменялась от 270 до 315 нм в зависимости от времени процесса. Как видно из рис. 5, длительность процесса слабо влияла на толщину пленки.

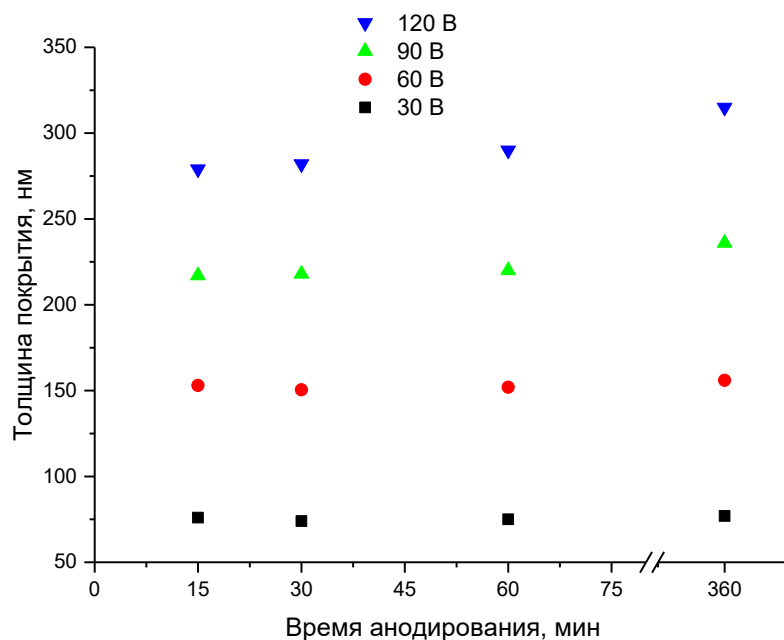


Рис. 5. Зависимость толщины пленки от времени анодирования

Заключение

Пленки пентаоксида ниобия толщиной от 30 до 400 нм могут быть получены в течение первых 15 мин процесса в зависимости от величины напряжения при оксидировании. Сплошные плотные пленки были получены при минимальном (10 В) и максимальных (130 и 140 В) значениях напряжения.

Литература

1. Выбор материала подложки для нанесения сверхпроводящего покрытия / А. Р. Дубровский и др. // ЖПХ. 2016. Т. 89, № 5. С. 612–618.
2. Superconducting Niobium Coatings Deposited on Spherical Substrates in Molten Salts / A. Dubrovskiy et al. // Coatings. 2018. Vol. 8, No. 6. P. 213.
3. Диденко А. Н., Севрюкова Л. М., Ятис А. А. Сверхпроводящие ускоряющие СВЧ-структуры. М.: Энергоиздат, 1981. 208 с.
4. Semiconductive Properties of Anodic Niobium Oxides / A. I. De Sá et al. // Port. Electrochim. Acta. 2006. Vol. 24, Iss. 2. P. 305–311.
5. Формирование пленок оксидов ниобия на монокристаллическом кремнии / В. А. Логачева и др. // Неорганические материалы. 2007. Т. 43, № 11. С. 1366–1371.
6. Зайцев С. В., Герасименко Ю. В., Салтыков С. Н. Формирование ультратонких пленок Nb_2O_5 на подложках из кварца // Неорганические материалы. 2011. Т. 47, № 4. С. 468–472.
7. Jellison Jr., G. E., Modine F. A. Parameterization of the optical functions of amorphous materials in the interband region // Appl. Phys. Lett. 1996. Vol. 69, Iss. 3. P. 371–373.
8. Color change mechanism of niobium oxide thin film with incidental light angle and applied voltage / I. Komatsu et al. // Thin Solid Films. 2016. Vol. 603. P. 180–186.
9. Young L. Anodic oxide films on niobium // Canad. J. Chem. 1960. Vol. 38, No. 7. P. 1141–1147.

Сведения об авторах

Окунев Максим Александрович

аспирант, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия, m.okunev@ksc.ru

Дубровский Антон Решатович

кандидат технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия, a.dubrovskii@ksc.ru

Макарова Ольга Викторовна

кандидат технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия, o.makarova@ksc.ru

Кузнецов Сергей Александрович

доктор химических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия, s.kuznetsov@ksc.ru

Okunev Maxim Aleksandrovich

PhD Student, Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, Russia, m.okunev@ksc.ru

Dubrovskii Anton Reshatovich

PhD (Engineering), Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, Russia, a.dubrovskii@ksc.ru

Makarova Olga Viktorovna

PhD (Engineering), Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, Russia, o.makarova@ksc.ru

Kuznetsov Sergey Aleksandrovich

Dr. Sc. (Chemistry), Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, Russia, s.kuznetsov@ksc.ru

DOI: 10.37614/2307-5252.2020.3.4.031

УДК 615.322

РАЗРАБОТКА МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ ЭКСТРАКТОВ НА ОСНОВЕ ГЛУБОКИХ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

О. И. Паукшта^{1,2}, Н. С. Цветов^{1,2}, В. И. Петрова¹

¹Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ «Кольский научный центр РАН», Апатиты, Россия

²Апатитский филиал Мурманского государственного технического университета, Апатиты, Россия

Аннотация

Антиоксидантная активность является важной характеристикой растительных экстрактов. Одним из методов ее определения является фосфомолибдатный метод, в основе которого лежит образование растворимого в воде окрашенного комплекса и спектрофотометрическое определение его концентрации. В последнее время активно развиваются методы получения растительных экстрактов с использованием глубоких эвтектических растворителей (deep eutectic solvents, DES), состоящих из двух и более веществ. В состав многих DES входит хлорид холина, наличие которого затрудняет определение антиоксидантной активности экстрактов на основе DES фосфомолибдатным методом, поскольку в ходе реакции образуется нерастворимый комплекс. Целью настоящей работы является модификация фосфомолибдатного метода определения антиоксидантной активности экстрактов на основе DES. Описаны модификации метода путем добавки к смеси ацетона для перевода образующегося комплекса в раствор.

Ключевые слова:

глубокие эвтектические растворители, антиоксидантная активность.

DEVELOPMENT OF METHOD FOR DETERMINING ANTIOXIDANT ACTIVITY OF EXTRACTS BASED ON DEEP EUTECTIC SOLVENTS

O. I. Paukshita^{1,2}, N. S. Tsvetov^{1,2}, V. I. Petrova¹

¹Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC "Kola Science Centre RAS", Apatity, Russia

²Apatity Branch of Murmansk State Technical University, Apatity, Russia

Abstract

Antioxidant activity is an important characteristic of plant extracts. One of the methods to determine it, is the phosphomolybdate method, which is based on the formation of a water-soluble colored complex and the spectrophotometric determination of its concentration. Recently, methods for obtaining plant extracts using deep eutectic solvents (DES), consisting of two or more substances, have been actively developed. Many DES contain

choline chloride. The presence of choline chloride makes it difficult to determine the antioxidant activity of DES-based extracts by the phosphomolybdate method since an insoluble complex is formed during the reaction. The aim of this work is to modify the phosphomolybdate method for determining the antioxidant activity of DES-based extracts by adding acetone to the mixture to transfer the resulting complex into solution.

Keywords:

deep eutectic solvents, antioxidant activity.

Антиоксиданты — это вещества, замедляющие или предотвращающие свободнорадикальные окислительные процессы, происходящие в живом организме. К природным антиоксидантам относятся витамин С (или аскорбиновая кислота), мочева кислота и её соли (ураты), витамин Е, β-каротин, полифенольные соединения и другие вещества [1]. Поскольку в основе действия многих биологически активных веществ (БАВ) лежит уменьшение влияния окислительного стресса на организм, в число значимых характеристик растительных экстрактов входит антиоксидантная активность. Одним из методов определения антиоксидантной активности веществ является фосфомолибдатный метод [2], который основан на восстановлении Мо (VI) в Мо (V) с последующим формированием окрашенного комплекса в кислой среде. В классической методике аликвоту экстракта смешивают с реакционным раствором (0,6 М серной кислоты, 28 мМ фосфата натрия и 4 мМ молибдата аммония). Смесь термостатируют при 95 °С в течение 90 мин. После охлаждения смеси до комнатной температуры спектрофотометрически измеряется экстинкция при 695 нм. Раствор сравнения содержит реакционный раствор, смешанный с аликвотой растворителя, который использовался для получения экстракта и его термостатируется в тех же условиях, что и образец. Для определения концентрации окрашенного комплекса предварительно строится градуировочный график с использованием растворов аскорбиновой кислоты известных концентраций.

Одним из перспективных способов экстракции БАВ из растительного материала является экстракция с применением глубоких эвтектических растворителей (*deep eutectic solvents, DES*). DES состоят, как правило, из двух компонентов, смешанных в определённых молярных соотношениях [3]. Компоненты DES, образуя эвтектическую смесь, способны связываться друг с другом посредством водородных связей. Один из компонентов выступает в роли акцептора водородной связи, а второй — донора. В качестве акцептора водородных связей, как правило, используются четвертичные аммониевые соли, например хлорид холина. В качестве донора могут выступать органические кислоты (малоновая, лимонная и т. д.), многоосновные спирты (например, глицерин), мочевины и другие соединения. DES характеризуются температурой плавления ниже 100 °С, что гораздо меньше, чем у индивидуальных компонентов [4–6].

Классический фосфомолибдатный метод невозможно применять для определения антиоксидантной активности экстрактов на основе DES, поскольку хлорид холина образует в ходе указанной реакции нерастворимый в воде комплекс. Однако в ряде работ указано, что такой комплекс растворим в смеси ацетона с этанолом [7].

Цель работы — разработка модификации фосфомолибдатного метода определения антиоксидантной активности экстрактов на основе DES, содержащих хлорид холина.

В работе были использованы дигидроортофосфат калия KH_2PO_4 и четырехводный молибдат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (оба реагента с чистотой более 99 %, «Вектон», Россия), концентрированная серная кислота (концентрация кислоты более 94 %, «НеваРеактив», Россия), аскорбиновая кислота (чистота более 99,7 %, HUGESTONE, Китай), медицинский этаноловый спирт (96 %, RFK Company, Россия), дистиллированная вода.

Для приготовления DES использовались хлорид холина (99 %, RONGSHENG BIOTECH), малоновая кислота (99,5 %, Chemical Line) и глицерин (99,0 %, Vekton). DES приготавливали путём смешения необходимого количества реагентов (хлорид холина : малоновая кислота в соотношении 1 : 1; хлорид холина : глицерин в соотношении 1 : 2) и нагревания их до 80 °С с периодическим перемешиванием. Поскольку чистые DES имеют достаточно высокую вязкость, их смешивали с водой в соотношении 1 : 1 по массе.

Для разработки метода были приготовлены градуировочные растворы аскорбиновой кислоты с концентрациями 100–1000 мкг/мл в смесях DES, хлорида холина и малоновой кислоты, а также хлорида холина и глицерина, разбавленных водой.

Для спектрофотометрических измерений использовался фотоколориметр КФК-3 (ЗОМЗ).

Было опробовано две модификации фосфомолибдатного метода.

1. Реакционный раствор представлял собой водно-органическую смесь.

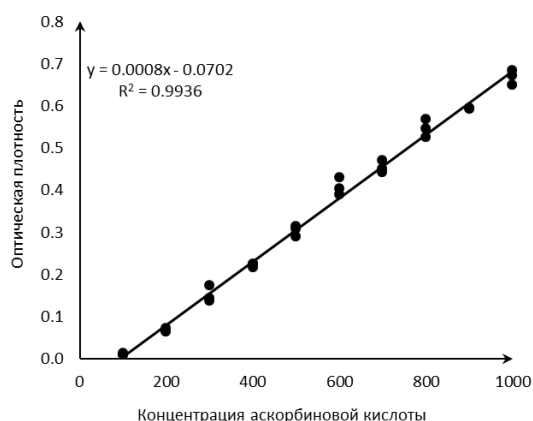
Для приготовления реакционного раствора смешивались водный раствор реагентов, содержащий 0,6 мМ серной кислоты, 28 мМ фосфата натрия и 4 мМ молибдата аммония, этанол и ацетон в объемном соотношении 1 : 4 : 2. К 2 мл реакционного раствора приливали 200 мкл градуировочного раствора. Полученные смеси каждого градуировочного раствора с реакционным термостатировались в течение 90 мин при температуре 70 °С. Температура проведения реакции использовалась ниже, чем в оригинальном методе, чтобы предотвратить вскипание смесей. После охлаждения образцов до комнатной температуры спектрофотометрически измеряли оптическую плотность каждого образца при длине волны 805 нм. Для этой длины волны наблюдается максимум поглощения образующегося комплекса.

Было установлено, что данный метод обладает низкой воспроизводимостью результатов и небольшим диапазоном линейности.

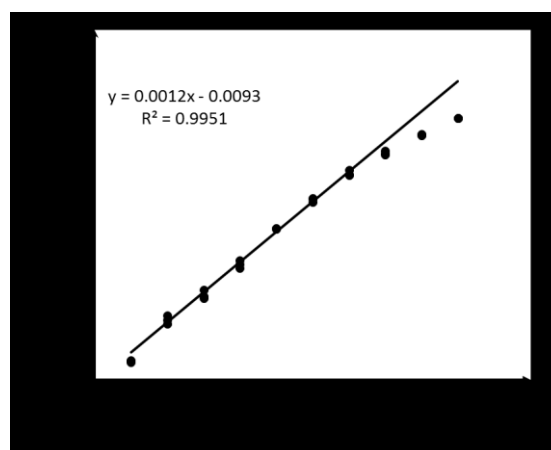
2. Процесс, протекающий в водной среде, с последующим добавлением ацетона.

В отличие от первого способа, реакция проводилась в соответствии с классическим фосфомолибдатным методом. К 1 мл реакционного раствора (0,6 мМ серной кислоты, 28 мМ фосфата натрия и 4 мМ молибдата аммония) приливали 100 мкл градуировочного раствора. Однако было установлено, что реакция протекает медленнее, поэтому смеси термостатировались в течение 3 ч. При этом по окончании реакции образовывался темно-синий осадок. Для его растворения к полученной смеси приливали 2,5 мл ацетона. Далее измеряли экстинцию образовавшейся гомогенной смеси при 805 нм.

В результате были получены линейные градуировочные графики для растворов аскорбиновой кислоты в DES состава хлорид холина и малоновая кислота (рис., а), а также DES состава хлорид холина и глицерин (рис., б).



а



б

Экспериментальные результаты экстинций градуировочных растворов, содержащих хлорид холина и малоновую кислоту (а) и хлорид холина и глицерин (б), модифицированным фосфомолибдатным методом

Для растворов DES состава хлорид холина и малоновая кислота линейность наблюдается во всем диапазоне приготовленных концентраций аскорбиновой кислоты, в то время как в случае DES состава хлорид холина и глицерин линейный диапазон наблюдается только для концентраций аскорбиновой кислоты 200–700 мкг/мл.

В результате работы была разработана модификация фосфомолибдатного метода для определения антиоксидантной активности экстрактов на основе DES, представляющих собой смеси хлорида холина с малоновой кислотой и хлорида холина и глицерина. Разработанная модификация была протестирована с использованием градуировочных растворов аскорбиновой кислоты в указанных DES. Данная модификация метода позволит определять антиоксидантную активность растительных экстрактов на основе DES, содержащих хлорид холина.

Работа выполнена при поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации (грант Президента Российской Федерации МК-566.2020.11).

Литература

1. Накопление микроэлементов и аскорбиновой кислоты в лекарственных растениях / В. Г. Свириденко и др. // Проблемы здоровья и экологии. 2012. Т. 33, № 3. С. 137–142.
2. Prieto P., Pineda M., Aguilar M. Spectrophotometric Quantitation of Antioxidant Capacity through the Formation of a Phosphomolybdenum Complex: Specific Application to the Determination of Vitamin E // Anal. Biochem. 1999. Vol. 269, No. 2. P. 337–341.
3. New horizons in the extraction of bioactive compounds using deep eutectic solvents: A review / M. H. Zainal-Abidin et al. // Anal. Chim. Acta. 2017. Vol. 979. P. 1–23.
4. Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications / Q. H. Zhang et al. // Chem. Soc. Rev. 2012. Vol. 41, No. 21. P. 7108–7146.
5. Zhao H., Baker G. A. Ionic liquids and deep eutectic solvents for biodiesel synthesis: A review // J. Chem. Technol. Biotechnol. 2013. Vol. 88, No. 1. P. 3–12.
6. Smith E. L., Abbott A. P., Ryder K. S. Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications // Chem. Rev. 2014. Vol. 114, No. 21. P. 11060–11082.
7. Koning A. J. De. A sensitive method for the microdetermination of choline // Anal. Chim. Acta. 1963. Vol. 29, No. C. P. 510–516.

Сведения об авторах

Паукшта Оксана Ивановна

студентка, Апатитский филиал Мурманского государственного технического университета, г. Апатиты, Россия

Цветов Никита Сергеевич

кандидат химических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты; Апатитский филиал Мурманского государственного технического университета, г. Апатиты, Россия, tsvet.nik@mail.ru

Петрова Валентина Ивановна

ведущий инженер, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия

Paukshta Oksana Ivanovna

Student, Apatity Branch of Murmansk State Technical University, Apatity, Russia

Tsvetov Nikita Sergeevich

PhD (Chemistry), Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity; Apatity Branch of Murmansk State Technical University, Apatity, Russia, tsvet.nik@mail.ru

Petrova Valentina Ivanovna

Leading Engineer, Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, Russia

DOI: 10.37614/2307-5252.2020.3.4.032

УДК 544.526.5: 549.514.62: 666.9.035

НОВЫЕ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ НАНОДОБАВКИ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ТИТАНА И ДИОКСИДА КРЕМНИЯ ДЛЯ САМООЧИЩАЮЩИХСЯ БЕТОНОВ

К. А. Поживина

Апатитский филиал Мурманского государственного технического университета, Апатиты, Россия

Аннотация

В качестве фотокаталитических добавок в бетоны рассмотрены порошкообразные композиты диоксида титана и диоксида кремния с высокоразвитой поверхностью (183–534 м²/г), синтезированные из техногенных отходов. Изучен их состав и произведена оценка фотокаталитической активности по деструкции красителя метиленового синего при УФ-облучении. Подобрана концентрация ПАВ, при которой фотокаталитическое разложение достигает наибольших значений.

Ключевые слова:

диоксид титана, фотокатализатор, диоксид кремния, композит, наночастицы, самоочищающийся бетон.

NEW PHOTOCATALYTIC NANO ADDITIVES BASED ON TITANIUM DIOXIDE AND SILICA FOR SELF-CLEANING CONCRETE

K. A. Pozhivina

Apatity Branch of Murmansk State Technical University, Apatity, Russia

Abstract

In this article powdered composites of titanium dioxide and silica with high-developed surface ($183\text{--}534\text{ m}^2/\text{g}$), synthesized from industrial wastes, are considered as photocatalytic concrete additives. Their composition was studied, and the photocatalytic performance was evaluated by decomposition of the dye "Methylene blue" under UV-irradiation. The surfactant's concentration at which the photocatalytic activity reaches its highest values was determined.

Keywords:

titanium dioxide, photocatalyst, silica, composite, nanoparticles, self-cleaning concrete.

В настоящее время в строительной сфере большое внимание уделяется прочностным, качественным и эстетическим характеристикам строительных материалов, а также учитывается их воздействие на экологию. Проблема загазованности и запылённости стоит остро практически во всех крупных городах мира. Здоровье населения губят такие вещества, как оксиды азота, серы, угарный газ, метан, твёрдые пылевые частицы, грибки, бактерии и многое другое.

Уменьшить концентрацию вредных веществ можно с помощью использования в строительных материалах фотокатализаторов — соединений, окисляющих контактирующие с ними вещества при воздействии на них световой энергии. При этом образуются нетоксичные продукты, которые удаляются с поверхности (например, бетона) самопроизвольно либо при омывании ее дождём, что сохраняет или улучшает не только экологическую обстановку, но и внешний вид конструкции, так как здания, асфальтные дорожные покрытия, стёкла и т. д. не дают загрязнениям надолго оседать на своей поверхности, т. е. наблюдается эффект самоочищения.

Самым распространённым фотокатализатором является оксид титана (IV) в виде кристаллического анатаза в силу своей эффективности и дешевизны. Часто для усиления фотоактивности и расширения спектрального диапазона работоспособности диоксид титана модифицируют различными элементами, которые позволяют ему функционировать в реальных условиях. Главным ограничением использования TiO_2 в качестве фотокатализатора является то, что его действие проявляется лишь при облучении ближним УФ-диапазоном с длиной волны менее 388 нм, что приблизительно равно всего 5 % солнечного спектра, достигающего поверхности Земли [1]. Поэтому очевидна необходимость модифицирования TiO_2 для усиления его активности при УФ-облучении или придания ему фоточувствительности к видимой области спектра. Но для его использования в самоочищающихся бетонах предварительно необходимо подобрать такой состав композита, который не уменьшал бы производительность фотокатализатора (или даже увеличивал её) и при этом не вносил бы негативные эффекты в качественные характеристики бетона.

Данная работа посвящена исследованию фотокаталитических свойств различных добавок, содержащих диоксид титана и диоксид кремния, синтезированных с использованием техногенного сырья. Так как SiO_2 входит в состав бетонов, то его присутствие в составе фотокатализатора может не только обеспечить синергетический эффект с TiO_2 , усиливающий фотокаталитическую активность (ФКА) последнего, но и повысить качество бетона за счёт улучшения его основных характеристик [2–4].

В качестве прекурсоров для синтеза добавок использовались кремнийсодержащие растворы, полученные после растворения остатков от выщелачивания магниезильно-железистых шлаков медно-никелевого комбината «Печенганикель» Кольской ГМК [5], и сернокислые растворы титана. Также была изучена ФКА механической смеси, состоящей из анатаза и диоксида кремния (белая сажа марки БС-120). Образцом сравнения служила проба TiO_2 (анатаз), полученная из гидроксида титана, выделенного из сульфатного раствора титана (IV) аммиачной водой. $\text{Ti}(\text{OH})_4$ сушили при $85\text{ }^\circ\text{C}$ и измельчали с получением порошка ($S_{\text{уд.}} = 8,72\text{ м}^2/\text{г}$). Химический состав исследуемых образцов приведен в табл. 1.

Химический состав титаносодержащих порошков

Маркировка пробы	Удельная площадь поверхности, м ² /г	Химический состав, % мас.				
		SiO ₂	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	Al ₂ O ₃
S-183	183,4	43,04	55,36	0,07	–	0,94
S-367	367,7	39,18	60,61	0,14	0,02	–
S-534	534,2	18,32	72,97	8,19	–	–
Механическая смесь	68,1	56,00	44,00	–	–	–

Примечание. Состав определён с помощью атомно-эмиссионного спектрометра ICPE 9000, Shimadzu.

Определение ФКА предоставленных добавок проводили по следующей методике: брали навеску порошкообразного образца и помещали его в широкий химический стакан с раствором красителя метиленового синего (МС) так, чтобы соотношение массы добавки к массе красителя соответствовало 25 : 1. Для обеспечения чистоты эксперимента этот химический стакан закрывали чёрной светонепроницаемой бумагой, чтобы свести к минимуму воздействие электромагнитного излучения видимой области спектра на фотокатализатор. Для образования однородной суспензии и разрушения крупных агломератов наночастиц дисперсной фазы проводили ультразвуковое диспергирование (УЗД) в течение 10 мин на установке УЗД 2-0.1/22. Затем стакан с раствором помещали на магнитную мешалку и при непрерывном перемешивании в течение 3 ч подвергали облучению ультрафиолетовым светом при помощи УФ-лампы с интенсивностью излучения 85 м³/ч и длиной волны 254 нм. Отбор пробы производился каждые 30 мин с последующим её центрифугированием на протяжении 15 мин с частотой 7000 об/мин. Измерения оптической плотности производились на КФК-3 при длине волны 664 нм относительно дистиллированной воды.

Степень фотокаталитического разложения рассчитывали по формуле:

$$\Phi = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \cdot 100 \%,$$

где Φ — степень фотокаталитического разложения красителя; C_0 — исходная концентрация раствора МС; C_t — концентрация раствора МС после облучения УФ-излучением в течение времени t .

Результаты фотодеструкции МС представлены на рис. 1.

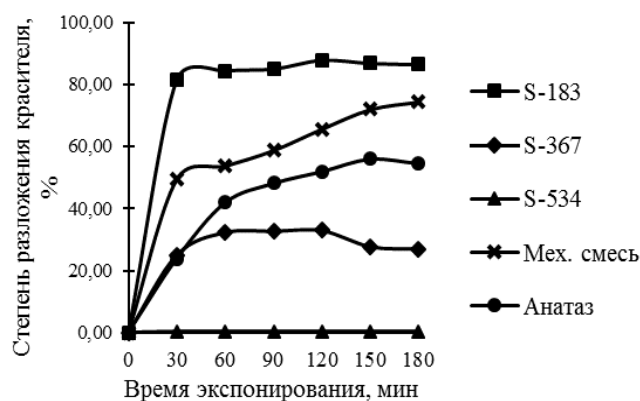


Рис. 1. ФКА титаносиликатных добавок в сравнении с анатазом

Механическая смесь анатаза с диоксидом кремния проявляет повышенную способность к деструкции красителя по сравнению с чистым анатазом, что является следствием положительного действия SiO₂.

Касательно композитов TiO₂/SiO₂, как видно из графика, ФКА значительно уменьшается с увеличением удельной поверхности порошка. Это можно объяснить тем, что наночастицы ведут себя неустойчиво в дисперсионной среде и с уменьшением их размера усиливается стремление

к агрегации, в результате чего рабочая площадь поверхности значительно снижается. Это подтверждается данными распределения частиц по размерам (рис. 2).

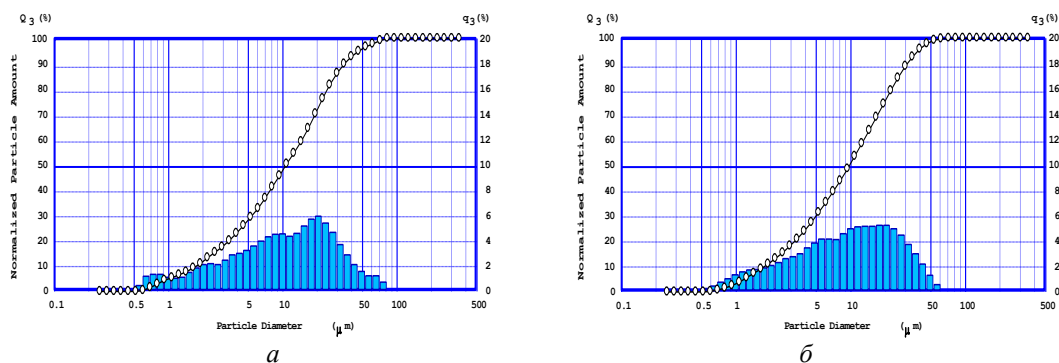


Рис. 2. Гистограммы распределения частиц дисперсной фазы образцов S-183 (а) и S-367 (б) по размерам

Гранулометрический состав образцов S-183 и S-367 определён с помощью лазерного анализатора SHIMADZU SALD-201V. Как видно из гистограмм, порошкообразные добавки представлены агломератами размером от 0,6 до 80 мкм. При этом в обоих образцах агрегаты размером менее 19–21 мкм составляют 75 % от всех частиц, менее 9–10 мкм — 50 %.

К причинам слипания наночастиц порошка можно отнести электростатическое притяжение из-за наличия разноимённых зарядов на их поверхности, а также соответствие дефектов сталкивающихся поверхностей, так как порошок анатаза является довольно пористым объектом [6].

С целью повышения стабильности дисперсной системы был проведён ряд опытов по изучению влияния концентрации поверхностно-активного вещества (ПАВ) в виде гексаметафосфата натрия (с применением УЗД) на ФКА образца S-367 (рис. 3). Содержание ПАВ в воде изменялось от 0,15 до 3,0 %, остальные условия эксперимента аналогичны описанным ранее.

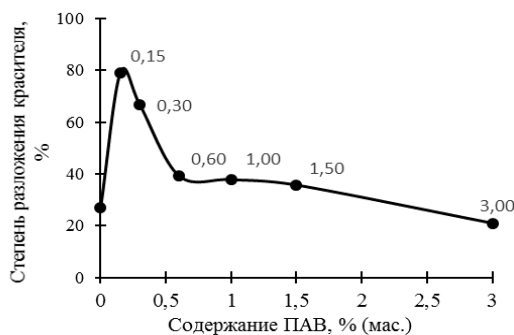


Рис. 3. ФКА образца S-367 ($\tau = 3$ ч) в зависимости от содержания ПАВ, % мас.

Выявлено, что наибольшая степень разложения МС достигается в 0,15 %-м растворе ПАВ. Для образца S-367 усиление фотокаталитических свойств происходит в ~ 3 раза по сравнению с активностью в водной среде. У образца S-534, который вообще не проявлял себя как фотокатализатор, в среде 0,15 %-го гексаметафосфата натрия деструкция МС достигла 66,78 %.

Также была оценена ФКА синтезированных добавок по степени обесцвечивания МС в условиях естественного освещения (в дневное время) за 3 ч экспонирования по методике, описанной ранее. Сравнительные данные по активности образцов приведены в табл. 2.

Таблица 2

ФКА образцов в различных условиях облучения

Условия экспонирования	Степень разложения красителя, %		
	S-183	S-367	S-534
УФ-облучение	86,41	79,05	66,78
Естественное освещение	80,43	72,08	58,69

Примечание. S-183 — в водной среде, S-367 и S-534 — в 0,15 %-м растворе гексаметафосфата натрия.

Как видно, синтезированные композиты работоспособны в видимой области спектра, причём их эффективность сопоставима с ФКА при воздействии УФ-излучения.

Для установления причин различия в эффективности данных добавок они были исследованы методами ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа (РФА).

Фазовый состав представленных образцов был проанализирован с использованием монохроматического $\text{CuK}\alpha$ -излучения в интервале 2Θ от 6 до 80 с шагом сканирования 0,02 град и скоростью 2,00 град/мин. На приведенных данных РФА (рис. 4) видно, что добавки S-367 и S-534 образованы рентгеноаморфной смесью оксидов, но в образце S-367 можно выделить два рефлекса ($2\Theta = 25,48$ и $47,06$), которые соответствуют наиболее интенсивным пикам анатаза, т. е. в этой добавке наряду с аморфной фазой появляются зародыши кристаллического TiO_2 , которые, по всей видимости, легче взаимодействуют с частицами кремнезёма (см. ИК-спектр S-367 на рис. 5), что положительно сказывается на эффективности фотокатализатора.

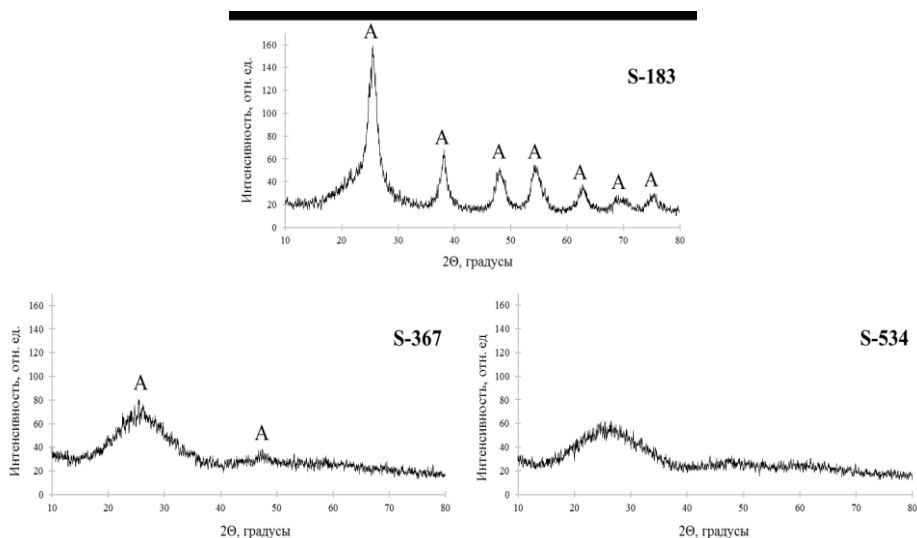


Рис. 4. Рентгеновские дифрактограммы образцов S-183, S-367, S-534

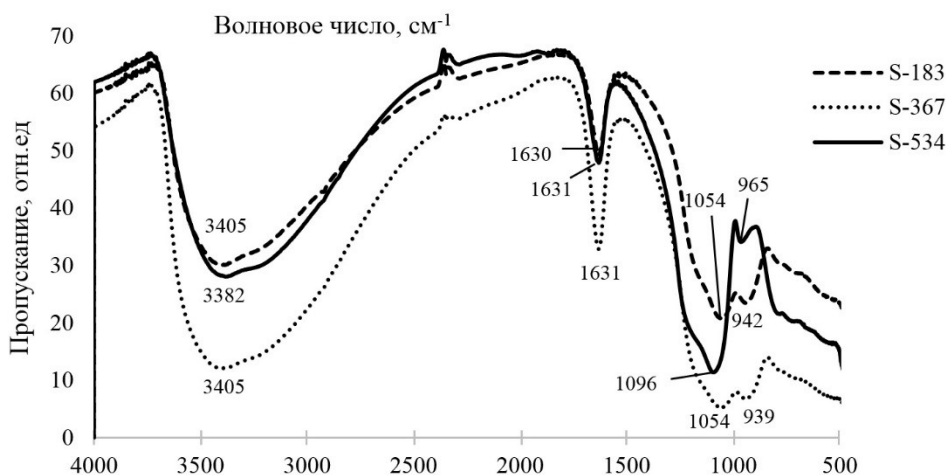


Рис. 5. ИК-спектр пропускания добавок S-183, S-367 и S-534

Наличие оформленных пиков на дифрактограмме образца S-183 с максимумами при углах 2Θ : 25,40, 37,98, 48,00, 54,64, 62,92, 69,84 и 75,82 указывает на то, что порошок состоит в основном из диоксида титана в анатазной кристаллической модификации и аморфного кремнезёма, о чём свидетельствует широкий подъём при $2\Theta = 20-23^\circ$. Наличие в данном образце анатаза является определяющим фактором высокой ФКА.

Согласно ИК-спектрам (рис. 5) во всех трёх образцах присутствует примерно одинаковое количество молекулярно-адсорбированной воды (пик поглощения $\sim 1630 \text{ см}^{-1}$). Наличие в спектрах достаточно широкой и глубокой полосы валентных колебаний ОН-группы при $3380\text{--}3405 \text{ см}^{-1}$ указывает на то, что она связана с довольно большой частью атомов титана и кремния. Самые интенсивные колебания в области $1000\text{--}1250 \text{ см}^{-1}$ с максимумами 1054 и 1096 см^{-1} принадлежат связи Si–O–Si. Сдвиг её табличной частоты колебания (1100 см^{-1}) в более низкочастотную область в образцах S-183 и S-367 можно объяснить влиянием ионов титана на $[\text{SiO}_4]^{4-}$. Об этом может свидетельствовать присутствие в этих образцах более интенсивной полосы при $\sim 940 \text{ см}^{-1}$, указывающей на колебания связей Ti–O–Si. Наличием этой связи можно объяснить повышенные фотокаталитические свойства данных добавок. Предполагается, что частицы TiO_2 прочно связаны с поверхностью нанокремнезёма, который может служить подложкой для катализатора. Также есть данные о том, что SiO_2 обладает высокой отражательной способностью и вторичное УФ-излучение (от SiO_2) поглощается диоксидом титана, таким образом улучшая поглощение света системой $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ [7].

При этом в добавке S-534 полоса, соответствующая связи Ti–O–Si, выражена менее заметно по сравнению с Si–O–Si, что может указывать на слабое взаимодействие между кремниевым и титановым компонентами в аморфном состоянии. Из табл. 1 видно, что содержание в данном образце кремнезёма в четыре раза меньше содержания диоксида титана, поэтому SiO_2 не может эффективно использоваться в качестве подложки для частиц TiO_2 , вследствие чего синергетический эффект несколько подавляется. Это также может служить причиной пониженной ФКА пробы S-534 даже в растворе ПАВ по сравнению с S-183 и S-367.

Выводы

1. Показано, что нанодисперсные порошки композита $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, синтезированные из кремнийсодержащих остатков от выщелачивания магнезиально-железистых шлаков и раствора сульфата титана, обладают ФКА не только при УФ-облучении, но и в условиях естественного освещения, а значит, могут быть использованы в качестве добавок при изготовлении цементных композитов.

2. Установлено, что нанодисперсный аморфный кремнезём способен усиливать фотокаталитическое действие диоксида титана как в синтезированных титанокремниевых образцах, так и в простой механической смеси двух оксидов.

3. Выявлено, что ФКА синтезированных образцов зависит от фазового состава и удельной поверхности, но с уменьшением размера частиц проблемой становится их склонность к агрегации, что ведёт к резкому снижению активности катализатора, поэтому при больших $S_{\text{уд}}$ необходимо использовать поверхностно-активные вещества вместе с ультразвуковым диспергированием.

4. Экспериментально найдено оптимальное содержание гексаметафосфата натрия (ПАВ) — $0,15\%$ -й водный раствор (по массе). При такой концентрации наблюдается наибольшая деструкция красителя МС: для образца с удельной поверхностью $367 \text{ м}^2/\text{г}$ степень разложения МС повышается в ~ 3 раза, для образца с $S_{\text{уд}} = 534 \text{ м}^2/\text{г}$, который не проявлял фотокаталитическую активность в водной среде, обесцвечивание красителя после 3 ч УФ-облучения составила $66,8\%$.

Благодарности

Автор выражает благодарность своему научному руководителю кандидату технических наук В. В. Тюкавкиной за помощь в интерпретации данных, инженеру А. В. Цырятьевой за помощь в организации работы, а также кандидату технических наук Е. А. Щёлоковой и кандидату химических наук А. Г. Касикову за предоставленные образцы.

Литература

1. Хела Р., Боднарова Л. Исследование возможности тестирования эффективности фотокатализа TiO_2 в бетоне // Строительные материалы. 2015. № 2. С. 77–81.
2. Xuemei Yu, Shaobo Kang, and Xu Long. Compressive strength of concrete reinforced by TiO_2 nanoparticles // AIP Conference Proceedings. 2018. Vol. 2036, No. 030006. P. 1–5.
3. Salemi N., Behfarnia K., Zaree S. A. Effect of nanoparticles on frost durability of concrete // Asian Journal of Civil Engineering. 2014. Vol. 15. P. 411–420.
4. Li H., Zhang M. H., Ou J. P. Abrasion resistance of concrete containing nano-particles for pavement // Wear. 2006. Vol. 260, No. 11–12. P. 1262–1266.

5. Касиков А. Г. Проблемы и перспективы вовлечения в хозяйственный оборот отвальных продуктов медно-никелевого производства // Север и Рынок: формирование экономического порядка. 2013. № 1. С. 48–52.
6. Эффективность использования добавки нанодисперсного диоксида титана в качестве фотокаталитического покрытия на поверхности бетона / А. А. Пыкин и др. // Технические науки. 2016. № 4 (46), ч. 2. С. 155–159.
7. Preparation of nano-TiO₂-coated SiO₂ microsphere composite material and evaluation of its self-cleaning property / S. Sun et al. // Nanomaterials. 2017. Vol. 7, No. 11. P. 367.

Сведения об авторе

Поживина Ксения Аркадьевна

студентка четвертого курса, Апатитский филиал Мурманского государственного технического университета, г. Апатиты, Россия, ksesha776@yandex.ru

Pozhivina Kseniia Arkadevna

Fourth-year Student, Apatity Branch of Murmansk State Technical University, Apatity, Russia, ksesha776@yandex.ru

DOI: 10.37614/2307-5252.2020.3.4.033

УДК 54.057; 544.478.01

ПОДГОТОВКА Cu, Zn-СОДЕРЖАЩЕГО СОЕДИНЕНИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ НА ОСНОВЕ СИНТЕТИЧЕСКОГО АНАЛОГА ЛИНТИСИТА

В. В. Рамзайцева¹, Г. О. Калашникова², Г. О. Самбуров^{3,4}

¹Апатитский филиал Мурманского государственного технического университета, Апатиты, Россия

²Центр наноматериаловедения ФИЦ «Кольский научный центр РАН», Апатиты, Россия

³Лаборатория природоподобных технологий и техносферной безопасности Арктики ФИЦ «Кольский научный центр РАН», Апатиты, Россия

⁴Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ «Кольский научный центр РАН», Апатиты, Россия

Аннотация

Представлены результаты исследований сорбционных свойств синтетического аналога природного титаносиликата — линтисита (AM-4) — и его декатионированной формы SL3 по отношению к катионам Cu²⁺ и Zn²⁺ из водных растворов их солей. Данная экспериментальная работа является поисковой, проведена для оценки возможности получения Cu, Zn-содержащего AM-4 и необходима для продолжения исследований в области катализа.

Ключевые слова:

титаносиликат, синтетический аналог линтисита (AM-4), декатионированный аналог линтисита SL3, сорбция, катионы цинка и меди.

Cu, Zn-CONTAINING COMPOUNDS PREPARATION FOR OBTAIN METAL-ORGANIC FRAMEWORKS BASED ON SYNTHETIC ANALOGUE OF LINTISITE

V. V. Ramzaytseva¹, G. O. Kalashnikova², G. O. Samburov³

¹Apatity Branch of Murmansk State Technical University, Apatity, Russia

²Nanomaterials Research Centre of FRC “Kola Science Centre RAS”, Apatity, Russia

³Laboratory of Nature-Inspired Technologies and Environmental Safety of the Arctic, Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia

⁴Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC “Kola Science Centre RAS”, Apatity, Russia

Abstract

The theses present the results about investigation of sorption properties of a synthetic analogue of natural titanosilicate lintisite (AM-4) and its decationized form SL3 in relation to Cu²⁺ and Zn²⁺ cations from aqueous solutions of their salts. This experimental work is a search work, carried out to assess the possibility of obtaining Cu, Zn-containing AM-4 and is necessary for further research work in the field of catalysis.

Keywords:

titanosilicate, synthetic lintisite (AM-4), protonated form of lintisite SL3, sorption, zinc cations, copper cations.

Введение

Цеолиты — пример наиболее известных и распространённых соединений, обладающих пористой структурой, образованной кольцами из 6, 8, 9, 10, 12, 14, 18 и 20 тетраэдрических атомов, диаметр которых может достигать 1,5–5 нм [1]. Особенность пористого строения кристаллической структуры и наличие разнообразных каналов определяют одно из основных для практического применения свойств данных соединений — ситовый эффект, открывающий большие возможности для использования цеолитов в области катализа. В настоящее время цеолиты уверенно заняли свое место в областях каталитического крекинга, гидрокрекинга (переработка нефти), конверсии спиртов в углеводороды, синтезе высокоактивных добавок к бензину, нейтрализации вредных газов и органическом синтезе (синтез изопропилбензола, получение *n*-цимола, жидкофазное окисление спиртов, циклогексена и т. д.). Несмотря на значительное количество исследовательских работ и патентов, связанных с применением цеолитов и удачным внедрением их в промышленность, изучение их свойств до сих пор является фундаментальной областью научных интересов [2]. Особого внимания заслуживают работы по усовершенствованию недостатков свойств данных материалов на примере других цеолитоподобных материалов, в том числе и титаносиликатов, более устойчивых к кислым средам.

Так, например, для области катализа интересным оказался единственный синтетический аналог группы минералов линтисита — АМ-4 [3]. В ходе исследования каталитических свойств АМ-4 нашими коллегами из Новосибирского государственного технического университета и Института катализа им. Г. К. Борескова СО РАН [4] было впервые установлено, что обработка раствором азотной кислоты разной концентрации (от 0,065 до 0,5 М) приводит не только к трансформации кристаллической структуры АМ-4 в новое соединение SL3, подробно описанное в работе [5], но и к изменению природы активных центров. Что, в свою очередь, открывает путь создания нового катализатора с возможностью управления его каталитическими свойствами (активностью и селективностью).

Cu- и Zn-содержащие цеолиты (ZSM-5) являются интересными образцами, проявляющими активность в реакции разложения NO [6]. Кроме того, подобные вещества рассматриваются в качестве перспективной основы для создания матриц, содержащих металлоорганические соединения [7]. Соединения меди и цинка с анионами органических кислот являются одними из наиболее усваиваемых живыми организмами, обладают антибактериальными, противовирусными и противогрибковыми свойствами [8]. Часть из таких соединений являются достаточно дорогими продуктами (например, цитраты меди и цинка) ввиду сложности и энергозатратности способов их синтеза. Поэтому целью настоящей работы являлось изучение возможности синтеза Cu- и Zn-содержащих форм АМ-4 и SL3 и подготовка материала для дальнейших экспериментов по получению металлоорганических соединений и сравнения их свойств с известными Cu, Zn-содержащими цеолитами типа ZSM-5.

Методика эксперимента и объекты исследования

Реагенты. в качестве титансодержащего прекурсора для синтеза титаносиликата был использован продукт сернокислотной переработки сфенового концентрата — соль аммонийтитанилсульфата (СТА) длительного хранения, малопригодного для синтеза, например, аналога иванюкита, ввиду плохой растворимости. Остальные реактивы, необходимые для синтеза (NaOH и $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) и приготовления модельных растворов сорбции (гидраты ZnSO_4 , CuSO_4), являлись продукцией поставщиков «НеваРеактив» и Merck квалификации «ч» и «х. ч.».

Объекты исследования — синтетический аналог линтисита (АМ-4) и его декатионированная форма SL3, полученная при обработке АМ-4 0,5 М раствором соляной кислоты при постоянном перемешивании в течении 2 ч.

Методика синтеза АМ-4. Необходимое для экспериментов количество образца было получено по аналогичной методике, описанной в нашей работе [5], но с сокращением времени синтеза с 4 до 2 сут. Синтез проходил при ступенчатом температурном режиме (табл. 1) без перемешивания в бомбочке с фторопластовым вкладышем на 450 мл. Выход продукта составил 39,89 г.

Таблица 1

Температурный режим синтеза АМ-4 из СТА

Время выдержки, ч	15	4	15	4	0,2	0,5
T , °С	230	150	230	100	230	Охлаждение

Качество продукта контролировали рентгенофазовым анализом, а монофазность — электронным микроскопом Leo-1450 с энергодисперсионным микроанализатором Quantax (аналитики Я. А. Пахомовский, Е. А. Селиванова, ГИ ФИЦ КНЦ РАН) (рис. 1, 2).

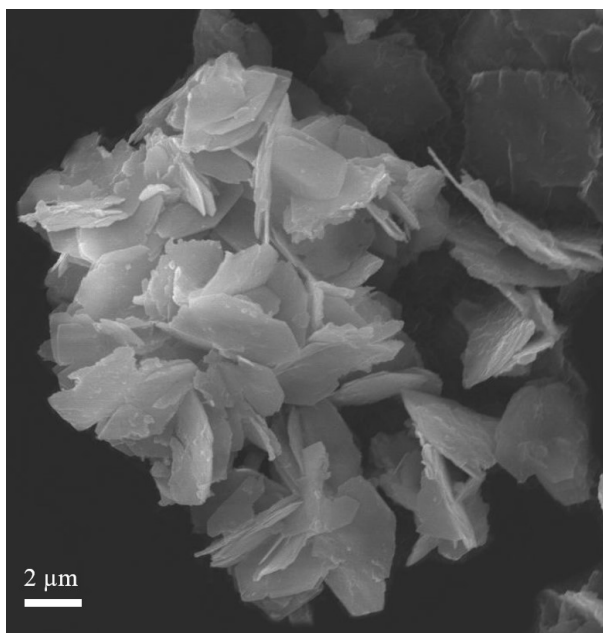


Рис. 1. Изображение во вторичных электронах розеток AM-4, полученного при трёхступенчатом гидротермальном синтезе из соли СТА

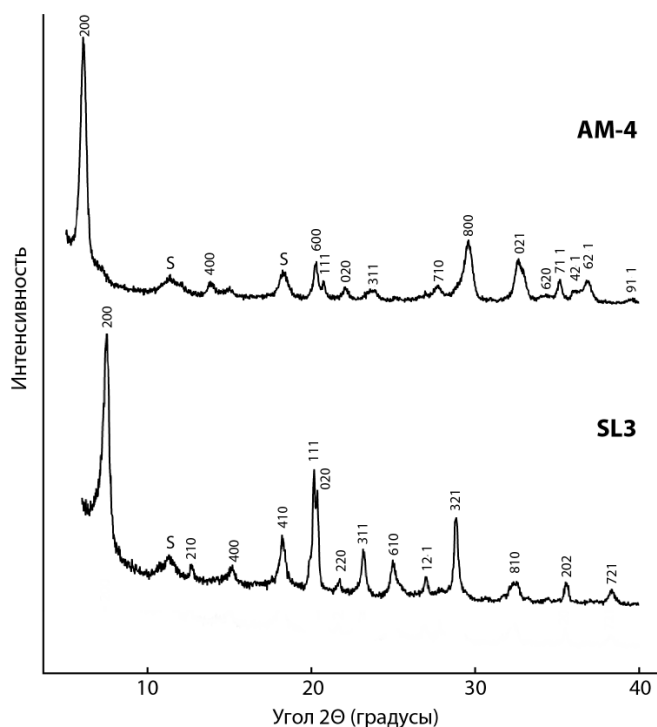


Рис. 2. Рентгенограммы порошков AM-4 и SL3

Для исследования сорбционных свойств синтетических титаносиликатов по отношению к катионам Cu^{2+} и Zn^{2+} порошки AM-4 и SL3 (навески по 0,02 г) обрабатывали 0,5, 0,01 и 0,001 М растворами ZnSO_4 , CuSO_4 объемом 25 мл по отдельности и смешанным 0,001 М раствором $\text{CuSO}_4 + \text{ZnSO}_4$. Отношение твердой и жидкой фаз (Т : Ж) составляло 1 : 1250. Все эксперименты проводились при комнатной температуре и постоянном перемешивании раствора на магнитной мешалке при скорости 250 об/мин. Время контакта фаз составляло 4 ч. После окончания эксперимента твердую

фазу отфильтровывали и промывали трехкратным объемом дистиллированной воды на бумажных фильтрах (синяя лента) при помощи вакуумной установки. Сушку промытой твердой фазы осуществляли при температуре 50–60 °С. Концентрацию катионов Cu^{2+} и Zn^{2+} в исходных растворах и фильтрах определяли атомно-абсорбционным спектрометрическим методом на приборе Shimadzu (аналитики О. В. Рыбалкина, А. А. Широкая, ИХТРЭМС ФИЦ КНЦ РАН).

Обсуждение результатов

Титановая соль СТА (в некоторых источниках АСОТ) — аммонийсульфат оксотитана $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. В ее состав (ТУ-95290-79) входят, мас. %: TiO_2 18,5–19,5, Fe_2O_3 0,03–0,05, а также примеси ниобия и редкоземельных элементов. Свежеосажденная титановая соль хорошо растворяется в воде с получением растворов, содержащих до 150 г/л TiO_2 . При её длительном хранении и старении происходит перекристаллизация с переходом моногидрата в безводную соль, что резко снижает растворимость и нередко препятствует образованию монофазного продукта гидротермального синтеза (например, в случае синтеза аналога иванюкита). В настоящей работе была использована соль, которая приблизительно на 50 % уже перешла в безводное состояние. В случае гидротермального синтеза АМ-4 на основе данного прекурсора аналог линтисита был получен без какого-либо дополнительного изменения методики его синтеза (рис. 2). Тем не менее данным видом анализа также зафиксировано наличие двух рефлексов, соответствующих фазе ситинакита, что указывает на незначительную примесь данного титаносиликата в фазе АМ-4. При анализе порошка АМ-4 на электронном микроскопе примесей не обнаружено. Сокращение времени синтеза с 4 до 2 сут приводит к образованию менее крупных частиц АМ-4.

По результатам анализа состава растворов до и после их контакта с твердой фазой было установлено, что АМ-4 способен извлекать из всех представленных растворов катионы меди и цинка. Максимальное извлечение катионов происходит из более разбавленных растворов их солей. Основные характеристики сорбционных свойств АМ-4 по отношению к описанным растворам приведены в табл. 2. Полученные результаты подтверждают возможность использования АМ-4 в качестве материала для насыщения его катионами меди и цинка. Однако процесс извлечения катионов происходит не равномерно. В случае эксперимента со смешанным раствором подтверждено, что АМ-4 более избирателен по отношению к катионам меди.

Таблица 2

Сорбционные свойства АМ-4 по отношению к катионам Cu^{2+} и Zn^{2+}

Исходный раствор	$C_{\text{исх.}}$ (элемента), г/л		$C_{\text{р}}$ (элемента), г/л		R , %	СОЕ, мг/г	Kd , мл/г
	Cu	Zn	Cu	Zn			
CuSO_4	0,65	–	0,4	–	38,5	312,5	$7,8 \cdot 10^2$
	0,065	–	0,0011	–	98,3	79,9	$7,2 \cdot 10^4$
ZnSO_4	–	0,83	–	0,75	9,6	100	$1,3 \cdot 10^2$
	–	0,083	–	0,009	88,9	92,3	$1,0 \cdot 10^4$
$\text{CuSO}_4 + \text{ZnSO}_4$	0,083	0,087	0,00074	0,067	99,1 (Cu)	102,8	$1,4 \cdot 10^5$ (Cu)
					22,9 (Zn)	25	$3,7 \cdot 10^2$ (Zn)

Титаносиликат SL3 по отношению к катионам Cu^{2+} и Zn^{2+} ни в одном из экспериментов сорбционные свойства не проявил. Что дополнительно подтверждает зависимость селективности извлечения катионов при помощи SL3 от размера пор его структуры и различия величин радиусов адсорбируемых ионов, их зарядов и оболочек из дипольных молекул воды.

Заключение

Результаты экспериментов подтвердили возможность обмена внекаркасных катионов натрия АМ-4 на катионы меди и цинка. Выявлена большая селективность АМ-4 по отношению к катионам меди из смешанного раствора ($\text{CuSO}_4 + \text{ZnSO}_4$), что требует дальнейшей доработки, корректировки условий сорбции для получения АМ-4 с равным содержанием Cu^{2+} и Zn^{2+} , а также анализа равномерности их распределения в титаносиликате, поскольку это является важным критерием для подготовки материала к предстоящим исследованиям в области гетерогенного катализа (совместно с Новосибирским государственным техническим университетом). Работа по получению Cu, Zn-органических соединений на основе титаносиликата АМ-4 продолжается.

Благодарности

Авторский коллектив выражает глубокую признательность своему научному руководителю А. И. Николаеву, В. Н. Яковенчуку, Л. Г. Герасимовой, В. Н. Коровину за бесценные консультации и общее руководство работой; М. Н. Тимофеевой (НГТУ, г. Новосибирск) за исследования каталитических свойств титаносиликатов AM-4 и SL3; Я. А. Пахомовскому, А. В. Базай, Е. А. Селивановой за помощь при проведении микрозондового и рентгенофазового анализов образцов.

Работа выполнена при финансовой поддержке НИОКТР АААА-А17-117020110035-5 и ПРАН 0226-2018-0002 ЦНМ ФИЦ КНЦ РАН.

Литература

1. Кубасов А. А. Цеолиты в катализе: сегодня и завтра // Соросовский образовательный журнал. 2000. Т. 6, № 6. Химия. С. 44–51.
2. Montalvo S., Huiliniir C., Borja R. Application of zeolites for biological treatment process of solid wastes and wastewaters — A review // Bioresource Technology. 2020. Vol. 301, April. P. 122808.
3. A layered titanosilicate AM-4 as a novel catalyst for the synthesis of 1-methoxy-2-propanole from propylene oxide and methanol / M. N. Timofeeva et al. // Applied Catalysis A: General. 2019. Vol. 587. P. 117240.
4. Timofeeva M. N., Kalashnikova G. O., Shefer K. I. Effect of the acid activation on a layered titanosilicate AM-4: The fine-tuning of structural and physicochemical properties // Applied Clay Science. 2020. Vol. 186. DOI: 10.1016/j.clay.2020.105445
5. Калашникова Г. О., Селиванова Е. А., Пахомовский Я. А. Получение новых функциональных материалов методом самосборки Ti–Si наноблоков $Ti_2Si_4O_{10}(OH)_4$ // Перспективные материалы. 2015. № 1. С. 64–72.
6. Серых А. И. Формирование, природа и физико-химические свойства катионных центров в каталитических системах на основе высококремнезёмных цеолитов: дис. ... д-ра хим. наук. М., 2014. 347 с.
7. Civalleri B., Maurin G., Speybroeck V. V. Frontiers in Modeling Metal-Organic Frameworks // Adv. Theory Simul. 2019. Vol. 2. P. 1900196.
8. Смирнова О. Л., Дейнеко К. И. Технологии химического и электрохимического синтеза препаратов цитрата меди // Современные электрохимические технологии и оборудование: мат-лы докл. междунар. науч.-технич. конф. Мн., 2017. С. 325–329.

Сведения об авторах

Рамзайцева Влада Вадимовна

бакалавр, четвертый курс, Апатитский филиал Мурманского государственного технического университета, г. Апатиты, Россия, rrvzayka@mail.ru

Калашникова Галина Олеговна

кандидат технических наук, научный сотрудник, Центр наноматериаловедения ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия, g.kalashnikova@ksc.ru

Самбуров Глеб Олегович

аспирант, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты; младший научный сотрудник, Лаборатория природоподобных технологий и техносферной безопасности Арктики ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия, samgleb@yandex.ru

Ramzaytseva Vlada Vadimovna

Bachelor's Degree, Fourth-year Student, Apatity Branch of Murmansk State Technical University, Apatity, Russia, rrvzayka@mail.ru

Kalashnikova Galina Olegovna

PhD (Engineering), Researcher, Nanomaterials Research Centre of FRC KSC RAS, Apatity, Russia, g.kalashnikova@ksc.ru

Samburov Gleb Olegovich

PhD Student, Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity; Junior Researcher, Laboratory of Nature-Inspired Technologies and Environmental Safety of the Arctic of FRC KSC RAS, Apatity, Russia, samgleb@yandex.ru

СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТНЫХ АМОРФНО-КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ КРУЧЕНИЕМ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ

**Е. А. Свиридова¹, В. В. Бурховецкий¹, Т. В. Цветков¹, В. И. Парфений^{1,2}, В. М. Ткаченко¹,
С. В. Васильев^{1,2}, В. И. Ткач¹**

¹Государственное учреждение «Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина», Донецк, Украина

²Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры», Макеевка, Украина

Аннотация

Приведены результаты структурных исследований и измерения твердости двух- и трехслойных образцов, полученных консолидацией методом кручения под высоким давлением быстроохлажденных лент сплавов на основе Al с аморфной и кристаллической структурами. Установлено, что деформация аморфных лент приводит к формированию нанокомпозитных структур, а кристаллических — к измельчению зеренной структуры и увеличению уровня микронапряжений. Установлено, что твердость консолидированных образцов возрастает с увеличением степени деформации и достигает 4,7 ГПа.

Ключевые слова:

быстроохлажденные ленты, аморфная и кристаллическая структуры, кручение под высоким давлением, консолидация, нанофазный композит, микротвердость.

STRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF COMPOSITE AMORPHOUS-CRYSTALLINE AI-BASED MATERIALS SYNTHESIZED BY HIGH PRESSURE TORSION

**K. A. Svyrydova¹, V. V. Burkovetskiy¹, T. V. Tsvetkov¹, V. I. Parfeniy^{1,2}, V. M. Tkachenko¹,
S. V. Vasiliev^{1,2}, V. I. Tkatch¹**

¹Galkin Donetsk Institute for Physics & Engineering, Donetsk, Ukraine

²Donbas National Academy of Engineering and Architecture, Makeyevka, Ukraine

Abstract

The results of the structural studies and hardness measurements of bi- and three-layer samples obtained by high pressure torsion of melt-spun ribbons of Al-based alloys with amorphous and crystalline structures have been presented. It has been established that straining of amorphous ribbons results in formation of nanocomposite structure while that refinement of crystalline structure and increase of microstrains takes place in crystalline ribbon. It has been found that the hardness of the consolidated samples increases with the increase of the deformation level up to 4,7 GPa.

Keywords:

rapidly quenched ribbons, amorphous and crystalline structures, high pressure torsion, consolidation, nanophase composite, microhardness.

Создание металлических сплавов с высокими уровнями физических свойств относится к одному из приоритетных направлений исследований современной физики твердого тела и физического материаловедения. Важную роль в этих исследованиях занимают разработки процессов, позволяющих значительно изменять структурное состояние сплавов и, следовательно, их физические свойства, например, интенсивная пластическая деформация (ИПД). Первоначально методы ИПД, рассмотренные в [1, 2], разрабатывались для модификации структуры кристаллических сплавов и обусловленного этими изменениями повышения уровня механических свойств. Однако последующие исследования показали, что методы ИПД могут быть использованы для консолидации дисперсных (порошковых) материалов [3], что представляет особый интерес для решения проблемы получения объемных изделий из дисперсных материалов с метастабильными структурами.

Еще одной группой методов воздействия на структуру и свойства сплавов являются различные методы закалки (в том числе из расплава), позволяющие получить широкий спектр неравновесных состояний, включая аморфное [4]. Экспериментально установлено, что аморфные металлические сплавы обладают уникальными комплексами физических свойств, практическая реализация которых обусловила создание промышленной базы для производства металлических стекол [5]. Более того, было установлено, что частичная кристаллизация некоторых стекол приводит к дополнительному повышению уровня их магнитных и прочностных свойств [6, 7].

Таким образом, представляется перспективной идея использовать методы ИПД для консолидации дисперсных материалов с неравновесными структурами. Исследования показали, что использование методов ИПД (равноканальной угловой экструзии, винтовой экструзии, кручения под высоким давлением, многократной прокатки или ковки) позволяет сохранить в объемных образцах неравновесные структуры, поскольку консолидация в условиях интенсивной деформации происходит при более низких (вплоть до комнатной) температурах [8–13]. В этих экспериментах консолидации подвергались порошковые [9–11] и ленточные [8, 12, 13] материалы на основе Al [8–10, 12], Fe [11] и Ni [13] с аморфной структурой, полученные распылением расплава и закалкой на вращающемся закалочном валке.

Анализ литературных данных показывает, что использование методов ИПД для консолидации аморфных металлических сплавов позволяет получить объемные образцы с повышенным (по сравнению с аморфным состоянием) уровнем прочностных свойств, что обусловлено формированием в аморфной матрице наномасштабных кристаллов в процессе деформации. Однако формирование аморфно-нанокристаллических композитных структур, как правило, сопровождается резким снижением пластичности [14]. Для решения этой проблемы авторы работы [15] предприняли попытку методом ковки консолидировать смесь порошков аморфного ($\text{Al}_{84}\text{Ni}_{10}\text{Ce}_6$) и кристаллического ($\text{Al}_{94}\text{Fe}_4\text{Mo}_{0,6}\text{V}_{1,1}\text{Zr}_{0,3}$) сплавов и установили, что добавки кристаллической фазы приводят к появлению пластической деформации консолидированных образцов.

Целью настоящей работы являлось изучение условий консолидации методом кручения под высоким давлением (КВД) [16] ленточных образцов закаленных из жидкого состояния сплавов на основе Al с аморфной ($\text{Al}_{86}\text{Ni}_9\text{Gd}_5$) и кристаллической ($\text{Al}_{95,1}\text{Cr}_{2,5}\text{Mo}_{1,4}\text{Ti}_{0,4}\text{Zr}_{0,3}\text{V}_{0,3}$) структурами, а также анализ структуры и свойств консолидированных образцов. Состав металлического стекла, обозначаемого далее как AlNiGd, близок к составу $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$, кристаллизация и деформация которого изучалась в работах [17, 18], а кристаллический сплав, обозначенный как AlCrMoTiZrV, является основой для разработки жаропрочных сплавов, склонных к дисперсионному твердению после закалки из жидкого состояния [19]. Эти составы близки к составам аморфной $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$ -ленты и кристаллических чешуек $\text{Al}_{95,3}\text{Cr}_{2,7}\text{Zr}_{0,7}\text{Mo}_{1,3}$, консолидация которых изучалась в [20], где были установлены минимальные степени истинной деформации, необходимые для консолидации аморфных и кристаллических слоев.

Консолидация быстроохлажденных лент осуществлялась неограниченным методом кручения [4] между двумя наковальнями диаметром 5 мм под приложенными давлениями 2 и 4 ГПа. Деформации (от 1 до 6 полных оборотов) подвергались пакеты, составленные из кусочка ленты с кристаллической структурой толщиной 45 ± 5 мкм, помещенного между двумя кусочками аморфной ленты толщиной 66 ± 5 мкм. Для сравнительного анализа структурных изменений, обусловленных деформацией аморфной и кристаллической фаз, были получены двухслойные образцы, консолидированные из лент AlNiGd и AlCrMoTiZrV. Деформационное воздействие характеризовалось величиной истинной логарифмической деформации [21] $\epsilon_{\text{true}} = \ln(2\pi Nr / h)$, где N — число полных оборотов, а r и h — расстояние от центра и диска и его конечная толщина соответственно.

Атомная структура образцов изучалась методами рентгеновской дифракции в CoK_α -излучении на стандартном дифрактометре ДРОН-3М. Структура нанофазных композитов характеризовалась величинами среднего размера нанокристаллов L и доли превращенного объема X . Их значения рассчитывались из формулы Селякова — Шерера $L = \lambda / V \cos(\theta)$ [22], где λ — длина волны рентгеновского излучения, V и θ — ширина и угловое положение дифракционного максимума (111)-Al соответственно, и соотношения $X = A_c / (A_c + A_a)$ [23], где A_c и A_a — площади от рассеяния кристаллической и аморфной фаз соответственно. Влияние деформации на кристаллическую структуру характеризовалась средними размерами когерентно рассеивающих областей $\langle D \rangle$ и микронапряжений $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$, значения которых оценивались по методу аппроксимации [22].

Микроструктурные исследования проводились с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-6490LV с применением энергодисперсионного рентгеновского спектрометра INCA Penta FETx3. Концентрационные изменения элементов, входящих в состав композитов, проявлялись по изменению контраста на изображениях в обратно рассеянных электронах и оценивались количественно по данным микрорентгеноспектрального анализа.

Микротвердость H_c измерялась с использованием микротвердомера ПМТ-3 под нагрузкой 0,49 Н. Измерения на относительно плоских участках поверхностей консолидированных дисков проводили

в трех позициях — в центральной зоне, на расстоянии, равном половине радиуса, и вблизи краев. Результаты измерений, проведенных на трех дисках, усреднялись.

Исследования поверхностей разрушения и поперечных сечений показали, что только четырехоборотное кручение приводит к формированию четко выраженной границы между аморфными и кристаллической лентами без несплошностей в центральной части диска (рис. 1). Из рис. 1 также видно, что диски, сформированные в условиях неограниченного режима процесса КВД, имеют форму выпуклых линз, что согласуется с результатами, приведенными в [3, 11]. При этом кристаллический материал (более темный) в центральной части диска оказывается инкапсулированным внутри аморфной оболочки. Возможной причиной выпуклой формы центральной части диска может быть вклад упругой деформации [3]. При увеличении приложенного давления толщина диска становится более однородной (рис. 1, б), что свидетельствует о снижении вклада упругой деформации.

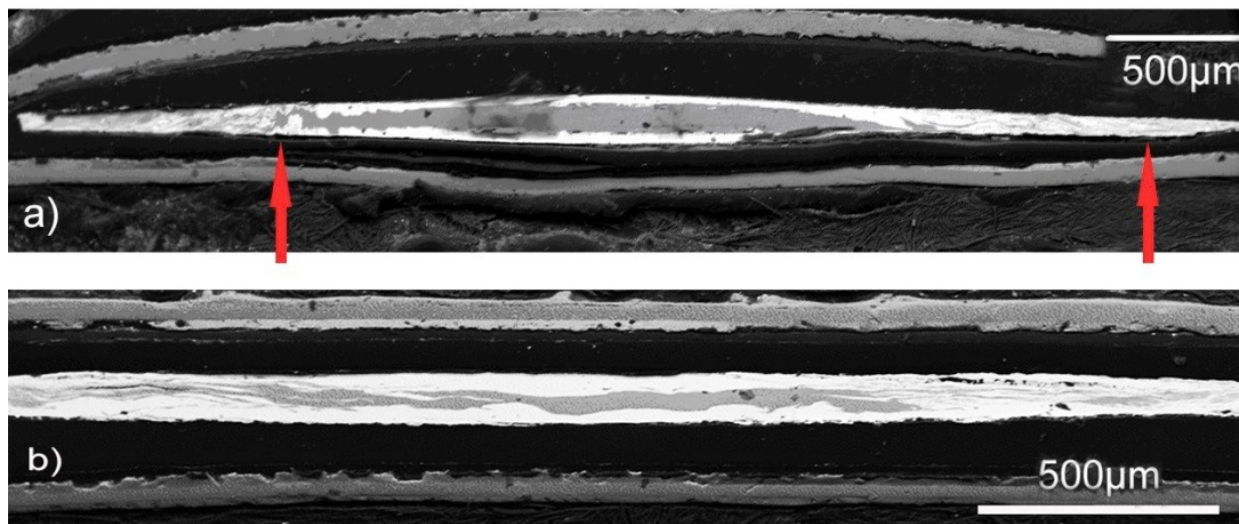


Рис. 1. Микроструктура поперечного сечения трехслойных дисков из аморфной и кристаллической лент, подвергнутых деформации в четыре оборота под давлением 2 (а) и 4 (б) ГПа

Анализ микроструктуры консолидированных дисков показывает, что под давлением 2 ГПа в центральной части диска наиболее сильно деформируются наружные слои с аморфной структурой, несмотря на то что их твердость (2,6 ГПа) была существенно выше твердости внутреннего кристаллического слоя (1,5 ГПа). Эффект резкого снижения толщины наружных аморфных слоев практически отсутствует в дисках, консолидированных под давлением 4 ГПа (рис. 1, б), что свидетельствует о влиянии сжимающего давления на картину деформационного течения материалов. Различная природа легирующих элементов, входящих в состав аморфной и кристаллической лент, позволили визуализировать явление перемешивания слоев. Как видно из рис. 1, а, перемешивание слоев начинается на некотором расстоянии от центра (как схематично показано стрелкой слева), по мере удаления становится более интенсивным и, как показали исследования при больших увеличениях, начиная с некоторого расстояния (стрелка справа) материал становится однородным на микронном уровне и имеет средний состав $Al_{90}Ni_{5,6}Gd_{2,2}Cr_{1,05}Mo_{0,61}Ti_{0,16}Zr_{0,19}V_{0,19}$. Приближенные оценки истинной логарифмической деформации, соответствующей началу ϵ_b и окончанию ϵ_e процесса смешивания, показанного на рис. 1, а, дали значения 5,71 и 6,73 соответственно.

Рентгенографические исследования трехслойных дисков, полученных при различных условиях деформации, показали, что они имеют нанокompозитные структуры, состоящие из нанокристаллов Al и остаточной аморфной матрицы (рис. 2, 1–4). Структура композитных дисков была аналогична структуре двухслойных дисков, консолидированных из аморфных лент (картина 5 на рис. 2). Для анализа вклада кристаллической ленты в структуру трехслойных композитов было исследовано влияние деформации на параметры тонкой структуры лент сплава AlCrMoTiZrV. Как видно из дифракционных картин (рис. 3), структура ленты и диска состоит преимущественно из кристаллов твердого раствора на основе Al и небольшого количества, вероятнее всего, алюминидов переходных металлов. Деформация двухслойного пакета кристаллических лент приводит к увеличению ширины

линий твердого раствора, что более четко проявляется на большеугловых рефлексах (вставка, рис. 3), и снижению относительной интенсивности линий интерметаллидов. Анализ показал, что постоянная решетки твердого раствора в дисках (0,4041 нм) несколько ниже, чем в быстроохлажденной ленте (0,4050 нм). Поскольку размеры атомов большинства переходных металлов, входящих в состав сплава AlCrMoTiZrV, меньше атомов Al, результаты, приведенные на рис. 3, свидетельствуют, что деформация приводит к увеличению насыщенности твердого раствора, что наблюдалось в [24] для сплава Al_{99,55}Zr_{0,45}.

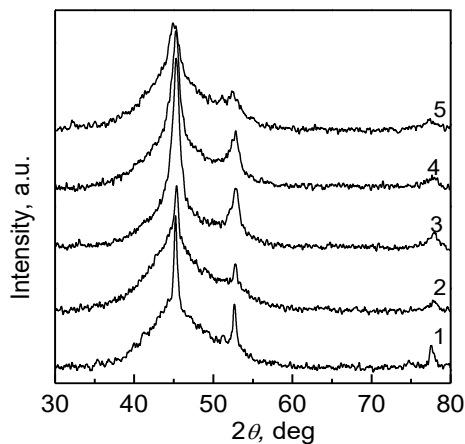


Рис. 2. Дифрактограммы трехслойных композитных (1–4) и двухслойных аморфных (5) дисков, полученных по различным режимам деформации: 1 — 2 ГПа, 1 об.; 2 — 4 ГПа, 1 об.; 3 — 2 ГПа, 4 об.; 4 — 4 ГПа, 4 об.; 5 — 4 ГПа, 4 об.

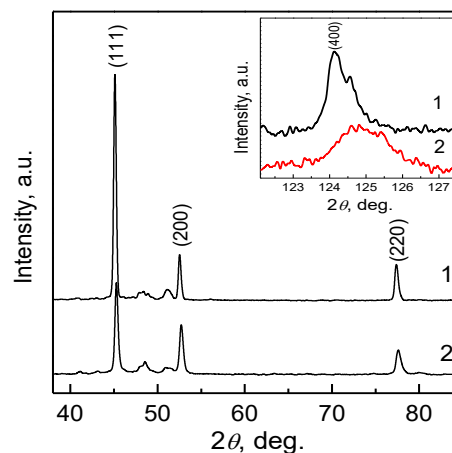


Рис. 3. Дифрактограммы (1) быстроохлажденной ленты сплава Al_{95,1}Cr_{2,5}Mo_{1,4}Ti_{0,4}Zr_{0,3}V_{0,3} и двухслойного диска (2), полученного консолидацией лент под давлением 2 ГПа за один оборот

Повышенная ширина линий твердого раствора в деформированных образцах свидетельствует об увеличении степени дефектности структуры, которая характеризовалась размерами когерентно рассеивающих доменов (ОКР) и уровнем микронапряжений. Анализ дифракционных картин, приведенных на рис. 3, показал, что деформация приводит к уменьшению размеров ОКР от 66 ± 5 до 50 ± 2 нм и к трехкратному увеличению микронапряжений (от $(1,2 \pm 0,1) \times 10^{-3}$ до $(3,7 \pm 0,1) \times 10^{-3}$). Отметим, что оцененный в настоящей работе уровень микронапряжений деформированных кристаллов Al несколько ниже, чем в образцах Cu, консолидированных из стружки $(1,62-1,79) \times 10^{-3}$ [25]. Из сопоставления приведенных выше значений 66 и 50 нм соответственно с приведенными в [24] оценками 100–300 нм для консолидированных чешуек низколегированного сплава Al_{99,55}Zr_{0,45} можно предположить, что полученные в настоящей работе величины $\langle D \rangle$, вероятнее всего, характеризуют размеры зерен в ленте и диске сплава Al_{95,1}Cr_{2,5}Mo_{1,4}Ti_{0,4}Zr_{0,3}V_{0,3}.

Рентгенографические исследования, представленные на рис. 2, показывают, что все композитные диски имеют нанокompозитную структуру, аналогичную структуре деформированных образцов с аморфной структурой. Анализ дифракционных картин показал, что с увеличением степени деформации размеры нанокристаллов L снижаются, а доля кристаллической фазы X , напротив, имеет тенденцию к возрастанию (рис. 4). При этом наиболее мелкие нанокристаллы Al (8 нм) и наименьшая доля кристаллической фазы (0,21) наблюдаются в двухслойных деформированных дисках, что практически совпадает с параметрами нанокompозитной структуры, сформированной в металлическом стекле Al₈₇Ni₈Gd₅ в процессе КВД [18]. Более высокие значения L и X в дисках с композитной структурой обусловлены присутствием в них кристаллической ленты, доля которой на поверхности дисков возрастает при увеличении степени деформации (рис. 1). Средние размеры нанокристаллов Al, как и их доля в дисках, деформированных под более высоким давлением, несколько ниже (рис. 4), что может быть обусловлено либо пониженной скоростью диффузионных процессов формирования нанокompозитной структуры, либо измененным характером течения материалов.

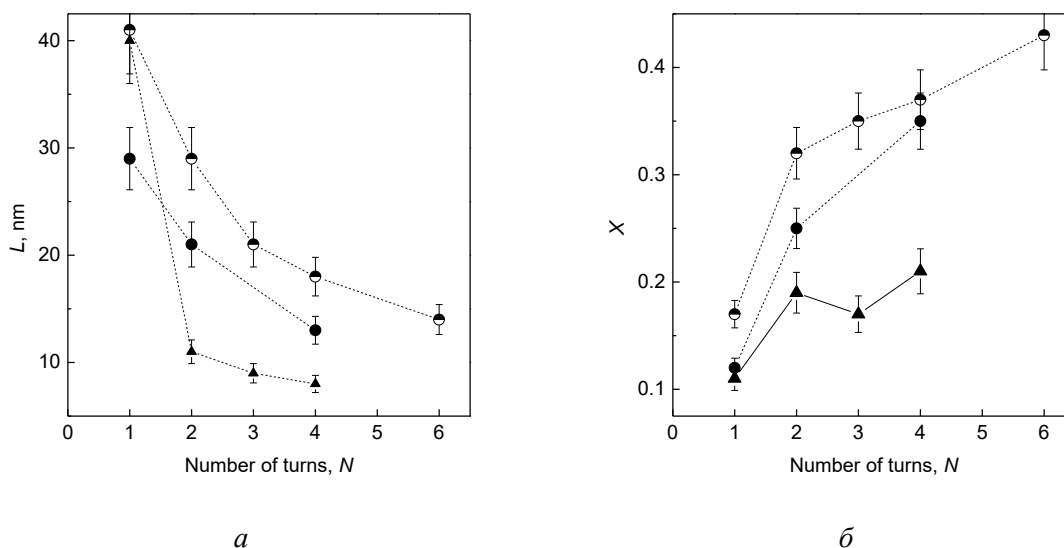


Рис. 4. Влияние деформации на средние размеры нанокристаллов Al (а) и долю кристаллической фазы (б) в трехслойных дисках с композитной структурой под давлением 2 (■) и 4 (●) ГПа и в двухслойных дисках из аморфной ленты, консолидированных под давлением 2 ГПа (▲)

Как известно, сплавы на основе Al представляют наибольший практический интерес как конструкционные материалы, основными характеристиками которых являются механические свойства. С учетом геометрических параметров консолидированных образцов их механические свойства характеризовались средними значениями микротвердости. Как видно из результатов измерений, суммированных в таблице, нанокристаллизация аморфной фазы приводит к существенному увеличению твердости (от 2,6 до 4,1 ГПа). Наиболее высокое значение твердости (4,7 ГПа) было получено в диске с композитной структурой, консолидированном под давлением 2 ГПа. Результаты для нанокompозитных структур, приведенные в таблице, находятся в близком количественном согласии с результатами для сплава $Al_{87}Ni_8Gd_5$ в работе [18], авторы которой связывают увеличение твердости с увеличением доли нанокристаллической фазы. Твердость образцов с кристаллической структурой заметно ниже, а ее возрастание в деформированных образцах обусловлено измельчением зеренной структуры и ростом микронапряжений.

Микротвердость образцов лент алюминиевых сплавов с аморфной и кристаллической структурами и дисков, консолидированных КВД

Состояние / Материал	Микротвердость, ГПа		
	аморфный	кристаллический	композитный
Исходное	$2,6 \pm 0,2$	$1,5 \pm 0,1$	–
Деформация КВД 4 об. / 2 ГПа	$4,1 \pm 0,4$	$1,8 \pm 0,2$	$4,7 \pm 0,5$
Деформация КВД 4 об. / 4 ГПа	$4,1 \pm 0,3$	$2,1 \pm 0,2$	$4,1 \pm 0,4$

Обобщая полученные результаты, отметим, что метод неограниченного кручения под высоким давлением позволил получить консолидированные трехслойные диски диаметром 5 мм, состоящие из кристаллической быстроохлажденной ленты $Al_{95,1}Cr_{2,5}Mo_{1,4}Ti_{0,4}Zr_{0,3}V_{0,3}$, помещенной между двумя аморфными лентами сплава $Al_{86}Ni_9Gd_5$, а также двухслойные диски, состоящие из аморфной и кристаллической лент. Установлено, что трехслойные диски и диски, консолидированные из аморфных лент, имеют нанокompозитную структуру, состоящую из нанокристаллов Al, диспергированных в аморфной матрице. Показано, что твердость дисков с нанокompозитной структурой примерно в 1,6–1,8 раз выше твердости аморфных лент. Твердость дисков, консолидированных из кристаллических лент, возрастает в 1,4 раза, что обусловлено уменьшением размеров зерен и ростом микронапряжений. Полученные в работе результаты свидетельствуют о перспективности использования метода КВД для получения объемных высокопрочных материалов на основе Al с аморфно-нанокристаллическими структурами.

Литература

1. Valiev R. Z., Islamgaliev R. K., Alexandrov I. V. Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation // *Progr. Mater. Sci.* 2000. Vol. 45. P. 103–189.
2. Estrin Y., Vinogradov A. Extreme grain refinement by severe plastic deformation: A wealth of challenging science // *Acta Mater.* 2013. Vol. 61. P. 782–817.
3. Consolidation of nanometer sized powders using severe plastic torsional straining / I. V. Alexandrov et al. // *Nanostruct. Mater.* 1998. Vol. 10. P. 45–54.
4. Маслов В. В., Падерно Д. Ю. Получение аморфных металлических сплавов // *Аморфные металлические сплавы*; под ред. В. В. Немошкаленко. Киев: Наукова думка, 1987. С. 52–86.
5. Hasegawa R. Advances in amorphous and nanocrystalline materials // *J. Magn. Magn. Mater.* 2012. Vol. 324. P. 3555–3557.
6. Глезер А. М., Пермякова И. Е. Нанокристаллы, закаленные из расплава. М.: Физматлит, 2012. 360 с.
7. Inoue A. Amorphous, nanoquasicrystalline and nanocrystalline alloys in Al-based systems // *Progr. Mater. Sci.* 1998. Vol. 43. P. 365–520.
8. Nanostructured $Al_{86}Gd_6Ni_6Co_2$ bulk alloy produced by twist extrusion of amorphous melt-spun ribbons / A. P. Shpak et al. // *Mater. Sci. Eng. A.* 2006. Vol. 425. P. 172–177.
9. Nanostructured bulk $Al_{90}Fe_5Nd_5$ prepared by cold consolidation of gas atomized powder using severe plastic deformation / A. R. Yavari et al. // *Scripta Mater.* 2002. Vol. 46. P. 711–716.
10. Deformation-induced crystallization in amorphous $Al_{85}Ni_{10}La_5$ alloy / J. Vierke et al. // *J. Alloys Compds.* 2010. Vol. 493. P. 683–691.
11. Cold-consolidation of ball-milled Fe-based amorphous ribbons by high pressure torsion / J. Sort et al. // *Scr. Mater.* 2004. Vol. 50. P. 1221–1225.
12. Stability of medium range order in Al-based metallic glass compacted by severe plastic deformation / Z. Kovacs et al. // *J. Alloys Compds.* 2013. Vol. 561. P. 5–9.
13. Корзникова Г. Ф., Корзникова Е. А. Получение монолитных образцов из быстрозакаленных сплавов на основе Ni путем компактирования на наковальнях Бриджмена // *Письма о материалах.* 2012. Т. 2. С. 25–28.
14. Влияние химического состава аморфных сплавов на основе Al на термически индуцированное охрупчивание / Е. А. Свиридова и др. // *ФТТ.* 2014. Т. 56, № 7. С. 1304–1311.
15. Microstructure and compressive behavior of Al-base amorphous/nanocrystalline alloys fabricated by powder forging / S.-J. Noh et al. // *Mater. Sci. Eng. A.* 2007. Vol. 449–451. P. 799–803.
16. Zhilyaev A. P., Langdon T. G. Using high-pressure torsion for metal processing: Fundamental and applications // *Progr. Mater. Sci.* 2008. Vol. 53. P. 893–979.
17. Термическая устойчивость, кинетика и механизмы распада нанокомпозитных структур в сплавах на основе Al / С. Г. Рассолов и др. // *Металлофиз. новейшие технол.* 2015. Т. 37, № 8. С. 1089–1111.
18. Effect of treatment conditions on parameters of nanocrystalline structure in Al-based alloys / G. Abrosimova et al. // *Mater. Lett.* 2016. Vol. 183. P. 131–134.
19. Добаткин В. И., Елагин В. И., Федоров В. М. Быстрозакристаллизованные алюминиевые сплавы. М.: ВИЛС, 1995. 341 с.
20. Консолидация методом кручения под высоким давлением ленточных образцов алюминиевых сплавов с аморфной и кристаллической структурами / А. И. Лимановский и др. // *Физ. техн. выс. давл.* 2019. Т. 29, № 2. С. 5–13.
21. Microhardness and microstructural evolution in pure nickel by high-pressure torsion / A. P. Zhilyaev et al. // *Scr. Mater.* 2001. Vol. 44. P. 2753–2758.
22. Горелик С. С., Скаков Ю. А., Расторгуев Л. Н. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. М.: МИСИС, 2002. 360 с.
23. Wesseling P., Ko B. C., Lewandowski J. J. Quantitative evaluation of α -Al nano-particles in amorphous $Al_{87}Ni_7Gd_6$ — comparison of XRD, DSC, and TEM // *Scr. Mater.* 2003. Vol. 48. P. 1537–1541.
24. Formation of nanostructure in rapidly solidified Al-Zr alloy by severe plastic deformation / I. G. Brodova et al. // *Scr. Mater.* 2001. Vol. 44. P. 1761–1764.
25. Using high-pressure torsion for the cold-consolidation of copper chips produced by machining / A. P. Zhilyaev et al. // *Mater. Sci. Eng. A.* 2008. Vol. 486. P. 123–126.

Сведения об авторах

Свиридова Екатерина Антоновна

Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина, г. Донецк, Украина, kasv@i.ua

Бурховецкий Валерий Викторович

Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина, г. Донецк, Украина, val-bur@ukr.net

Цветков Тимур Валентинович

Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина, г. Донецк, Украина, tamerlan1925@mail.ru

Парфений Валерия Игоревна

Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина, г. Донецк, Украина; Донбасская национальная академия строительства и архитектуры, Макеевка, Украина, valerija.parfenii@gmail.com

Ткаченко Виктор Михайлович

кандидат физико-математических наук, Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина, г. Донецк, Украина, vfti@mail.ua

Васильев Сергей Владимирович

кандидат физико-математических наук, Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина, г. Донецк, Украина, vasils75@gmail.com

Ткач Виктор Иванович

доктор физико-математических наук, Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина, г. Донецк, Украина, vit@dfti.donbass.com

Svyrydova Kateryna Antonovna

Galkin Donetsk Institute for Physics & Engineering, Donetsk, Ukraine, kasv@i.ua

Burkovetskii Valerii Victrovich

Galkin Donetsk Institute for Physics & Engineering, Donetsk, Ukraine, val-bur@ukr.net

Tsvetkov Timur Valentinovich

Galkin Donetsk Institute for Physics & Engineering, Donetsk, Ukraine, tamerlan1925@mail.ru

Parfenii Valeria Igorevna

Galkin Donetsk Institute for Physics & Engineering, Donetsk, Ukraine; Donbas National Academy of Engineering and Architecture, Makeyevka, Ukraine, valeria.parfenii@gmail.com

Tkachenko Viktor Mikhailovich

PhD (Physics & Mathematics), Galkin Donetsk Institute for Physics & Engineering, Donetsk, Ukraine, vfti@mail.ua

Vasilev Sergey Vladimirovich

PhD (Physics & Mathematics), Galkin Donetsk Institute for Physics & Engineering, Donetsk, Ukraine, vasils75@gmail.com

Tkatch Victor Ivanovich

Dr. Sc. (Physics & Mathematics), Galkin Donetsk Institute for Physics & Engineering, Donetsk, Ukraine, vit@dfti.donbass.com

DOI: 10.37614/2307-5252.2020.3.4.035

УДК 538.9, 538.91

СТРУКТУРА НИТРИДА КРЕМНИЯ, ПОЛУЧЕННОГО ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИМ СИНТЕЗОМ

О. В. Сидорова¹, А. С. Никитин¹, А. В. Кадетова², Л. А. Алешина¹

¹*Петрозаводский государственный университет, Петрозаводск, Россия*

²*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ «Кольский научный центр РАН», Апатиты, Россия*

Аннотация

Представлены результаты рентгенографических исследований ближнего порядка в наноразмерных порошках нитрида кремния, полученных плазмохимическим синтезом. Показано, что, вероятнее всего, структура нанопорошкового нитрида кремния характеризуется моделью неупорядоченной сетки из тетраэдров SiN₄.

Ключевые слова:

наноразмерный нитрид кремния, ближний порядок, тетраэдрическая координация.

STRUCTURE OF SILICON NITRIDE OBTAINED BY PLASMA-CHEMICAL SYNTHESIS

O. V. Sidorova¹, A. S. Nikitin¹, A.V. Kadetova², L. A. Aleshina¹

¹Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia

²Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC "Kola Science Centre RAS", Apatity, Russia

Abstract

X-ray diffraction results of short-range order in nanoscale powders of silicon nitride obtained by plasma-chemical synthesis are presented. It is shown that the most probable structure of nanopowder silicon nitride can be characterized by a model of a disordered network of SiN₄ tetrahedra.

Keywords:

nanoscale silicon nitride, short-range order, tetrahedral coordination.

Интерес к структурным исследованиям нанопорошкового нитрида кремния обусловлен тем, что он широко используется в промышленном производстве благодаря своим превосходным химическим, механическим и термическим свойствам, которые включают высокую прочность в широком диапазоне температур, высокие значения твердости, удовлетворительные свойства ползучести и хорошую стойкость к окислению и термическому воздействию. Использование порошков нитрида кремния, полученных плазмохимическим синтезом, дает возможность получить керамики для производства режущего инструмента с наиболее высоким уровнем механических свойств.

Целью данной работы является изучение структурного состояния нанопорошка нитрида кремния методами рентгенографии и компьютерного моделирования рентгенограмм.

Нанопорошок нитрида кремния был получен методом плазмохимического синтеза тетрахлорида кремния (SiCl₄) с аммиаком (NH₃) с последующим отжигом при температуре 1100 °С с целью удаления кристаллической фазы хлорида аммония NH₄Cl. Образцы для исследований были представлены Институтом теплофизики им. С. С. Кутателадзе Сибирского отделения РАН.

Образцы прессовались в таблетки диаметром 1 см, толщина которых позволяла выполнять рентгенографирование в двух геометриях: на отражение и на прохождение.

Рентгенограммы регистрировались на излучении MoK_α в диапазоне углов рассеяния от 2 до 145 °, что соответствовало области обратного пространства от 0,3 до 16,85 Å⁻¹.

После введения всех необходимых поправок (собственный фон регистрирующей схемы, рассеяние воздухом, поглощение и поляризация) кривые распределения интенсивности нормировались по площади, коэффициент нормировки рассчитывался методом Уоррена [1, 2].

Было установлено, что нормированные значения интенсивности рассеяния не зависят от геометрии исследований, т. е. исследуемые образцы изотропны. Затем из полученных данных рассчитывалась S-взвешенная интерференционная функция рассеяния H(S), из которой, в свою очередь, рассчитывалась кривая распределения парных функций D(r), характеризующая распределение электронной плотности материала. Соответствующие кривые представлены на рис. 1.

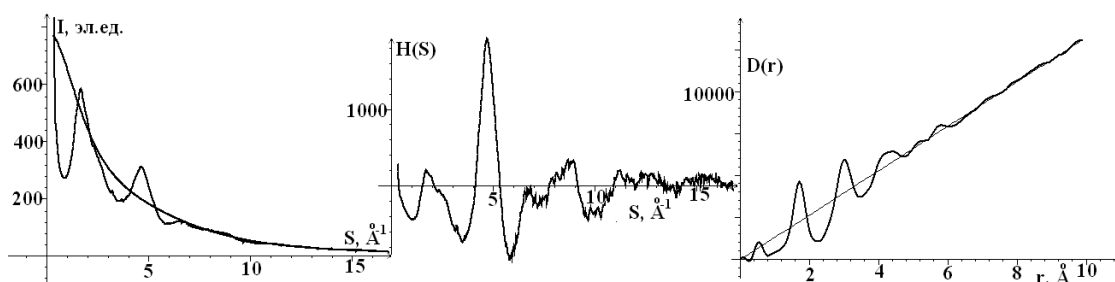


Рис. 1. Кривые распределения интенсивности рассеяния $I(S)$, S -взвешенной интерференционной функции $H(S)$ и парных функций $D(r)$. Излучение MoK_α. $S = 4\pi \frac{\sin\theta}{\lambda}$

Представляя $D(r)$ в виде суммы эффективных парных функций: $D(r) = \sum_i \sum_j \frac{N_{ij}}{r_{ij}} P'_{ij}(r)$, координационные числа N_{ij} рассчитывали методом наименьших квадратов (МНК) с использованием SVD-разложения, что позволило получить результаты для координационных сфер, радиусы которых различаются незначительно. Эффективная функция $P'_{ij}(r)$ является сверткой функции $P_{ij}(r)$,

характеризующей распределение электронной плотности одной отдельно взятой пары атомов i и j и рассчитываемой из значений их функций атомного рассеяния (f_i, f_j), с функцией распределения расстояний $G_{ij}(r)$: $P'_{ij}(r) = P_{ij}(r) \cdot G_{ij}(r)$.

В качестве $G_{ij}(r-r_{ij})$ выбрана функция Гаусса, лучше всего совпадающая по форме с максимумами кривой $D(r)$. Эффективная парная функция имеет вид: $P'_{ij}(r) = \int_0^{S_m} f_i f_j \sin(Sr_{ij}) \exp(-\alpha^2 - \frac{\sigma_{ij}^2}{2}) S^2 g^{-2}(S) \sin(Sr) dS$.

На первом этапе радиусы координационных сфер задавались на основе расчетов, выполненных для двух основных кристаллических модификаций нитрида кремния (α и β), которые синтезируются при нормальном давлении [3]. Характеристики структуры обеих фаз приведены в табл. 1.

Таблица 1

Характеристики структуры полиморфных модификаций нитрида кремния

Фаза	α [3]	β [3]	γ [5–7]	$\omega\Pi$ [5, 8]	t [5]	m [5]	o [5]
Сингония	гексагональная		кубическая		тетрагональная	моноклинная	ромбическая
Коорд. мн.	T	T	T, O	T	T	T	O
К. ч.	4	4	4, 6	4	4	4	6
Пр. гр.	$P3_1c$	$P6_3/m$	$Fd\bar{3}m$	$I\bar{4}3d$	$I\bar{4}2m$	Cm	$Pbca$
$a, \text{Å}$	7,763	7,608	7,6765	6,4747	4,131	9,512	4,901
$b, \text{Å}$	7,763	7,608	7,6765	6,4747	4,131	2,904	9,356
$c, \text{Å}$	5,813	2,911	7,6765	6,4747	8,168	7,353	4,910
$\beta, ^\circ$	90	90	90	90	90	133,4	90
$\gamma, ^\circ$	120	120	90	90	90	90	90
Z	4	2	8	4	2	2	4
$V, \text{Å}^3$	293,8	145,8	452,6	271,4	139,4	147,6	225,1
$\rho, \text{г/см}^3$	3,18	3,20	4,16	3,25	3,34	3,16	4,14

Примечание. Координационные многогранники (Коорд. мн.): T — тетраэдр, O — октаэдр; К. ч. — координационное число; Пр. гр. — пространственная группа симметрии; Z — число формульных единиц на элементарную ячейку; V — объем элементарной ячейки; ρ — плотность.

В фазах α и β тетраэдры SiN_4 связаны углами, но укладка слоев Si–N различна. Последовательность укладки слоев в $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ ABAB [4, 5], а в $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ — ABCDABCD. Здесь AB слои $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, а CD — зеркальное отражение слоев AB [4, 5] (рис. 2).

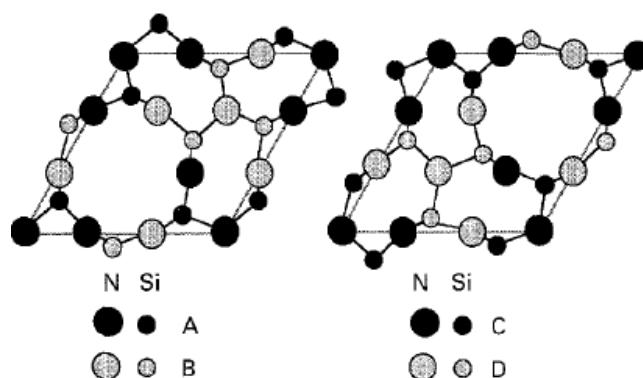


Рис. 2. Идеализированные Si–N-слои в α - и $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$: ABAB для $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ и ABCDABCD для $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ [4, 5]

После получения первого результата расчета координационных чисел выполнялся подбор (методом проб и ошибок) значений радиусов r_{ij} и размытий σ_{ij} координационных сфер, в процессе которого достигалось расхождение экспериментальной и подбираемой кривых $D(r)$ 3–5 %. Было установлено, что окончательный результат (эксперимент в табл. 2) не зависит от того, r_{ij} какой модификации были заданы в качестве исходных данных.

Сравнение (табл. 2) рассчитанных МНК из $D(r)$ координационных чисел N_{ij} , подобранных межатомных расстояний r_{ij} и их разброса σ_{ij} с соответствующими данными для кристаллических модификаций α - и $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ показывает, что координационный многогранник в нанопорошковом нитриде кремния — тетраэдр, но искажение тетраэдров больше, чем в фазах α и β .

Таблица 2

Результаты расчета координационных чисел N_{ij} , межатомных расстояний и их разброса (r_{ij} , σ_{ij}) из экспериментальной кривой $D(r)$ в сравнении с соответствующими данными для кристаллических модификаций Si_3N_4 ($\Delta r_{ij} = 0,01$, $\Delta \sigma_{ij} = 0,01$)

Пары атомов	Эксперимент			Фазы Si_3N_4							
				α [3]		β [3]		m [5]		$w\text{II}$ [9]	
	r_{ij} , Å	σ_{ij} , Å	N_{ij} , ат	r_{ij} , Å	N_{ij} , ат	r_{ij} , Å	N_{ij} , ат	r_{ij} , Å	N_{ij} , ат	r_{ij} , Å	N_{ij} , ат
Si-N 1	1,62	0,10	1 ± 0,1	1,68	1	1,7068	2,0	1,7	0,33		
Si-N 1	1,71	0,14	2,14 ± 0,2	1,74	1,5	1,7292	1,0	1,73	3,0	1,7522	4,0
Si-N 1	1,83	0,16	0,88 ± 0,2	1,84	2	1,7931	1,0	1,75	0,67		
N-N 1	2,83	0,45	16,0 ± 0,1	2,91	11	2,89	11	2,84	10,5	2,8508	11,0
Si-Si 1	2,96	0,35	4,7 ± 0,1	3	8	3	8	2,93	8	3,0283	8,0
Si-N 2	3,10	0,11	2,0 ± 0,1	3,17	2	3,19	2,0	3,1	1,67	3,2070	4,0
Si-N 3	3,39	0,25	2,8 ± 0,1	3,42	4,5	3,4	4,0	3,43	6,9	3,4023	4,0
Si-Si 2				3,65	2					3,6195	4,0
N-N 2										3,6666	3,0
Si-N 4	3,61	0,10	2,0 ± 0,2	3,76	2,5	3,61	2,0	3,77	0,67	3,7694	4,0
Si-N 5	3,91	0,25	6,2 ± 0,4	3,93	1,5	3,9	2,0	3,99	2,13		
Si-Si 3	4,05	0,20	2,5 ± 0,9			4,07	6	4,17	5,17		
Si-N 6	4,15	0,15	3,1 ± 0,8	4,14	7,4	4,13	5,5	4,16	2	4,1802	4,0
Si-N 7										4,2582	4,0
N-N 3										4,3196	6,0
Si-N 87	4,35	0,15	6,0 ± 0,6	4,35	7,5	4,31	6	4,32	4,33		
Si-Si 4				4,38	2					4,4329	8,0
N-N 4				4,46	2,25			4,4	3,5		
Si-N 9	4,48	0,14	4,0 ± 0,7			4,46	3	4,46	3,67	4,4841	4,0
Si-Si 5	4,67	0,19 ± 0,01	7,0 ± 0,1	4,74	7,3	4,66	4,8	4,72	1,4		
N-N 5								4,96	13,5	4,8893	12,0
Si-Si 6	5,0	0,22 ± 0,02	11,5 ± 0,9	4,93	7,9	4,98	12	5,02	12,7	5,1637	4,0

В целом набор межатомных расстояний ближе к таковому для β -фазы нитрида кремния (табл. 1), однако строгого соответствия координационных чисел нет.

При высоких давлениях и температуре была синтезирована фаза γ - Si_3N_4 — кубическая гранецентрированная фаза шпинельного типа [6], в которой азот образует гексагональную плотную упаковку, а кремний занимает 8 тетраэдрических и 16 октаэдрических позиций. Выполненные к настоящему времени теоретические исследования [7, 8] позволили спрогнозировать возможность существования фаз, промежуточных между β - и γ - Si_3N_4 . В частности, в [9] было выполнено компьютерное моделирование и показаны условия синтеза еще одной кубической фазы нитрида кремния $w\text{II}$ - Si_3N_4 , относящейся к структурному типу виллемита, координационный многогранник которой тетраэдр.

Позднее [10] был разработан программный пакет CALYPSO (Crystal structure AnaLYsis of Particle Swarm Optimization), позволяющий прогнозировать энергетически стабильные и метастабильные кристаллические структуры при заданном химическом составе и условиях синтеза (например, давлении).

В [5] методом CALYPSO были построены модели еще трех полиморфов нитрида кремния: t -, m - и o - Si_3N_4 . Таким образом, было показано, что между фазами β и γ возможен ряд промежуточных фаз нитрида кремния. Структурные данные для всех указанных выше модификаций приведены в табл. 1. Из всех рассмотренных фаз пригодными для сравнения с экспериментальными данными, кроме β и γ , являются фазы с тетраэдрической координацией кремния — m и $w\text{II}$ (табл. 1). Выполненные для них расчеты координационных чисел и радиусов координационных сфер приведены в табл. 2, а мотивы расположения тетраэдров представлены на рис. 3.

В предположении о нанокристаллической структуре плазмохимического нитрида кремния, модифицированного методом Дебая [11], были построены дифракционные картины (рис. 4) и рассчитаны радиальные функции распределения атомов (рис. 5).

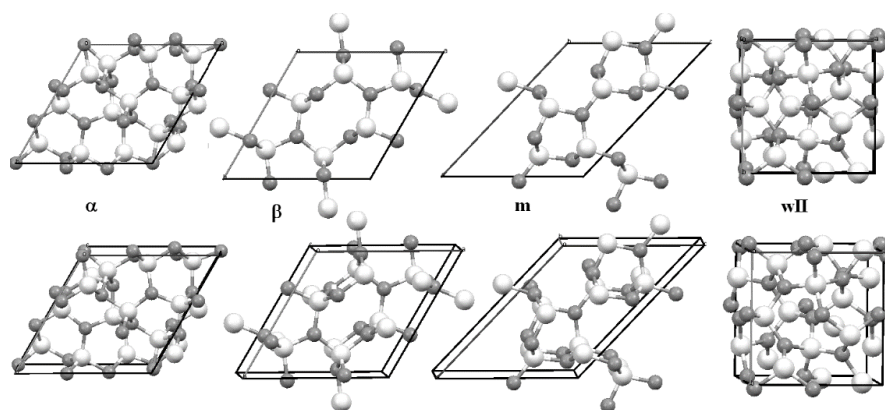


Рис. 3. Мотивы расположения тетраэдров в модификациях нитрида кремния

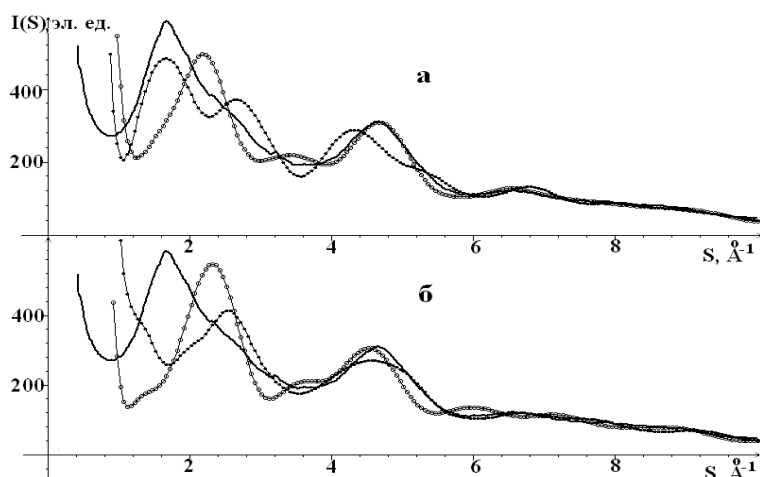


Рис. 4. Кривые распределения интенсивности рассеяния:
 — эксперимент; расчет для фазы α (а), β (б); m — wII

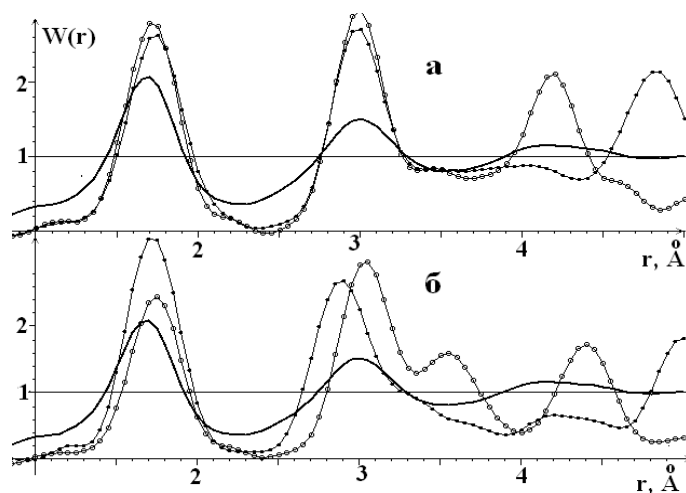


Рис. 5. Рассчитанные из $I(S)$ функции радиального распределения атомов:
 — эксперимент; расчет для фазы α (а), β (б); m — wII

На кривых распределения интенсивности рассеяния положение первого максимума соответствует фазе α - Si_3N_4 . Однако форма максимума, имеющего место при $S \sim 4,8 \text{ \AA}^{-1}$, в точности соответствует форме и положению такого для фазы β - Si_3N_4 . Положения максимумов на кривых радиального распределения атомов также соответствуют данным, рассчитанным для фазы β - Si_3N_4 .

Следует отметить, что все расчеты были выполнены для объема, на который приходится четыре молекулы Si_3N_4 , т. е. для α и β этот объем соответствует объему одной элементарной ячейки, а для фаз m и β — двум, полученным трансляцией по осям b и c соответственно (табл. 1). Даже при столь малых объемах осцилляции кривых радиального распределения атомов намного выше, чем осцилляции на экспериментальной кривой.

Это означает, что синтезированный плазмохимически нанопорошок представляет собой аморфную, а не нанокристаллическую фазу Si_3N_4 . Координационный многогранник — тетраэдр. Отсутствие соответствия координационных чисел какой-либо из рассмотренных фаз позволяет предположить, что в исследованной аморфной фазе нитрида кремния мотив расположения тетраэдров отличается от такового для кристаллических фаз. По аналогии с оксидом кремния, который также характеризуется набором полиморфов с различными мотивами расположения тетраэдров, одной из вероятных можно считать модель неупорядоченной сетки.

Литература

1. Warren B. E. X-ray diffraction. Mass: Addison-Wesley, 1969; New-York: Dover publication, 1990. 400 p.
2. Алешина Л. А., Фофанов А. Д. Рентгеноструктурный анализ аморфных материалов: учебное пособие. Петрозаводск: РИО ПетрГУ, 1987. 85 с.
3. Two phase refinements of the structures of α - Si_3N_4 and β - Si_3N_4 made from rice husk by Rietveld analysis / P. Yang et al. // *Ceramics International*. 1995. Vol. 21. P. 137–142.
4. Silicon nitride crystal structure and observations of lattice defects / C.-M. Wang et al. // *Journal of Materials Science*. 1996. Vol. 31 (20). P. 5281–5298.
5. Prediction of novel hard phases of Si_3N_4 : First-principles calculations / L. Cui et al. // *Journal of Solid State Chemistry*. 2015. Vol. 228. P. 20–26.
6. Synthesis of cubic silicon nitride / A. Zerr et al. // *Nature*. 1999. Vol. 400 (6742). P. 340–342.
7. Shock-induced transformation of β - Si_3N_4 to a high-pressure cubic-spinel phase / T. Sekine et al. // *Applied Physics Letters*. 2000. Vol. 76 (25). P. 3706–3708.
8. Kroll P., Milko M. Theoretical investigation of the solid state reaction of silicon nitride and silicon dioxide forming silicon oxynitride ($\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$) under pressure // *Zeits. Anorg. und Allg. Chem.* 2003. Vol. 629. 1737–1750.
9. Kroll P. Pathways to metastable nitride structures // *J. of Sol. St. Chem.* 2003. Vol. 176. P. 530–537.
10. CALYPSO: A method for crystal structure prediction / Y. Wang et al. // *Comp. Phys. Comm.* 2012. Vol. 183 (10). P. 2063–2070.
11. Алешина Л. А., Сидорова О. В. Рентгенографические исследования и моделирование рентгенограмм нанокристаллов: учеб. электронное пособие для обучающихся по направлениям подготовки бакалавриата, магистратуры и аспирантуры Физико-технического института. Петрозаводск: Изд-во ПетрГУ, 2020. 44 с.

Сведения об авторах

Сидорова Ольга Владимировна

кандидат физико-математических наук, Петрозаводский государственный университет, г. Петрозаводск, Россия, solvak@yandex.ru

Никитин Андрей Сергеевич

студент, Петрозаводский государственный университет, г. Петрозаводск, Россия, Andrider18@gmail.c

Кадетова Александра Владимировна

аспирант, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия, ttyc9@mail.ru

Алешина Людмила Александровна

Петрозаводский государственный университет, г. Петрозаводск, Россия, alkft@mail.ru

Sidorova Olga Vladimirovna

PhD (Physics & Mathematics), Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia, solvak@yandex.ru

Nikitin Andrey Sergeevich

Student, Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia, Andrider18@gmail.co

Kadetova Alexandra Vladimirovna

PhD Student, Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, Russia, ttyc9@mail.ru

Aleshina Ludmila Aleksandrovna

Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia, alkft@mail.ru

ОСОБЕННОСТИ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КРИСТАЛЛОВ $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ (0,04 ÷ 2,01 МОЛ. %)

М. В. Смирнов¹, Н. В. Сидоров¹, М. Н. Палатников¹, В. Б. Пикулев²

¹Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ «Кольский научный центр РАН», Апатиты, Россия

²Петрозаводский государственный университет, Петрозаводск, Россия

Аннотация

Установлено, что основной вклад в люминесценцию с максимумами при 420 и 440 нм в кристаллах $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ (0,04 ÷ 2,01 мол. %) вносит рекомбинация двух электронно-дырочных пар $\text{Nb}_{\text{Nb}}^{4+}-\text{O}^-$ в основном ниобиевом октаэдре. При этом свечение слабо зависит от соотношения Li / Nb и концентрации цинка. С увеличением концентрации цинка до 2,01 мол. % ZnO в спектре исследованных кристаллов, в длинноволновой области, обнаружено монотонное общее возрастание интенсивности люминесценции, что свидетельствует о наличии мелких уровней энергий, расположенных у дна зоны проводимости. На особенности расположения мелких уровней может также оказывать влияние характер водородных связей в структуре кристалла LiNbO_3 , поскольку вклад в фотолюминесценцию, помимо точечных дефектов катионной подрешетки, могут вносить также комплексные дефекты, обусловленные присутствием в структуре гидроксильных групп OH .

Ключевые слова:

кристаллы ниобата лития, фотолюминесценция, центры люминесценции, дефекты.

PHOTOLUMINESCENCE FEATURES OF $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ (0,04 ÷ 2,01 MOL. %) CRYSTALS

M. V. Smirnov¹, N. V. Sidorov¹, M. N. Palatnikov¹, V. B. Pikulev²

¹Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC «Kola Science Centre RAS», Apatity, Russia

²Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia

Abstract

The main contribution to the luminescence of $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ (0,04 ÷ 2,01 mol. %) at 420 and 440 nm was established to be due to two electro-hole pairs of $\text{Nb}^{4+}-\text{O}^-$ in niobium octahedron. Moreover, the luminescence weakly depends on Li / Nb ratio and Zn concentration. The increase of Zn concentration to 2,01 mol. % ZnO leads to monotonically increasing intensity in long-wave region of the photoluminescent spectra. This fact indicates that there are shallow energy levels near bottom of the conductivity band. Also the features of hydrogen bonds in LiNbO_3 structure effects on the location of the shallow energy levels as the complex defects caused by OH -group in the structure can contribute to the photoluminescence.

Keywords:

lithium niobate crystals, photoluminescence, luminescence centers, defects.

Нелинейно-оптический кристалл ниобата лития (LiNbO_3) обладает кислородно-октаэдрической структурой типа псевдоильменита, в которой только две трети кислородных октаэдров O_6 заполнены основными (Li^+ и Nb^{5+}), легирующими и следовыми количествами примесных катионов, а также широкой областью гомогенности $[\text{Li}_2\text{O}] = [\approx 47\div 50 \text{ мол. \%}]$ на фазовой диаграмме. Эти особенности позволяют вводить в октаэдры O_6 широкий набор легирующих металлических элементов и тем самым регулировать состояние дефектной структуры кристалла и физические характеристики [1].

На особенности преобразования лазерного и широкополосного излучений кристаллом ниобата лития влияют в основном два фактора: композиционная неоднородность кристалла и чувствительность к повреждению излучением (эффект фоторефракции, optical damage). Для уменьшения эффекта фоторефракции и сопутствующего ему эффекта фотоиндуцированного рассеяния света (ФИРС) кристаллы LiNbO_3 легируют металлами с постоянной валентностью (нефоторефрактивные примеси) Mg^{2+} , Zn^{2+} , In^{3+} и др., регулируя упорядочение структурных единиц катионной подрешетки и количество глубоких электронных ловушек, основными из которых в чистом кристалле являются точечные дефекты Nb_{Li} . В настоящее время на практике для преобразования лазерного излучения используются конгруэнтные кристаллы LiNbO_3 ($\text{Li} / \text{Nb} = 0,946$) и кристаллы, сильно легированные магнием ($\approx 5,0 \text{ мол. \% MgO}$) [2, 3]. Однако сильно легированные магнием кристаллы LiNbO_3 характеризуются высокой композиционной неоднородностью. Легирование кристалла LiNbO_3 катионами Zn^{2+} позволяет более плавно, чем в кристаллах $\text{LiNbO}_3 :$

Mg, регулировать упорядочение структурных единиц катионной подрешетки, количество дефектов Nb_{Li} и физические характеристики кристалла. Эта особенность позволяет более точно определить концентрационные области максимальной композиционной однородности кристалла. Существенно отметить и то, что кристаллы, легированные цинком, характеризуются низким значением напряжённости коэрцитивного поля, сравнимым с таковым для стехиометрического кристалла (2,7–3,5 кВ/мм) [4], что важно для создания материалов для преобразования лазерного излучения на периодически поляризованных доменных структурах микронных и субмикронных размеров [5]. Множество дефектов кристаллической структуры может нарушать условие эффективного преобразования лазерного излучения за счёт поглощения и излучения дефектных центров в области прозрачного кристалла. Благодаря наличию точечных собственных и примесных дефектов катионной подрешетки кристалла $LiNbO_3$ (Nb_{Li} , V_{Li} и др.) и связанных с ними комплексных дефектов, обусловленных наличием в кристалле гидроксильных групп OH, появляется возможность связать особенности спектра люминесценции кристалла $LiNbO_3$ с особенностями локализации в структуре точечных дефектов, являющихся центрами свечения.

В данной работе представлены результаты исследований фотолюминесценции в серии легированных кристаллов $LiNbO_3 : Zn$ (0,04 ÷ 2,01 мол. %). Результаты, полученные для кристаллов $LiNbO_3 : Zn$, сравнивались с результатами, полученными для номинально чистого кристалла конгруэнтного состава ($LiNbO_{3конг.}$).

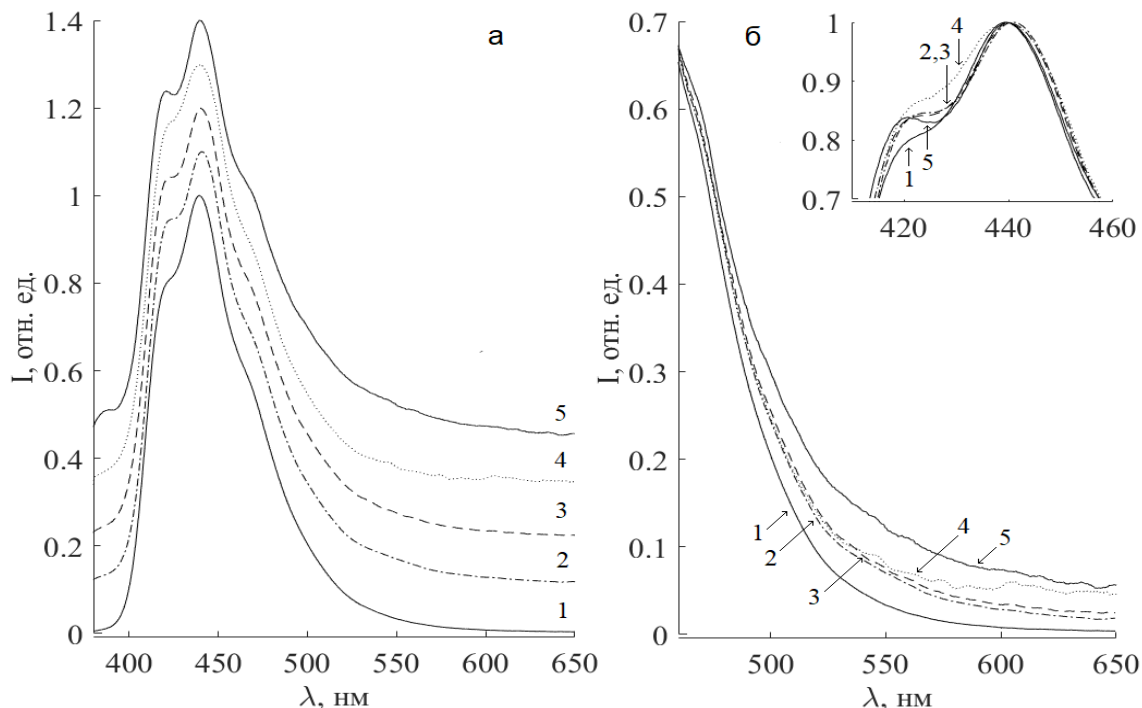
Кристаллы $LiNbO_3 : Zn$ (0,04 ÷ 2,01 мол. % ZnO) были выращены методом Чохральского в воздушной атмосфере на установке «Кристалл-2». Методика выращивания подробно описана в [4]. Поскольку характер следовых количеств примесных катионов может существенно влиять на особенности люминесценции, в таблице указан примесный состав исследованных кристаллов $LiNbO_3 : Zn$. Монодоменизация кристаллов осуществлялась методом высокотемпературного электродиффузионного отжига при охлаждении образцов со скоростью 20 град/ч в температурном интервале от ~ 1240–890 °С в условиях приложения электрического напряжения [4]. Контроль степени монодоменичности осуществлялся методом импедансной спектроскопии и измерения величины статического пьезомодуля ($d_{33ст}$) кристаллической були. Исследуемые образцы вырезались из кристаллической були в форме прямоугольных параллелепипедов с размерами ~ 8 · 7 · 6 мм³. Направление кристаллографических осей X, Y, Z (Z — полярная ось кристалла) совпадает с ребрами исследуемых образцов. Регистрация спектров фотолюминесценции производилась спектрографом SL100M (Solar TII) с ПЗС-детектором (FLICCDML0673710) при комнатной температуре в диапазоне λ от 380–650 нм. Источник возбуждения — непрерывный He-Cd-лазер ($\lambda_{возб.} = 325$ нм, 15 мВт). Для уменьшения случайных флуктуаций сигнала ПЗС-матрица охлаждалась элементом Пельтье до -30 °С. Время экспозиции 1 сек. Ширина входной щели монохроматора 0,25 мм. Каждый фотолюминесцентный спектр исправлялся на фоновый сигнал. Все спектры нормировались на максимальное значение интенсивности, так как её поведение резко зависит от места попадания лазерного излучения на кристалл, при этом форма спектра сохраняется.

Примесный состав шихты и выращенных монокристаллов $LiNbO_3$

Примесь	Концентрация примеси в шихте, мас. %	Содержание примеси в кристалле мас. %	
		верх були	низ були
Pb, Ni, Cr	$< 1 \cdot 10^{-4}$	$< 1 \cdot 10^{-3}$	$< 1 \cdot 10^{-3}$
Mn, V, Mg, Sn, Cu	$< 1 \cdot 10^{-4}$	$< 5 \cdot 10^{-4}$	$< 5 \cdot 10^{-4}$
Co, Mo	$< 4 \cdot 10^{-4}$	$< 1 \cdot 10^{-3}$	$< 1 \cdot 10^{-3}$
Ti	$< 5 \cdot 10^{-4}$	$< 1 \cdot 10^{-3}$	$< 1 \cdot 10^{-3}$
Si, Fe	$< 1 \cdot 10^{-3}$	$< 1 \cdot 10^{-3}$	$< 1 \cdot 10^{-3}$
Ca	$< 1 \cdot 10^{-3}$	$< 5 \cdot 10^{-3}$	$< 5 \cdot 10^{-3}$
Al	$< 1 \cdot 10^{-3}$	$< 5 \cdot 10^{-4}$	$< 5 \cdot 10^{-4}$
Zr	$< 3 \cdot 10^{-3}$	$< 1 \cdot 10^{-2}$	$< 1 \cdot 10^{-2}$
Te, Sb	$< 1 \cdot 10^{-3}$	–	–
Bi	$< 4 \cdot 10^{-4}$	–	–

На рисунке, а представлены спектры фотолюминесценции кристаллов $LiNbO_{3конг.}$ и $LiNbO_3 : Zn$ (0,04 ÷ 2,01 мол. % ZnO). Видно, что спектры всех кристаллов состоят из широкой сложной

асимметричной полосы люминесценции с главным максимумом при 440 нм и несколькими побочными максимумами по обеим сторонам от главного. Ассиметричная форма спектра говорит о наличии нескольких полос излучения, причём количество центров свечения в длинноволновой области спектра превышает количество центров в коротковолновой части спектра. При этом относительная интенсивность побочных максимумов уменьшается плавно по мере увеличения длины волны относительно основного максимума.



Спектры фотолюминесценции кристаллов LiNbO_3 (1), $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ (0,04–2,01 мол. % ZnO) (2–5) — а; фрагменты длинноволновой области спектра (б); область главного максимума (вставка)

Максимум полосы излучения при 440 нм обусловлен излучательной рекомбинацией электронно-дырочной пары ниобий — кислород, $\text{Nb}^{4+}-\text{O}^-$ [6]. При этом ниобий находится в своем октаэдре. Наличие данного центра свечения наблюдается в спектрах всех исследованных кристаллов LiNbO_3 (рис., а). В структуре LiNbO_3 номинально чистого состава с избытком Nb существуют дефекты Nb_{Li} , люминесценция которых проявляется при 520 нм [6]. Однако доминирующим центром свечения в кристалле LiNbO_3 остаётся пара $\text{Nb}_{\text{Nb}}^{4+}-\text{O}^-$, что говорит о том, что рекомбинационная природа данного центра слабо зависит от отношения Li / Nb . Если предположить, что свечение каждого дефекта $\text{Nb}_{\text{Nb}}^{4+}-\text{O}^-$ происходит независимо, то наличие в структуре дефектов Nb_{Li} в количестве 6 мас. % (конгруэнтный состав) [7] не приведёт к заметному перераспределению интенсивности свечения между оставшимися центрами. Кроме того, литиевый октаэдр в структуре кристалла LiNbO_3 имеет размеры большие, чем ниобиевый [7, 8]. По этой причине появление точечного дефекта Nb_{Li} приводит также к увеличению рассеяния поглощенной энергии на колебаниях кристаллической решётки. Из рисунка видно, что параметры полосы люминесценции с максимумом при 520 нм слабо зависят от концентрации цинка в структуре кристалла LiNbO_3 . Известно, что с увеличением концентрации цинка до первого концентрационного порога (3,0 мол. %) в структуре кристалла LiNbO_3 происходит плавное вытеснение цинком дефектов Nb_{Li} [8]. Такой факт должен приводить к уменьшению интенсивности свечения при 520 нм, обусловленной дефектами Nb_{Li} . Несмотря на это, по мере увеличения концентрации цинка увеличивается количество центров свечения в длинноволновой области спектра (рис., б). Такое поведение возможно только при образовании при концентрациях цинка ниже первого концентрационного порога ($[\text{ZnO}] < 3,00$ мол. %) множественных мелких уровней энергии в запрещенной зоне. В [9] выполнено моделирование из первых принципов электронной структуры кристалла LiNbO_3 , легированного Mg, и подтверждено наличие мелких уровней энергии у дна зоны проводимости и валентной зоны, связанных с присутствием в структуре легирующего элемента.

Наличие дополнительных, явно выраженных полос излучения в спектрах исследуемых кристаллов наблюдается при 420 и 460 нм. В [10] в спектрах фотолюминесценции керамик LiNbO_3 , легированных Sc_2O_3 и Lu_2O_3 , аналогично наблюдали широкое люминесцентное гало с главным максимумом при 436 нм и двумя побочными максимумами при 418 и 465 нм. Авторы [10] считают, что максимум при 418 нм обусловлен наличием дефектов Nb_{Li} , что противоречит данным работы [6], где убедительно показано, что максимум люминесценции при 520 нм обусловлен дефектами Nb_{Li} . В кислородном октаэдре кристалла LiNbO_3 вдоль полярной оси существуют два разных расстояния металл — кислород (1,879 и 2,126 Å [7, 8]), что обуславливает наличие спонтанной поляризации и сегнетоэлектричества [8]. При этом короткая связь Nb–O является ковалентной, а длинная — электростатической. Можно предположить, что наличие двух разных расстояний Nb–O (т. е. разные положения катионов Nb^{5+} в октаэдрах O_6) приводит к появлению в спектре люминесценции двух наиболее интенсивных полос с максимумами при 420 и 440 нм, которые присутствуют на всех спектрах фотолюминесценции (рис., а). В то же время авторы работы [11] считают, что излучательная рекомбинация с максимумом при 418 нм обусловлена наличием точечных дефектов Zn_{Li} в спектре кристаллов $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$. Однако в спектре кристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{конг.}}$, в которых примесь цинка отсутствует, присутствуют полосы с максимумами при 425 и 447 нм, которые являются наиболее интенсивными [12]. Из рисунка (вставка) видно, что с ростом концентрации цинка в кристалле LiNbO_3 наблюдается изменение ширины полос излучения при 420 и 440 нм. Так, при концентрации цинка 1,12 мол. % наблюдается более размытые максимумы, а при концентрации 2,01 мол. % — наиболее разделённые и более узкие максимумы. Следовательно, присутствие цинка в кристалле $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ приводит к изменению расстояний Nb–O вдоль полярной оси, к деформации кислородных октаэдров и изменению поляризуемости кислородных октаэдров. Необходимо отметить, что на положение полос люминесценции может также оказывать влияние разная локализация атомов водорода, особенности образуемых ими водородных связей с атомами кислорода и разные комплексные дефекты, обусловленные наличием водородных связей в структуре кристаллов $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ разного состава [13]. Локализация атомов водорода на полярной оси уменьшает величину электростатического взаимодействия металлического катиона, находящегося на полярной оси, с атомом кислорода, также находящимся на полярной оси. Полученные нами результаты подтверждают данные работ [14, 15] об изменении поляризуемости кислородных октаэдров кристалла LiNbO_3 при легировании его катионами металлов, в том числе и цинком.

В фотолюминесценцию кристаллов, особенно керамик [16], вносят свой вклад особенности поверхностных и приповерхностных микродефектов. Следовательно, в спектр фотолюминесценции могут вносить свой вклад такие дефекты, как обрыв кислородных октаэдров в приповерхностном слое кристалла и образовавшиеся при этом вакансии по кислороду. Необходимо отметить, что наличие компенсационных дефектов в виде $V_{\text{Nb}} / V_{\text{Li}}$ и влияние атомов водорода, локализованных в различных позициях кислородных октаэдров [13], также могут приводить к изменению электронной структуры исследуемых кристаллов.

Таким образом, в работе установлено, что основной вклад в люминесценцию с максимумами при 420 и 440 нм в исследованных нами кристаллах LiNbO_3 вносит излучательная рекомбинация между электронно-дырочной парой $\text{Nb}_{\text{Nb}}^{4+}-\text{O}$, в которой катионы Nb^{5+} находятся в двух возможных положениях основного ниобиевого мотива. При этом для исследованного диапазона концентраций цинка люминесценция слабо зависит от соотношения Li / Nb и концентрации легирующего элемента. В кристаллах, полученных методом прямого легирования расплава, с увеличением концентрации цинка до 2,01 мол. % ZnO наблюдается монотонное возрастание относительной интенсивности центров в длинноволновой области спектра, что говорит об увеличении количества мелких уровней энергий, расположенных у дна зоны проводимости.

Литература

1. Кузьминов Ю. С. Электрооптический и нелинейно-оптический кристалл ниобата лития. М.: Наука, 1987. 262 с.
2. Dual-wavelength Source from 5 % MgO: PPLN Cylinders for the Characterization of Nonlinear Infrared Crystals / V. Kemlinet al. // Opt. Express. 2013. Vol. 21, No. 23. P. 28886–28891.
3. High Average Power Parametric Wavelength Conversion at 3,31–3,48 m in MgO : PPLN / R. Mirray et al. // Opt. Express. 2017. Vol. 25, No. 6. P. 6421–6430.
4. Фундаментальные аспекты технологии сильно легированных кристаллов ниобата лития / М. Н. Палатников, и др. Апатиты: КИЦ РАН, 2017. С. 241.

5. Shur V. Ya., Akhmatkhanov A. R., Baturin I. S. Micro- and nano-domain engineering in lithium niobate // *Appl. Phys. Rev.* 2015. 2. P. 040604-1-040604-22.
6. Krol D. M., Blasse G., Powell R. C. The influence of the Li / Nb ratio on the luminescence properties of LiNbO_3 // *J. Chem. Phys.* 1980. 73 (1). P. 163–166.
7. Abrahams S. C., Marsh P. Defect structure dependence on composition in lithium niobate // *Acta. Cryst.* 1986. B 42. P. 61–68.
8. Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны / Н. В. Сидоров и др. М.: Наука, 2003. 255 с.
9. Microscopic properties of Mg in Li and Nb sites of LiNbO_3 by first-principle hybrid functional: formation and related optical properties / Yanlu Li et al. // *J. Phys. Chem.* 2017. C. 121. P. 8969–8975.
10. Tumuluri A., James Raju K. C. Luminescence of LiNbO_3 Polycrystalline Ceramics: Effect of Sc_2O_3 and Lu_2O_3 Doping // *Ceramics international.* 2014. 40. P. 3371–3377.
11. Effect of Zn Doping on the Photoluminescence Properties of LiNbO_3 Single Crystals / J. G. Murillo et al. // *Optical materials.* 2016. 62. P. 639–645.
12. Люминесцентные свойства номинально чистых монокристаллов ниобата лития различного генезиса / Н. В. Сидоров и др. // *Труды Кольского научного центра РАН.* 2019. 1 (10). С. 323–329.
13. Комплексные дефекты в стехиометрических кристаллах ниобата лития, полученных по разным технологиям / Н. В. Сидоров и др. // *Неорганические материалы.* 2019. Т. 55, № 4. С. 395–399.
14. Пороговые концентрации в допированных цинком кристаллах ниобата лития и их структурная обусловленность / Т. С. Чёрная и др. // *Кристаллография.* 2008. 53 (4). С. 612–617.
15. Эффекты упорядочения структурных единиц катионной подрешетки кристаллов LiNbO_3 : Zn и их проявление в спектре комбинационного рассеяния света / Н. В. Сидоров и др. // *Оптика и спектроскопия.* 2014. 116 (2). С. 306–315.
16. Luminescence properties of the yttrium and gadolinium tantaloniobates / O. Voloshyna et al. // *Solid State Phenomena.* 2015. 230. P. 172–177.

Сведения об авторах

Сидоров Николай Васильевич

доктор физико-математических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия, n.sidorov@ksc.ru

Палатников Михаил Николаевич

доктор технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия, m.palatnikov@ksc.ru

Пикuleв Виталий Борисович

кандидат физико-математических наук, Петрозаводский государственный университет, г. Петрозаводск, Россия, pikulev@petsu.ru

Смирнов Максим Владимирович

аспирант, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия, max-17000@yandex.ru

Sidorov Nikolay Vasilievich

Dr. Sc. (Physics & Mathematics). Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, Russia, n.sidorov@ksc.ru

Palatnikov Michail Nikolaevich

Dr. Sc. (Engineering), Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, Russia, m.palatnikov@ksc.ru

Pikulev Vitaly Borisovich

PhD (Physics & Mathematics), Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia, pikulev@petsu.ru

Smirnov Maxim Vladimirovich

PhD Student, Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, Russia, max-17000@yandex.ru

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ И ОСОБЕННОСТИ ДЕФЕКТНОЙ СТРУКТУРЫ НОМИНАЛЬНО ЧИСТЫХ КРИСТАЛЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ

М. В. Смирнов¹, Н. В. Сидоров¹, Н. А. Теплякова¹, М. Н. Палатников¹, В. Б. Пикулев²

¹*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ «Кольский научный центр РАН», Апатиты, Россия*

²*Петрозаводский государственный университет, Петрозаводск, Россия*

Аннотация

Установлено, что интенсивность фотолюминесценции в кристаллах ниобата лития, близких к стехиометрическому составу, ниже, чем в конгруэнтном кристалле. Увеличение отношения Li / Nb приводит к смещению полос фотолюминесценции в коротковолновую область спектра и изменению края фундаментального поглощения исследованных кристаллов. Показано, что вклад в фотолюминесценцию, помимо точечных дефектов катионной подрешетки, могут вносить также комплексные дефекты, обусловленные присутствием в структуре групп OH и компенсационными дефектами в виде V_{Li} / V_{Nb} .

Ключевые слова:

кристаллы ниобата лития, фотолюминесценция, центры люминесценции, дефекты.

PHOTOLUMINESCENCE AND FEATURES OF THE DEFECTIVE STRUCTURE OF NOMINALLY PURE LITHIUM NIOBATE SINGLE CRYSTALS

M. V. Smirnov¹, N. V. Sidorov¹, N. A. Teplyakova¹, M. N. Palatnikov¹, V. B. Pikulev²

¹*Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC "Kola Science Centre RAS", Apatity, Russia*

²*Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia*

Abstract

The photoluminescence intensity in lithium niobate crystals close to the stoichiometric composition being lower than in a congruent crystal was established. The increase of Li / Nb ratio leads to shifting the photoluminescence bands to the short-wavelength region of the spectrum and changing the fundamental absorption edge of the crystals under study. It was shown that, in addition to point defects in the cationic sublattice, complex defects due to the presence of OH groups and compensation defects (V_{Li} / V_{Nb}) in the structure can also contribute to photoluminescence.

Keywords:

lithium niobate crystals, photoluminescence, luminescence centers, defects.

Монокристалл метаниобата лития ($LiNbO_3$) находит широкое применение в разных областях электронной техники в качестве функционального материала с уникальным сочетанием электрооптических и нелинейно-оптических свойств. Изменение стехиометрии кристалла $LiNbO_3$ определяет состояние его дефектности и даёт возможность управлять в широком диапазоне физическими характеристиками, что необходимо для применения в устройствах электронной техники. В идеальном стехиометрическом кристалле ($Li / Nb = 1$), в котором отсутствуют точечные дефекты Nb_{Li} , существует следующее расположение катионов вдоль полярной оси: $Li Nb \square Li Nb \square$ (\square — вакантный октаэдр) [1, 2]. В конгруэнтном кристалле $LiNbO_3$ ($Li / Nb = 0,946$) существует около 6 мас. % точечных дефектов Nb_{Li} (ионов Nb^{5+} , расположенных в позициях ионов Li). Одновременно с образованием дефектов Nb_{Li} появляются компенсационные дефекты: $4V_{Li}$ или/и $1V_{Nb}$, а также комплексные дефекты, обусловленные наличием в структуре кристалла атомов водорода, связанных с атомами кислорода водородными связями и др. [3, 4]. Разнообразие дефектов в структуре сегнетоэлектрического кристалла $LiNbO_3$, обладающего эффектом фоторефракции (optical damage), приводит к появлению множества локализованных уровней энергий в запрещённой зоне, расположение которых также зависит от величины Li / Nb [1, 5]. При этом переход возбужденного электрона между уровнями энергий в запрещенной зоне может приводить как к передаче энергии фононам решётки, так и к появлению излучения с определённой длиной волны. Особенности таких переходов определяют люминесцентные характеристики оптических материалов на основе кристалла $LiNbO_3$. Представляет интерес выяснить, как особенности дефектной структуры влияют на люминесцентные свойства номинально чистых кристаллов $LiNbO_3$ в зависимости от величины отношения Li / Nb .

В данной работе представлены результаты сравнительных исследований фотолюминесценции в номинально чистом конгруэнтном кристалле ($\text{LiNbO}_3^{\text{конг.}}$), а также в кристаллах, состав которых близок к стехиометрическому, полученных по двум технологиям: из расплава с 58,60 мол. % Li_2O ($\text{LiNbO}_3^{\text{стех.}}$) и по технологии HTTSSG (high temperature top speed solution growth) [6, 7] из конгруэнтного расплава с добавлением флюса 6,0 вес. % K_2O ($\text{LiNbO}_3^{\text{стех.}}$ (6,0 мас. % K_2O)).

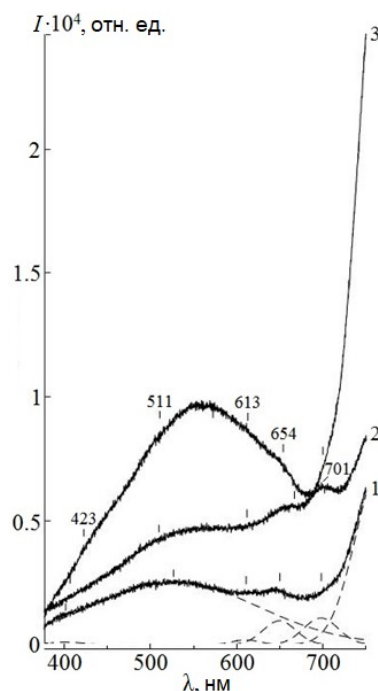
Все кристаллы выращены методом Чохральского в воздушной атмосфере на установке «Кристалл-2». Использовалась гранулированная шихта ниобата лития, синтезированная в ИХТРЭМС ФИЦ КНЦ РАН [8]. Методом высокотемпературного электродиффузионного отжига проводилась монодоменизация кристаллов с последующим контролем степени монодоменности методом импедансной спектроскопии и измерения величины статического пьезомодуля ($d_{333\text{ст}}$) кристаллической були. Образцы для исследований имели форму прямоугольных параллелепипедов (размеры $\sim 8 \cdot 7 \cdot 6 \text{ мм}^3$), ребра которых совпадали по направлению с кристаллографическими осями X, Y, Z (Z — полярная ось кристалла). Грани параллелепипедов тщательно полировались. Регистрация спектров фотолюминесценции производилась спектрографом SL100M (Solar III) с ПЗС-детектором (FLICCDML0673710) при комнатной температуре при возбуждении непрерывным He–Cd-лазером ($\lambda_{\text{возб.}} = 325 \text{ нм}$, 15 мВт). Для уменьшения случайных флуктуаций сигнала ПЗС-матрица охлаждалась элементом Пельтье до $-30 \text{ }^\circ\text{C}$. Время экспозиции 1 сек. Ширина входной щели монохроматора 1 мм. Каждый фотолюминесцентный спектр исправлялся на фоновый сигнал.

На рисунке представлены спектры фотолюминесценции кристаллов $\text{LiNbO}_3^{\text{стех.}}$, $\text{LiNbO}_3^{\text{стех.}}$ (6,0 мас. % K_2O) и $\text{LiNbO}_3^{\text{конг.}}$. Видно, что каждый спектр состоит из широкой полосы люминесценции в видимой области спектра и резкого подъёма в ближней ИК-области ($> 700 \text{ нм}$). Максимум центральной полосы люминесценции смещается в зависимости от состава исследуемого кристалла: 527 нм для $\text{LiNbO}_3^{\text{стех.}}$, 613 нм для $\text{LiNbO}_3^{\text{конг.}}$, 612 нм для $\text{LiNbO}_3^{\text{стех.}}$ (6,0 мас. % K_2O). Форма люминесцентного гало является сложной, и разложение его на ряд индивидуальных полос люминесценции даёт в общем случае пять независимым полос свечения. В таблице приведены количественные характеристики спектров фотолюминесценции исследованных монокристаллов LiNbO_3 после разложения на ряд гауссианов. Каждая отдельная полоса связана с дефектом в кристаллической структуре исследуемых кристаллов LiNbO_3 . Центрам свечения в виде дефектов Nb_{Li} в кристаллах LiNbO_3 соответствуют максимумы полос люминесценции при 510,0–520,0 нм [9]. Кроме того, в спектре поглощения отожжённого кристалла LiNbO_3 наблюдается максимум при 2,4–2,5 эВ (496–517 нм), природа которого связана с поглощением биполярона $\text{Nb}_{\text{Nb}}-\text{Nb}_{\text{Li}}$ [1]. В [10] квантово-механические расчёты оптических переходов модели биполярона $\text{Nb}_{\text{Nb}}^{4+}-\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$ показали, что разрешены переходы при 2,3 и 2,0 эВ (540 и 621 нм). Следовательно, полосы излучения при 510–527 и 611–613 нм можно связать с излучательной рекомбинацией с участием ниобия в позиции лития. Интенсивности данных полос люминесценции увеличиваются в ряду кристаллов $\text{LiNbO}_3^{\text{стех.}}$, $\text{LiNbO}_3^{\text{стех.}}$ (6,0 мас. % K_2O), $\text{LiNbO}_3^{\text{конг.}}$, что свидетельствует о последовательном увеличении количества точечных дефектов Nb_{Li} в этом ряду кристаллов. Учитывая, что количество дефектов Nb_{Li} в конгруэнтном кристалле (6,0 мас. %) надёжно определено в литературе [1], количество дефектов Nb_{Li} в кристаллах $\text{LiNbO}_3^{\text{стех.}}$, $\text{LiNbO}_3^{\text{стех.}}$ (6,0 мас. % K_2O) можно рассчитать по следующей формуле:

$$C^{\text{стех}} = \frac{I^{\text{стех}}}{I^{\text{конг}}} * C^{\text{конг}},$$

где $C^{\text{стех}}$ и $C^{\text{конг}}$ — концентрация дефектов Nb_{Li} в кристалле; $I^{\text{стех}}$ и $I^{\text{конг}}$ — относительная интенсивность люминесцентного гало в видимой области фотолюминесцентного спектра в стехиометрическом и конгруэнтном образцах. Таким образом, концентрация дефектов в Nb_{Li} в кристаллах $\text{LiNbO}_3^{\text{стех.}}$ и $\text{LiNbO}_3^{\text{стех.}}$ (6,0 мас. % K_2O) составляет соответственно 1,53 и 2,98 мас. %. Однако в работе [4] установлено, что количество дефектов Nb_{Li} в кристалле $\text{LiNbO}_3^{\text{стех.}}$ (6,0 мас. % K_2O) меньше, чем в кристалле относительно $\text{LiNbO}_3^{\text{стех.}}$. Расхождение результатов может быть обусловлено тем, что в структуре кристалла LiNbO_3 , выращенного по технологии HTTSSG из конгруэнтного расплава с 6,0 мас. % K_2O , присутствуют другие центры свечения, которые вносят дополнительный вклад в общий люминесцентный сигнал. В качестве таких дополнительных центров свечения могут выступать дефекты, связанные с компенсацией заряда ниобия в позиции лития, такими как V_{Li} и V_{Nb} . В [4] указано, что по мере увеличения концентрации флюса K_2O в расплаве происходит уменьшение концентрации Nb_{Li} . При концентрации 6,0 вес. % K_2O кристаллы получают оптически однороднее относительно стехиометрического кристалла LiNbO_3 , выращенного из расплава с избытком Li_2O . Однако данные кристаллы более склонны к оптическому

повреждению, что говорит о присутствии в структуре незначительного количества дефектов Nb_{Li} , что, в свою очередь, приводит к наличию вакансий по литию / ниобию. В [11] предложено, что полосы поглощения при 2,5 и 3,3 эВ (496 и 376 нм) в спектре конгруэнтного кристалла обусловлены дефектами V_{Li} и V_{Nb} . Таким образом, дополнительные центры свечения могут выступать в качестве акцепторных уровней в запрещённой зоне кристалла, концентрация которых зависит от количества Nb_{Li} .



Спектры фотолуминесценции кристаллов $LiNbO_{3\text{стех.}}$ (1), $LiNbO_{3\text{конг.}}$ (2), $LiNbO_{3\text{стех.}}$ (6,0 мас. % K_2O) (3)

Количественные характеристики спектров фотолуминесценции монокристаллов $LiNbO_3$

№	$LiNbO_{3\text{стех.}}$			$LiNbO_{3\text{стех.}}$ (6,0 мас. % K_2O)			$LiNbO_{3\text{конг.}}$			Природа полосы излучения
	$I_{\text{отн.}}$	λ , нм	w , нм	$I_{\text{отн.}}$	λ , нм	w , нм	$I_{\text{отн.}}$	λ , нм	w , нм	
1	97	402	47.2	1319	407	95,5	1176	423	75,9	$Nb_{Nb}^{4+}-O^-$
2	2519	527	230.4	3746	510	128,0	5028	511	157,5	Nb_{Li}
3	187	611	36.1	3755	612	117,4	6976	613	199,1	
4	959	650	44.6	3014	667	63,1	451	654	38,5	Особенность решётки
5	1073	698	47.2	1758	700	35,2	1229	701	33,3	?

Максимум при 402–423 нм можно связать с излучательной рекомбинацией электронно-дырочной пары $Nb^{4+}-O^-$ в основном ниобиевом октаэдре [12]. Отличие данных, представленных в данной работе, от данных, представленных в [13] по фотолуминесценции номинально чистых монокристаллов $LiNbO_3$, заключается в исследовании объёмной фотолуминесценции кристаллов $LiNbO_3$, в то время как в [13] представлена фотолуминесценция от приповерхностного слоя исследуемых образцов. Наличие центра свечения $Nb^{4+}-O^-$ хорошо коррелирует с данными по свечению керамических твёрдых растворов ниобатов-танталатов щелочных металлов [14].

На оптические и электрические свойства кристаллов ниобата лития сильно влияет присутствие в структуре групп OH, которые занимают места ионов кислорода [15]. Результаты расчета показывают, что в кристалле $LiNbO_{3\text{конг.}}$ концентрация OH-групп максимальная, а количество групп OH в кристалле $LiNbO_{3\text{стех.}}$ (6,0 мас. % K_2O) является промежуточным между их количеством в кристаллах $LiNbO_{3\text{конг.}}$ и $LiNbO_{3\text{стех.}}$. Следовательно, можно сказать, что локализация водорода в кристаллической решётке $LiNbO_3$ влияет косвенно на излучательную рекомбинацию центров свечения. Кроме того, природа полосы свечения при 698–701 нм пока остаётся неизвестной.

Максимум при 650–667 нм обусловлен удвоением длины волны возбуждающего лазерного излучения.

Исследования спектров фотолюминесценции кристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{конг.}}$, $\text{LiNbO}_{3\text{стех.}}$ (6,0 мас. % K_2O) и $\text{LiNbO}_{3\text{стех.}}$, полученных при возбуждении линией 325,0 нм с объема кристалла, показывают, что фотолюминесценция зависит от стехиометрии и технологии получения кристалла. В кристалле $\text{LiNbO}_{3\text{конг.}}$ доминирующими центрами свечения являются центры в виде дефектов Nb_{Li} , являющихся наиболее глубокими электронными ловушками. В кристаллах $\text{LiNbO}_{3\text{стех.}}$ (6,0 мас. % K_2O) и $\text{LiNbO}_{3\text{стех.}}$ практически отсутствуют точечные дефекты Nb_{Li} , но люминесценция соответствующих центров свечения достаточно интенсивная. Этот факт позволяет сделать предположение, что вклад в люминесценцию могут вносить не только основные типы центров свечения в виде точечных дефектов (когда основные и примесные катионы расположены не в своих позициях), но и центры свечения в виде комплексных дефектов с участием атомов водорода, а также компенсационных дефектов в виде $V_{\text{Li}}/V_{\text{Nb}}$.

Литература

1. Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны / Н. В. Сидоров и др. М.: Наука, 2003. 255 с.
2. Abrahams S. C., Marsh P. Defect structure dependence on composition in lithium niobate // *Acta. Cryst.* 1986. В 42. Р. 61–68.
3. Peterson G. E. Carnevale A. ^{93}Nb NMR linewidths in nonstoichiometric lithium niobate // *J. Chem. Phys.* 1972. 56. Р. 4848–4851.
4. Комплексные дефекты в стехиометрических кристаллах ниобата лития, полученных по разным технологиям / Н. В. Сидоров и др. // *Неорганические материалы.* 2019. Т. 55, № 4. С. 395–399.
5. Кузьминов Ю. С. Электрооптический и нелинейно-оптический кристалл ниобата лития. М.: Наука, 1987. 262 с.
6. Growth, defect structure, and THz application of stoichiometric lithium niobate / K. Lengyel et al. // *Appl. Phys. Rew.* 2015. 2. Р. 040601–040628.
7. А. с. СССР. Способ выращивания кристаллов ниобата лития / Р. Н. Баласанян, Э. С. Варганян, В. Т. Габриелян, Л. М. Казарян. № 845506; заявл. 29.03.1979; опубл. 27.02.2000.
8. Palatnikov M. N., Sidorov N. V. Some fundamental points of technology of lithium niobate and lithium tantalite single crystals // *Oxide electronics and functional properties of transition metal oxides*, NOVA Science Publishers, USA. 2014. Р. 31–168.
9. Luminescence of stoichiometric lithium niobate crystals / M. H. J. Emond et al. // *Mat. Res. Bull.* 1993. 28 (10). Р. 1025–1028.
10. Ахмадуллин И. Ш., Голенищев-Кутузов В. А., Мигачев С. А. Электронная структура глубоких центров в LiNbO_3 // *Физика твердого тела.* 1998. 40 (6). С. 1109–1116.
11. Короткоживущие центры окраски и люминесценция в облучённых импульсными электронными пучками кристаллах LiNbO_3 / В. Ю. Яковлев и др. // *Физика твердого тела.* 2001. 43 (8). С. 1520–1524.
12. Krol D. M., Blasse G., Powell R. C. The influence of the Li / Nb ratio on the luminescence properties of LiNbO_3 // *J. Chem. Phys.* 1980. 73 (1). Р. 163–166.
13. Люминесцентные свойства номинально чистых монокристаллов ниобата лития различного генезиса / Н. В. Сидоров и др. // *Труды Кольского научного центра РАН.* 2019. 10. С. 323–328.
14. Luminescence properties of the yttrium and gadolinium tantalate-niobates / O. Voloshyna et al. // *Solid State Phenomena.* 2015. 230. Р. 172–177.
15. Hydrogen in Lithium Niobate / J. M. Cabrera et al. // *Adv. Phys.* 1996. 45 (5). Р. 349–392.

Сведения об авторах

Сидоров Николай Васильевич

доктор физико-математических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия, n.sidorov@ksc.ru

Теплякова Наталья Александровна

кандидат физико-математических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия, n.tepliakova@ksc.ru

Палатников Михаил Николаевич

доктор технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия, m.palatnikov@ksc.ru

Пикулев Виталий Борисович

кандидат физико-математических наук, Петрозаводский государственный университет, г. Петрозаводск, Россия, pikulev@petsu.ru

Смирнов Максим Владимирович

аспирант, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия, max-17000@yandex.ru

Sidorov Nikolay Vasilievich

Dr. Sc. (Physics & Mathematics), Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, Russia, n.sidorov@ksc.ru

Tepliyakova Natalya Aleksandrovna

PhD (Physics & Mathematics), Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, Russia, n.tepliyakova@ksc.ru

Palatnikov Michail Nikolaevich

Dr. Sc. (Engineering), Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, Russia, m.palatnikov@ksc.ru

Pikulev Vitaly Borisovich

PhD (Physics & Mathematics), Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia, pikulev@petsu.ru

Smirnov Maxim Vladimirovich

PhD Student, Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, Russia, max-17000@yandex.ru

DOI: 10.37614/2307-5252.2020.3.4.038

УДК 546.723:66.061.352

ЭКСТРАКЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЖЕЛЕЗА (III) ИЗ ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ НИКЕЛЕВЫХ И КОБАЛЬТОВЫХ РАСТВОРОВ

А. Ю. Соколов, А. Г. Касиков

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ «Кольский научный центр РАН», Апатиты, Россия

Аннотация

Изучено экстракционное извлечение железа (III) из высококонцентрированных хлоридных никелевых и кобальтовых растворов. Установлено, что наиболее предпочтительным экстрагентом для глубокого извлечения железа (III) из высококонцентрированного никелевого раствора является трибутилфосфат. Для очистки кобальтового раствора эффективной является смесь алифатических кетонов и спиртов.

Ключевые слова:

экстракция, железо (III), хлоридный никелевый раствор, хлоридный кобальтовый раствор.

EXTRACTION OF IRON (III) FROM HIGHLY CONCENTRATED NICKEL AND COBALT SOLUTIONS

A. Yu. Sokolov, A. G. Kasikov

Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC "Kola Science Centre RAS", Apatity, Russia

Abstract

The extraction of iron (III) from highly concentrated chloride nickel and cobalt solutions has been studied. It has been established that tributyl phosphate is the most preferred extractant for the deep extraction of iron (III) from highly concentrated nickel solution. A mixture of aliphatic ketones and alcohols is effective for cleaning cobalt solution.

Keywords:

extraction, iron (III), nickel chloride solution, cobalt chloride solution.

Производство солей металлов, в частности их хлоридов, является одним из активно развивающихся направлений в современной цветной металлургии в связи с широким спектром

возможного применения. Так, например, хлорид никеля, помимо его использования в гальванотехнике, может применяться для синтеза хемосорбентов [1] и выступать в качестве катализатора [2]. Важное значение имеет также хлорид кобальта, нашедший применение практически во всех сферах человеческой деятельности [3, 4]. Стоимость никеля и кобальта в солях, как правило, на 20–30 % выше, чем стоимость товарных металлов, так как для получения реактивных хлоридов никеля и кобальта используют чистые металлы или оксиды [3, 5, 6]. Снизить затраты на получение солей никеля и кобальта можно, если использовать их обрезь или стружку, которая реализуется обычно по более низкой цене.

Для получения хлоридных солей из обрезки первоначально надо провести операцию ее растворения. Для этого может быть использована ее обработка соляной кислотой или растворение в присутствии хлора. При обработке кислотой процесс идет медленно и сопровождается выделением взрывоопасного водорода. При хлорировании металлов в чистых растворах солей скорость процесса также является очень низкой из-за плохой растворимости хлора в водных растворах. Кроме того, при пропускании хлора возможен прорыв в атмосферу этого опасного газа. Решить данную проблему возможно, если процесс гидрохлорирования вести по способу [7] в присутствии ионов поливалентного металла, например железа. При этом обеспечивается получение очень концентрированных по никелю или кобальту растворов, которые после очистки от железа могут без предварительной упарки поступать на кристаллизацию.

Жидкостная экстракция является эффективным методом очистки хлоридных растворов от железа (III). Однако в связи с тем, что растворение обрезки происходит при повышенных температурах [7], необходимо использовать экстрагенты с высокой температурой вспышки. Целью данной работы является изучение экстракционной очистки концентрированных растворов хлорида никеля и кобальта при повышенной температуре с использованием различных видов экстрагентов.

Оборудование и реактивы

Модельные растворы хлорида никеля с добавлением хлорида железа (III) готовили растворением навески $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в дистиллированной воде. Соли соответствовали марки «ч.». Модельные растворы хлорида кобальта готовили путем упаривания хлоридного кобальтового электролита с последующим введением в него расчетного количества $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

В качестве экстрагентов использовали: октанон-2 марки «ч.», окстанол-1 марки «ч.», деканол-1 марки «ч.», деканол-4 марки «ч.», деканол-5 марки «ч.», додеканол-3 марки «ч.», ундеканон-2 марки «ч. д. а.», трибутилфосфат (ТБФ) марки «х. ч.». Инертный разбавитель — Solvesso 150 ND.

Концентрацию железа и никеля в водной фазе определяли с использованием атомно-абсорбционного спектрометра «Квант-2А». Концентрацию металлов в органической фазе определяли по разнице его содержания в исходном растворе и рафинате.

Методика эксперимента

Жидкостная экстракция проводилась интенсивным перемешиванием смеси водной и органической фаз при различных соотношениях органической (О) и водной (В) фаз в течение 5 мин при повышенной температуре на магнитной мешалке с функцией подогрева IKA C-MAG HS 7 digital, а при комнатной температуре — в делительной воронке. При повышенной температуре по окончании процесса во избежание кристаллизации соли жидкости переносили в предварительно нагретую делительную воронку, с помощью которой отделяли водную фазу от органической.

Результаты и их обсуждение

Высококонцентрированные хлоридные никелевые растворы стабильны только при повышенной температуре, в связи с чем определена минимальная температура, при которой не происходит кристаллизация хлорида никеля. Параллельно определялась плотность раствора NiCl_2 при различных температурах (рис. 1). Установлено, что при концентрации $\text{Ni}^{2+} = 340 \text{ г}\cdot\text{дм}^{-3}$ кристаллизация хлорида никеля начинается при 40 °С, поэтому дальнейшая работа по очистке раствора NiCl_2 от железа (III) проводилась при 50 °С. Особенностью высококонцентрированных растворов является их высокая плотность даже при повышенной температуре, что позволяет использовать для экстракции органические растворители с высокой плотностью.

Алифатические спирты и кетоны ранее зарекомендовали себя как эффективные экстрагенты для извлечения железа (III) [8, 9], поэтому изучено извлечение железа (III) из концентрированных никелевых растворов с использованием октанона-2, октанола-1 и их смеси в соотношении 1 : 1

(рис. 2). Установлено, что экстракционная способность экстрагентов к железу (III) возрастает в ряду октанол-1 < октанон-2 < их смесь в соотношении 1 : 1. Однако с ростом концентрации хлорида никеля наблюдается выравнивание степени извлечения железа (III), и при концентрации никеля 335 г·дм⁻³ она практически идентична для всех трех экстрагентов.

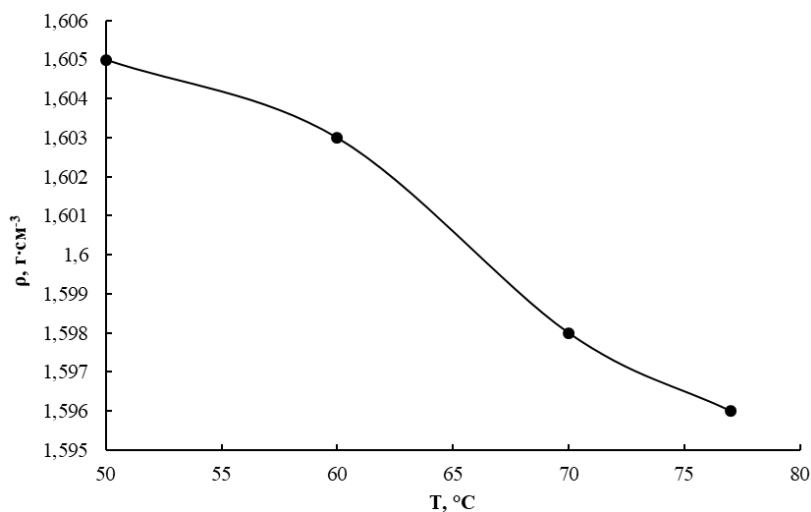


Рис. 1. Зависимость плотности раствора хлорида никеля от температуры. $C(\text{Ni}^{2+}) = 340 \text{ г·дм}^{-3}$

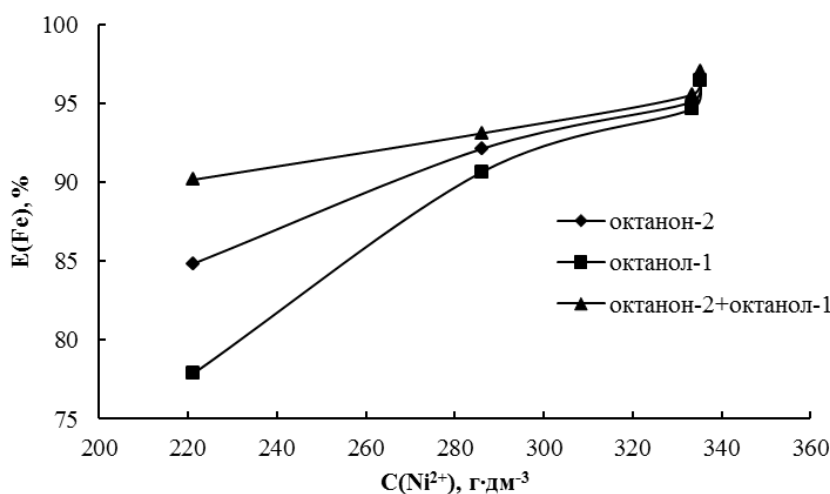


Рис. 2. Зависимость степени извлечения железа (III) от концентрации хлорида никеля. $C(\text{Fe (III)}) = 11,2 \text{ г·дм}^{-3}$, $O : B = 1 : 1$, $T = 323 \text{ К}$

Однако вышеуказанные жидкости имеют недостаточно высокую температуру вспышки [10], поэтому их использование в промышленности при повышенной температуре нежелательно. В связи с этим для экстракции железа (III) опробованы более высокомолекулярные спирт (деканол-1) и кетон (ундеканон-2). (табл. 1). Установлено, что по сравнению с октанолом-1 и октанон-2 более высокомолекулярные деканол-1 и ундеканон-2 экстрагируют железо (III) хуже.

Таблица 1

Зависимость степени извлечения железа (III) от типа экстрагента

Экстрагент	$C(\text{Fe}^{3+})$ в рафинате, г·дм ⁻³	$E(\text{Fe})$, %	$C(\text{Ni})$ в о. ф., г/л	$E(\text{Ni})$, %
Ундеканон-2	0,90	72,2	0,155	0,06
Деканол-1	0,95	63,9	1,05	0,39

Примечание. $C(\text{Ni}^{2+}) = 263 \text{ г·дм}^{-3}$, $C(\text{Fe}^{3+}) = 3,6 \text{ г·дм}^{-3}$, $O : B = 1 : 1$, $T = 50 \text{ °C}$.

По полученным данным проведено изучение экстракции железа (III) из концентрированных никелевых растворов различными видами экстрагентов при соотношении $O : B = 2 : 1$ (табл. 2).

В качестве экстрагентов использовались ундеканон-2 как экстрагент, показавший наилучшую степень извлечения из представленных в табл. 1, и 80 %-й раствор ТБФ в ароматическом разбавителе Solvesso 150 ND. Из полученных данных видно, что для количественной очистки раствора от железа (III) необходимо использовать ТБФ, однако соэкстракция никеля трибутилфосфатом в четыре раза больше, чем ундеканон-2.

Таблица 2

Зависимость степени извлечения железа (III) при О : В = 2 : 1

Экстрагент	$C(Fe^{3+})$ в рафинате, г·дм ⁻³	$E(Fe^{3+})$, %	$C(Ni^{2+})$ в о. ф., г/л	$E(Ni^{2+})$, %
Ундеканон-2	0,053	98,1	0,3	0,1
ТБФ	< 0.001	> 99,9	0,37	0,4

Примечание. $C(Ni^{2+}) = 310$ г·дм⁻³, $C(Fe^{3+}) = 2,8$ г·дм⁻³, $C(HCl) = 0,1$ М, $T = 50$ °С.

Помимо получения хлорида никеля, важным направлением в цветной металлургии является получение хлорида кобальта [4], при производстве которого из отходов производства катодного кобальта также необходима железоочистка. В отличие от никеля, ТБФ способен достаточно хорошо экстрагировать кобальт из хлоридных растворов [11], поэтому для извлечения железа (III) использовали высокомолекулярные алифатические спирты и кетоны.

Из-за отсутствия данных по извлечению Fe (III) спиртами с числом атомов углерода 10–12 изучена экстракция железа (III) из раствора соляной кислоты высокомолекулярными алифатическими спиртами и смесями спиртов с кетонами (рис. 3). Спирты с числом атомов углерода 10–12 выбраны в связи с их низкой растворимостью в водной фазе [8]. Как видно из рис. 3, среди используемых спиртов максимальное извлечение Fe (III) достигается додеканолом-3.

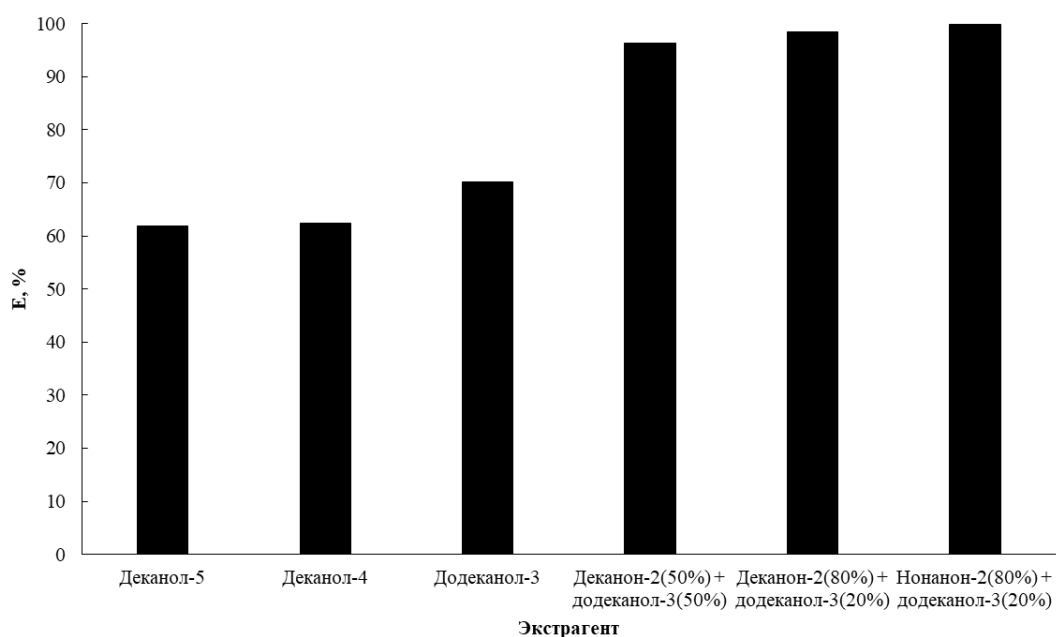


Рис. 3. Зависимость степени извлечения железа (III) из раствора соляной кислоты кислородсодержащими экстрагентами. $C(Fe^{3+}) = 9,33$ г·дм⁻³, $C(HCl) = 6$ М, О : В = 1 : 1, $T = 20$ °С

Эффективность смесей с концентрацией кетонов 80 об. %, представленных на рис. 3, практически идентична, поэтому для извлечения железа (III) из кобальтового раствора использовали смесь деканон-2 (80 %) + додеканол-3 (20 %) в связи с меньшей растворимостью деканона-2 по сравнению с нонанон-2 (табл. 3). За две ступени экстракции при соотношении О : В = 1 : 1 в рафинате осталось менее 1 мг·дм⁻³ Fe (III). При этом в органическую фазу переходит всего 47 мг кобальта (II).

Извлечение железа (III) смесью деканон-2 (80%) + додеканол-3 (20 %) из концентрированного кобальтового раствора при различном соотношении O : B

Соотношение O : B	$C(\text{Fe}^{3+})$ в рафинате, г·дм ⁻³	$E, \%$	D
1 : 1	0,05	98,4	63,0
1 : 2	0,14	95,6	21,8
1 : 3	0,26	91,9	11,3
1 : 5	0,58	81,9	4,50

Примечание. $C(\text{Co}^{2+}) = 180,8 \text{ г·дм}^{-3}$, $C(\text{Fe}^{3+}) = 9,33 \text{ г·дм}^{-3}$, $C(\text{Na}^+) = 4,35 \text{ г·дм}^{-3}$. $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$.

Таким образом, для извлечения железа (III) из хлоридного кобальтового раствора предпочтительно использовать смеси на основе алифатического кетона.

Заключение

Изучена возможность экстракционной очистки высококонцентрированных хлоридных никелевых и кобальтовых растворов от железа (III). Установлено, что при использовании 80 %-го раствора ТБФ достигается количественное извлечение Fe (III) из хлоридного никелевого раствора при $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ и соотношении O : B = 2 : 1. Для количественной очистки кобальтового раствора рекомендована экстракция железа (III) смесью деканона-2 (80 %) с додеканолом-3 (20 %) при соотношении O : B = 1 : 1 на двух ступенях. Полученные данные свидетельствуют о возможности эффективного очищения высококонцентрированных хлоридных растворов от железа, что можно использовать при получении хлоридных солей никеля и кобальта из их металлических отходов.

Литература

1. Волокнистый хемосорбент оксида серы (IV) и аммиака на основе комплексных соединений хлорида никеля (II) с моноэтаноламином / Р. Е. Хома и др. // Вестник ОНУ. 2016. Т. 21, вып. 1 (57). С. 92–101.
2. Вортынец А. В., Мочалов Г. М., Вортынец В. М. Кинетика каталитического восстановления SiCl_4 водородом в присутствии хлорида никеля // Неорганические материалы. 2012. Т. 49, № 1. С. 3–7.
3. Резник И. Д., Соболев С. И., Худяков В. М. Кобальт: в 2 т. Т. 2. М.: Машиностроение, 1995. 469 с.
4. Kasikov A. G., Dyakova L. V., Vagrova E. G. Preparation of Cobalt (II) Salts by Extractive Conversion Theoretical Foundations of Chemical Engineering // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2016. Vol. 50, No. 5. P. 836–840.
5. А. с. 1773871 А1 СССР, МПК С 01 G 3/09. Способ получения хлорида никеля (II) реактивной квалификации / Абрамов Л. А., Батура З. Е., Рядченко А. Г., Галанцева Т. В. № 4879778/26; заявл. 18.09.90; опубл. 07.11.92, Бюл. № 41. 4 с.
6. Пат. 16403 Республика Казахстан, МПК С 01 G 53/09. Способ получения хлорида никеля (II) / Бекенова Г. С.; опубл. 15.11.2005.
7. Пат. 2711068 Рос. Федерация, МПК С 01 G 53/09 С 22 В 7/00 С 22 В 1/08. Способ получения хлорида никеля / Касиков А. Г., Кшуманева Е. С., Соколов А. Ю. № 2019122228; заявл. 11.07.2019 г.; опубл. 15.01.2020, Бюл. № 2. 12 с.
8. Экстракция железа (III) из хлоридных никелевых растворов алифатическими кетонами / А. Г. Касиков и др. // Журнал прикладной химии. 2019. Т. 92, вып. 8. С. 1015–1020.
9. Касиков А. Г., Соколов А. Ю. Экстракционное извлечение железа (III) из растворов хлороводородной кислоты изомерами октанола в инертных разбавителях // Современные наукоемкие технологии. 2019. № 3, ч. 2. С. 187–192.
10. PubChem. Open Chemistry Database [Электронный ресурс]. URL: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov> (дата обращения: 25.03.2020).
11. Золотов Ю. А., Иофа Б. З., Чучалин Л. К. Экстракция галогенидных комплексов металлов. М.: Наука, 1973. 379 с.

Сведения об авторах

Соколов Артем Юрьевич

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия, aiu.sokolov@ksc.ru

Касиков Александр Георгиевич

кандидат химических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия, a.kasikov@ksc.ru

Sokolov Artem Yurievich

Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, Russia, aiu.sokolov@ksc.ru

Kasikov Alexander Georgievich

PhD (Chemistry), Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, Russia, a.kasikov@ksc.ru

DOI: 10.37614/2307-5252.2020.3.4.039

УДК 669.213.634

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И ПАРЦИАЛЬНОГО ДАВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА НА ГЛУБИНУ АВТОКЛАВНОГО ОКИСЛЕНИЯ АКТИВНОГО УГЛЕРОДА В МОДЕЛЬНЫХ СМЕСЯХ, ИМИТИРУЮЩИХ ДВАЖДЫ УПОРНЫЙ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИЙ КОНЦЕНТРАТ**А. Степанова**

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет), Санкт-Петербург, Россия

Аннотация

Рассматривается влияние парциального давления кислорода и температуры на автоклавное окисление активного углерода различной крупности. Углерод представляет собой основной природный органический сорбент в золотосульфидных рудах, участвующий в процессе прег-роббинга. С целью преодоления прег-роббинга нами был разработан план эксперимента по удалению углерода из реакционной смеси. Результаты этой работы представлены в статье.

Ключевые слова:

упорные золотосульфидные руды, явление прег-роббинга, автоклавное окисление.

THE INFLUENCE OF TEMPERATURE AND PARTIAL PRESSURE OF OXYGEN ON THE EXTENT OF AUTOCLAVE OXIDATION OF ACTIVE CARBON IN THE MODEL MIXTURES, SIMULATING REFRACTORY GOLD-CONTAINING CONCENTRATE**A. Stepanova**

Saint Petersburg State Institute of Technology, Saint Petersburg, Russia

Abstract

The article considers the effect of partial pressure of oxygen and temperature on autoclave oxidation of active carbon of various sizes. Carbon is the main natural organic sorbent in gold-sulfide ores, which is involved in the preg-robbing process. In order to overcome preg-robbing, we developed an experiment plan of removing carbon from the reaction mixture. The results of this work are presented in the article.

Keywords:

refractory ash-sulfide ores, preg-robbing phenomenon, autoclave oxidation.

В настоящее время запасы легкодоступного рассыпного золота постепенно сокращаются, такое положение вещей привело к разработкам технологических усовершенствований в переработке рудного золота. Вместе с новыми сырьевыми источниками неизбежно развиваются и новые технологические методы, подходы и приёмы обработки руд; в ряде случаев становится рентабельным и, следовательно, возможным извлечение золота из упорных и бедных золотосодержащих руд.

Рудные месторождения по вещественному составу и условиям образования можно разделить на группы. Пиритные и арсенопиритные рудные месторождения изоморфного тонковкрапленного золота являются упорными или дважды упорными, чаще всего они включают в себя углистые вещества, обладающие высокой сорбционной активностью по отношению к растворимым комплексам золота. Другими словами, к категории упорных руд можно отнести руды, извлечение из которых прямым цианированием неэффективно. Содержание золота в таких рудах обычно невелико (от 0,5 до 4 г/т) и связано с высокой дисперсией части золота в сульфидных минералах [1].

По оценкам геологов, доля руд, содержащих «упорное золото», составляет более 30 % от общих запасов золота в мире. Переработка их требует применения специальных технологий, зачастую дорогостоящих и многоступенчатых. Обычной практикой переработки таких руд является их обогащение с применением флотационных и гравитационных методов.

В настоящее время наиболее эффективными являются гидрометаллургические методы переработки упорных золотосодержащих руд, среди них можно выделить автоклавный метод. Его достоинствами являются отсутствие вредоносных газовых выбросов и перевод мышьяка в относительно безвредный арсенат железа, который можно складировать в обычных хвостохранилищах [2]. Автоклавный метод вскрытия в последнее время получил довольно широкое применение, в том числе и для углеродистых руд. Широкое применение этого метода переработки упорных руд обусловлено несколькими причинами: установлением жестких норм ПДК на содержание диоксида серы и триоксида мышьяка в атмосфере и большим извлечением золота по сравнению с обжигом при последующем цианировании. Метод основан на окислении кислородом упорного золотосодержащего концентрата в водной среде при повышенных температурах и давлении. В результате ассоциированное с сульфидами золото освобождается и становится доступным для выщелачивания цианидным раствором. Однако при переработке руд методом автоклавного окисления зачастую наблюдается явление, получившее в золотодобывающей промышленности название *preg-robbing*. Термин *preg-robbing* (от англ. *pregnant solution*, *pregnant slurry* — насыщенный раствор / пульпа, готовая к извлечению золота; *rob*, *robbery* — ограбление) впервые ввел в обращение Г. Смит [3]. Это устоявшийся технический термин, обозначающий комплекс физико-химических явлений, не прогнозируемо и резко снижающих извлечение золота в исследуемом процессе. Считается, что основным процессом, обуславливающим *прег-роббинг*, является необратимая неконтролируемая сорбция золота на углистых или других природных органических сорбентах концентрата [4]. На рис. 1 представлена циклическая схема *прег-роббинга* на примере сорбции хлоридного комплекса золота.

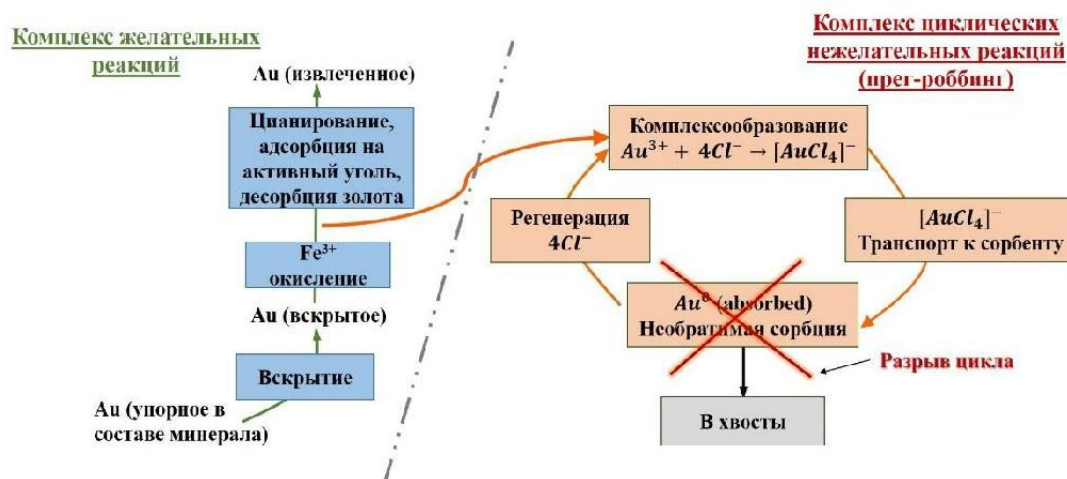


Рис. 1. Явление *прег-роббинга* на примере сорбции хлоридного комплекса золота

Под действием кислорода присутствующее в углисто-сульфидных концентратах железо (II) окисляется до железа (III), которое в последствии окисляет золото. Хлорид-ион переводит золото в раствор в виде растворимого комплекса тетрахлораурата $[AuCl_4]^-$, который практически полностью сорбируется на углистых частицах концентрата, при этом происходит регенерация свободного хлорид-иона и цикл замыкается. Восстановленное на углеводе золото не подвергается последующему выщелачиванию и попадает в хвосты.

Чтобы преодолеть *прег-роббинг* и повысить извлечение золота необходимо каким-либо образом разорвать данный цикл, и одним из вариантов является полное окисление углерода, представляющего собой основной сорбент в золотосульфидных углистых рудах.

Целью настоящей работы является выбор оптимальных параметров для окисления углерода в процессе автоклавного вскрытия, а также оценка влияния различных факторов, таких как температура, парциальное давление кислорода и время пребывания пульпы в автоклаве, на окисление активного углерода, участвующего в *прег-роббинге*. Для этого нами разработан полный факторный эксперимент, где управляемыми параметрами являются температура, парциальное давление

кислорода и размер частиц активированного угля, за функцию отклика в эксперименте была принята степень выгорания угля.

Для проведения опыта нами выбраны модельные объекты, представляющие из себя смесь высокочистого оксида кремния (с размерами частиц -250 мкм) и активированного угля фракцией -25 мкм. Масса исходной навески составляла 150 г в каждом опыте, концентрация угля по массе 5 %. Отношение Ж : Т = 3 : 1. Растворителем в данной серии опытов является водопроводная вода.

Для исключения возможного наличия карбонатов исходная пульпа была подкислена серной кислотой до $pH < 2$. Автоклавное выщелачивание проводили в титановом автоклаве ёмкостью 1 л. Нагрев автоклава производился при помощи раздвижного электронагревателя. Установка была оснащена регулятором давления и расходомерами потоков газов на входе и на выходе из автоклава (Bronkhorst, Голландия). Расход кислорода на входе в автоклав регулировался поддержанием уставки по общему давлению, расход газов на выходе поддерживался постоянным — 0,7 нл/мин. Отходящие из автоклава газы для измерения в них концентраций CO_2 , CO , O_2 и N_2 подавались на газовый хроматограф «Цвет-800».

В представленных опытах автоклавное выщелачивание проводили в течении 6 ч при температуре 240, 200 °С и при парциальном давлении кислорода 1 и 16,5 бар. Рис. 2 отображает зависимость количества CO_2 и CO в смеси по времени опыта, представлены интегральные кривые расхода CO_2 , и CO , выделившихся в процессе автоклавного окисления. Из рис. 2 видно, что при повышенном парциальном давлении кислорода процесс окисления идет активно, это связано с высокой концентрацией кислорода в жидкой фазе пульпы. При той же температуре, но при низком парциальном давлении тот же процесс идет гораздо медленнее или вяло. Так же можно отследить влияние температуры на процесс, при высоких температурах окисление углерода проходит значительно активней, чем при низких.

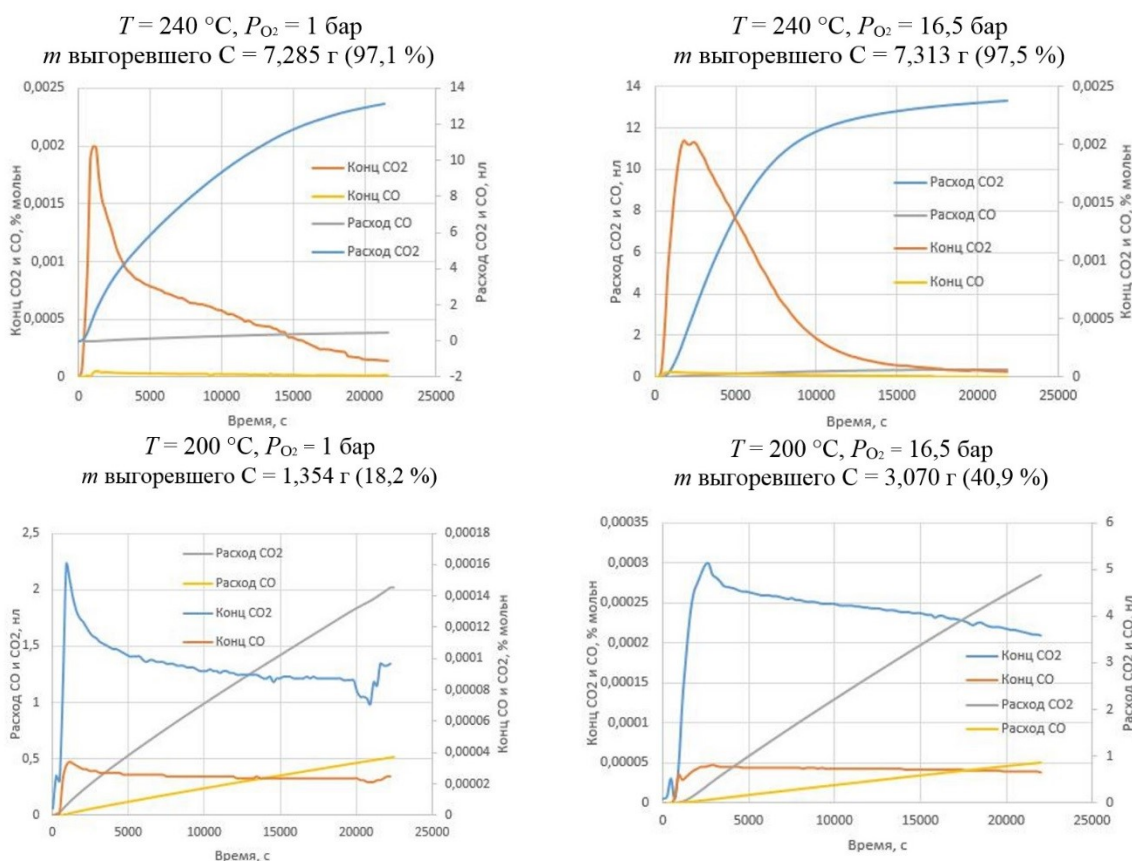


Рис. 2. Зависимость окисления угля при различных температуре и парциальном давлении кислорода

В дальнейшем нами планируется продолжение исследования влияния комплекса параметров на автоклавное окисление активированного угля. А также вывод кинетического уравнения, описывающего окисление углерода в автоклаве.

Литература

1. Лапин А. Ю., Битков Г. А., Шнеерсон Я. М. Автоклавно-гидрометаллургическая переработка упорных золотосодержащих сульфидных материалов при пониженных температурах // Цветные металлы. 2011. № 12. С. 39–44.
2. Автоклавные процессы переработки золотосодержащих концентратов / Л. В. Чугаев и др. // Цветные металлы. 1998. № 2. С. 56–60.
3. Smith G. C. Discussion of Refractory Ore / Carlin Gold Mining Company. 1968. (Unpublished).
4. Воробьев-Десятовский Н. В. Упорные руды: признаки, причины упорности и способы ее преодоления // Золото и технологии. 2018. С. 22–40.

Сведения об авторе

Степанова Алёна

студентка пятого курса, специалист, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет), г. Санкт-Петербург, Россия, alenastepanova_d@mail.ru

Stepanova Alyona

Fifth-year Student, Specialist, Saint Petersburg State Institute of Technology, Saint Petersburg, Russia, alenastepanova_d@mail.ru

DOI: 10.37614/2307-5252.2020.3.4.040

УДК 539.216.

КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ МИКРОКОНУСНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ГУБЧАТОМ ТИТАНЕ

К. В. Степанова, А. М. Шульга, Н. М. Яковлева, А. Н. Кокатеев

Петрозаводский государственный университет, Петрозаводск, Россия

Аннотация

Впервые получены микроконусные структуры TiO₂ при анодировании пористых порошковых материалов из губчатого титана. Установлено, что при определенных условиях анодирования в 10 % H₂SO₄ + 0,15 % HF на поверхности микрочастиц спеченного порошка наряду с ростом рентгеноаморфной нанопористой пленки TiO₂ формируется совокупность микроконусов со структурой анатаза. Микроконусы (высота до 7 мкм, диаметр основания до 5 мкм) состоят из многослойных наноразмерных образований. Подобные структуры перспективны для изготовления новых наноматериалов для каталитических и сенсорных устройств.

Ключевые слова:

пористые порошковые материалы, титановая губка, анодирование, микроконусы, кристаллический, наноструктурированный.

CRYSTALLINE MICROCONE COATINGS ON TITANIUM SPONGE

K. V. Stepanova, A. M. Shulga, N. M. Yakovleva, A. N. Kokatev

Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia

Abstract

For the first time it was shown how to obtain microcone-shaped TiO₂ structures by means of anodizing of porous powder materials made of titanium sponge. It was established that during anodizing in 10 % H₂SO₄ + 0,15 % HF electrolyte along with the growth of the X-ray amorphous nanoporous TiO₂ film a set of microcones with anatase crystalline structure is formed on the surface of titanium sponge powder particles. Microcones (height is up to 7 μm, base diameter is up to 5 μm) consist of multilayer nanoscale structures. Such structures are promising for the manufacture of new nanomaterials for catalytic and sensor devices.

Keywords:

porous powder materials, titanium sponge, anodizing, microcones, crystalline, nanostructured.

Показано, что условия синергии процессов роста и растворения оксидной пленки, реализуемые при анодировании Ti во фторсодержащих электролитах, приводят к формированию самоорганизованных нанотрубчатых анодно-оксидных пленок (АОП) [1]. Интерес к нанотрубчатым АОП на Ti объясняется такими их свойствами, как высокая удельная поверхность, хорошая адгезия

к подложке, биосовместимость, фотокаталитическая активность. Несколько лет назад было показано, что вольтстатическим анодированием титановой фольги во фторсодержащих водных электролитах при напряжениях свыше 30 В могут быть также получены оксидные пленки в виде совокупности наноструктурированных микроконусов [2]. По мнению авторов, высокая площадь поверхности, морфологическая регулярность, а также кристаллическая структура делает их привлекательными для эффективного использования в литий-ионных батареях [3].

Ранее нами [4] впервые было показано, что при особых условиях анодирования во фторсодержащем водном электролите 10 % H_2SO_4 + 0,15 % HF на поверхности образцов пористых порошковых материалов из губчатого титана происходит формирование рентгеноаморфных самоорганизованных наноструктурированных пленок TiO_2 с размерами пор / трубок в диапазоне от 30 до 70 нм, толщиной от 250 до 350 нм. Причем наряду с участками, характеризующимися наличием регулярно расположенных пор, выявлены и области, имеющие трубчатое строение. Также обнаружено, что рост на поверхности микрочастиц губчатого титана самоорганизованной нанопористой или нанотрубчатой пленки происходит как в условиях гальваностатического процесса при значениях тока, не превышающих 0,15 мА/см², так и при постоянном напряжении не более 15 В. Следует отметить, что оптимальное время анодирования составляет 60 мин, поскольку дальнейшее продолжение процесса приводит к резкому возрастанию температуры раствора. Целью данной работы являлось изучение процесса гальваностатического анодирования спеченных порошков губчатого титана в том же электролите (10 % H_2SO_4 + 0,15 % HF), но с применением больших значений токов анодирования.

Объектами исследования являлись пористые порошковые материалы (ППМ) из губчатого порошка технически чистого титана марки ТПП фракции 0,63–1,00 мм с удельной поверхностью 1350 и 12600 см²/г. Образцы изготовлены одноосным прессованием порошка губчатого титана стальным пуансоном в металлической пресс-форме при давлениях 100–120 МПа в форме дисков диаметром 20–30 мм и толщиной 3 мм. Спекание дисков проводилось в вакууме при температуре 1090 °С в течение 70 мин.

Предварительно образцы очищались в ацетоне и этиловом спирте в ультразвуковой ванне, промывались в дистиллированной воде и сушились на воздухе при комнатной температуре. Для анодирования использовалась трехэлектродная электрохимическая ячейка с танталовым катодом и платиновым противэлектродом. Анодирование проводилось при начальной комнатной температуре в гальваностатическом режиме (ГСР). Для характеристики роста АОП в ГСР спеченных порошков целесообразно проводить сравнение зависимостей $U_a(t)$, полученных при постоянных значениях тока, приходящегося на единицу массы образца I_a (мА/г). Было выполнено анодирование при постоянных значениях тока I_a , равных 200, 400 и 1900 мА/г. Продолжительность процесса составляла 60 и 90 мин. Кинетические зависимости роста оксида $U_a(t)$ регистрировались электронным самописцем «ЭРБИЙ-7115», сопряженным с компьютером. Подробно методика анодирования описана в [4].

Морфология поверхности образцов изучалась методами атомно-силовой микроскопии (АСМ) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Параллельно оценивался элементный состав методом энергодисперсионного рентгеновского анализа электронов (ЭДСА). Для АСМ-исследований образцов ППМ из губчатого титана размер области сканирования изменялся в диапазоне от 4 до 25 мкм² с учетом неоднородного рельефа поверхности образцов. Атомная структура образцов до и после анодирования анализировалась методом рентгеноструктурного анализа (РСА).

На рисунке 1 представлены зависимости напряжения от времени $U_a(t)$, зарегистрированные при использовании различных токов гальваностатического процесса. Видно, что при использовании значений тока в интервале $I_a = 200$ –1900 мА/г и $t_a = 60$ и 90 мин вид кинетических зависимостей напряжения от времени $U_a(t)$ характерен для формирования самоорганизованных пористых АОП (рис. 1). На кривых $U_a(t)$ последовательно выделяются участки, соответствующие различным стадиям формирования оксидных пленок: росту барьерного слоя, зарождению и самоорганизации пор, стационарному росту пористого слоя [4]. Необходимо отметить, что при анодировании с использованием тока, равного 200 мА/г, $U_a(t)$ характеризуется стационарным напряжением порядка 10 В, однако после 30 мин процесса наблюдается рост напряжения (рис. 1, кривая 1).

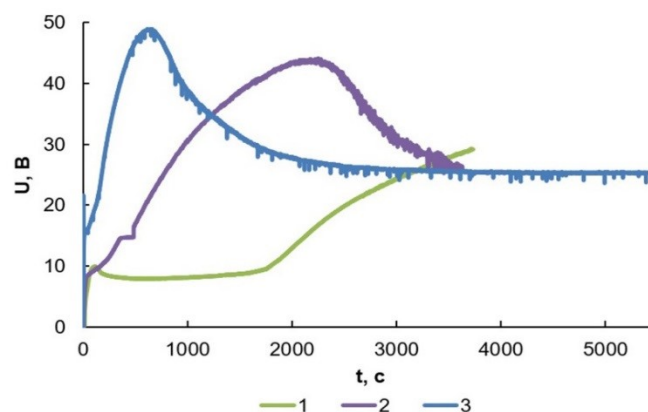


Рис. 1. Кривые $U_a(t)$, полученные при анодировании образцов губчатого Ti в электролите 10 % H_2SO_4 + 0,15 % HF при различных значениях тока I_a :
 1 и 2 — 230 и 430 мА/г ($t_a = 60$ мин); 3 — 1900 мА/г ($t_a = 90$ мин)

При увеличении I_a с 400 до 1900 мА/г возрастает как скорость роста напряжения на стадии формирования барьерного слоя, так и время перехода к стационарному росту. Величина стационарного напряжения в обоих случаях близка к значению $U_a^{стат.} \sim 30$ В. Необходимо отметить, что для $U_a(t)$, полученных при I_a от 400 до 1900 мА/г, также характерно присутствие многочисленных скачков напряжения на стадии стационарного роста пор (рис. 1, кривые 2, 3). Подобное поведение напряжения может быть обусловлено локальным пробоем барьерного слоя.

На следующем этапе было выполнено микроскопическое исследование морфологии поверхности образцов до и после анодирования методом СЭМ. Рельеф поверхности образца до анодирования свидетельствует о достаточно развитой морфоструктуре, характерной для титановой губки [4]. Анализ элементного состава участков поверхности порошка показал, что основным элементом является Ti ($C_{Ti} \approx 90-100$ мас. %), отмечается также наличие С (около 9 мас. %). Наряду с Ti и С фиксируется также наличие О (порядка 20 мас. %). Обнаруженное присутствие кислорода хорошо коррелирует с данными [5] о том, что обычно частицы спеченного порошка покрыты оксидной пленкой толщиной $\delta \sim 80-100$ нм. Присутствие С от 5,5 до 9,3 мас. % может быть обусловлено высокой адсорбционной способностью микрочастиц губчатого титана. Из СЭМ-изображений образцов, анодированных в 10 % H_2SO_4 + 0,15 % HF при $I_a = 200$ мА/г в течение 1 ч (рис. 2, а), видно, что на поверхности наблюдается регулярно пористый рельеф, свидетельствующий о формировании самоорганизованной АОП с открытыми порами со средним эффективным диаметром $\langle d_p \rangle = (50 \pm 10)$ нм.

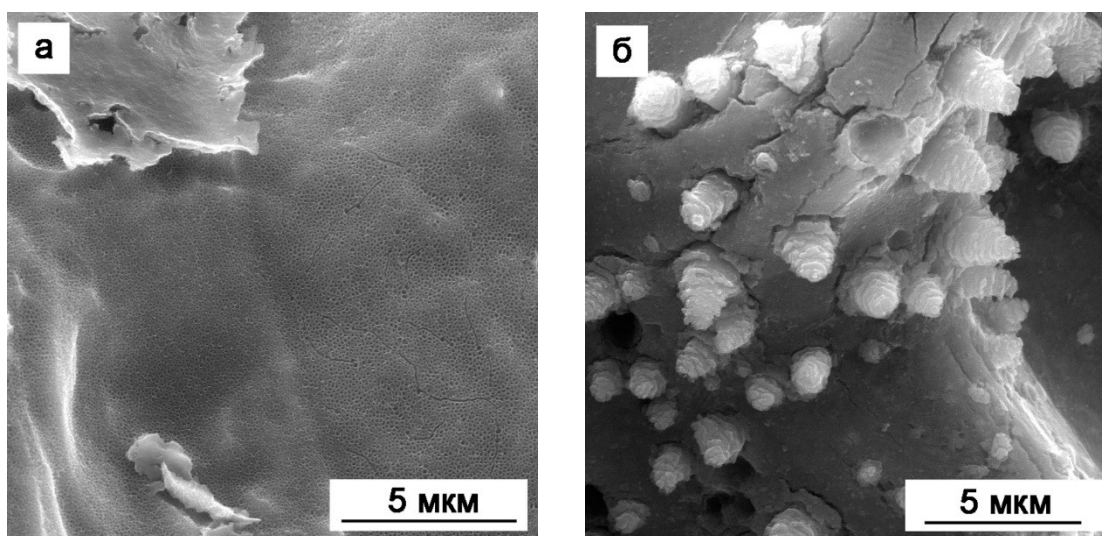


Рис. 2. СЭМ-изображения поверхности образцов губчатого Ti после анодирования в 10 % H_2SO_4 + 0,15 % HF при различных значениях тока I_a :
 а — 200 мА/г; б — 1900 мА/г в течение 60 мин

На СЭМ-изображениях участков поверхности АОП, сформированных в течение 1 ч при больших значениях тока, равных 400 и 1900 мА/г, наблюдаются совокупности округлых микрон неоднородностей. Необходимо подчеркнуть, что если в результате анодирования при $I_a = 400$ мА/г ($t_a = 1$ ч) отмечается наличие таких образований лишь на отдельных участках поверхности микрочастиц, то при $I_a = 1900$ мА/г ($t_a = 60$ –90 мин) они обнаруживаются на всей поверхности образца. При более подробном изучении было обнаружено (рис. 2, б), что выявленные объекты представляют собой конусоподобные образования с размерами оснований в диапазоне от 0,5 до 5 мкм и высотой от 0,5 до 7 мкм, т. е. микроконусы. Видно, что микроконусы, в свою очередь, состоят из многослойных наноразмерных образований (рис. 2, б).

Параллельно для изучения строения поверхности анодированных образцов был применен метод АСМ. Как видно из рис. 3, после анодирования в течение 60 мин при $I_a = 1900$ мА/г наряду с участками поверхности, характеризующимися наличием регулярных открытых пор / трубок диаметром от 10 до 30 нм, присутствуют неравномерно расположенные микроконусы разного размера. Таким образом, после анодирования при $I_a > 200$ мА/г на микрочастицах порошка формируется наноструктурированная оксидная пленка, в теле которой располагаются микроконусные образования.

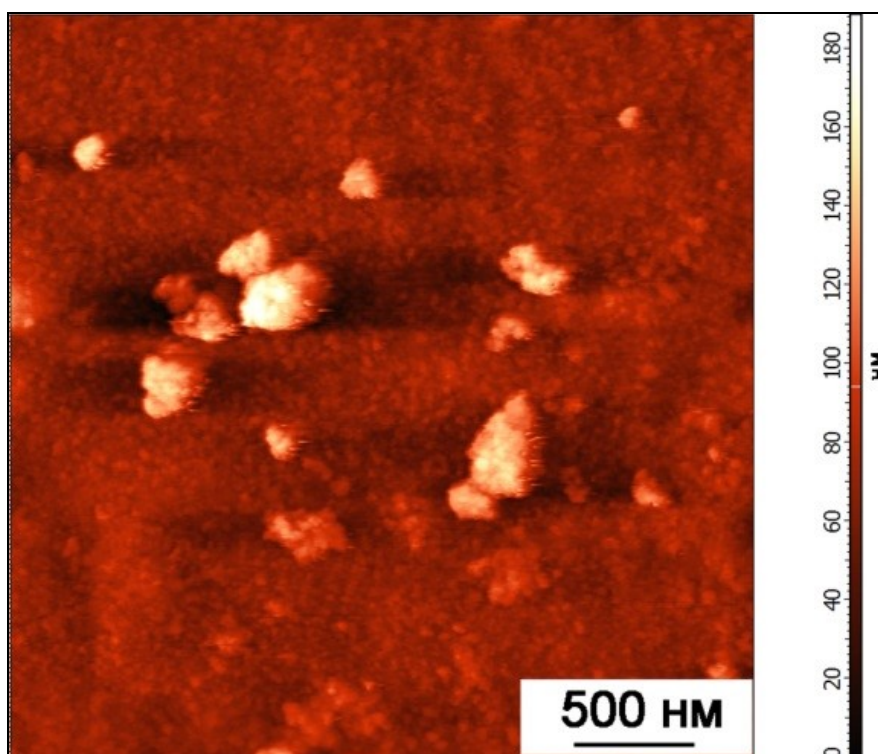


Рис. 3. АСМ-изображение участка поверхности образцов губчатого Тi после анодирования в 10 % H_2SO_4 + 0,15 % HF с использованием тока $I_a = 1900$ мА/г, $T = T_{комн.}$, $t_a = 60$ мин

Согласно полученным методом ЭДСА данным, в состав АОП входят Тi и О. На некоторых участках обнаружено также незначительное количество F. Наличие F может быть обусловлено включением фторсодержащих комплексов в трубчатый оксидный слой АОП в процессе его роста. Значения массовых долей элементов $C_{Nb} \approx 70$ мас. %, $C_O \approx 30$ мас. % показывают, что состав АОП достаточно хорошо соответствует TiO_2 . Методом РСА установлено, что фазовый состав микроконусных образований соответствует кристаллической модификации TiO_2 — анатазу.

Таким образом, при анодировании спеченных порошков губчатого титана в водном фторсодержащем электролите в гальваностатическом режиме при токах в диапазоне от 400 до 1900 мА/г на поверхности микрочастиц порошка формируется самоорганизованная нанопористая или нанотрубчатая оксидная пленка, включающая наноструктурированные микроконусы анатаза. Следовательно, можно говорить о том, что с помощью разработанной методики анодирования спеченных порошков губчатого титана может быть получен новый тип оксидных наноструктурированных микроструктур, перспективных для изготовления новых наноматериалов для каталитических и сенсорных устройств.

Литература

1. Наноструктурирование поверхности металлов и сплавов. Ч. 2. Наноструктурированные анодно-оксидные пленки на Ti и его сплавах / Н. М. Яковлева и др. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2016. Т. 18, № 1. С. 6–27.
2. Park J., Choi J. Formation of well dispersed TiO₂ microcones; the 20 % surface occupation // Applied Surface Science. 2018. Vol. 448. P. 212–218.
3. Rhee O., Lee G., Choi J. Highly Ordered TiO₂ Microcones with High Rate Performance for Enhanced Lithium-Ion Storage // ACS Applied Materials & Interfaces. 2016. Vol. 8 (23). P. 14558–14563.
4. Самоорганизация биоактивного наноструктурированного оксидного слоя на поверхности спеченного порошка губчатого титана при электрохимическом анодировании / А. Н. Кокатев и др. // Журнал технической физики. 2018. Т. 88, вып. 9. С. 1377–1383.
5. Микро- и наноструктура поверхности губчатых частиц порошка титана и ее влияние на свойства пористых материалов из них / В. В. Савич и др. // Нанотехнологии функциональных материалов (НФМ'12): тр. междунар. науч.-технич. конф. СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2012. С. 523–529.

Сведения об авторах

Степанова Кристина Вячеславовна

кандидат технических наук, Петрозаводский государственный университет, г. Петрозаводск, Россия, lady.cristin4ik@yandex.ru

Шульга Алиса Михайловна

инженер, Петрозаводский государственный университет, г. Петрозаводск, Россия, shulga.alisa@gmail.com

Яковлева Наталья Михайловна

доктор физико-математических наук, Петрозаводский государственный университет, г. Петрозаводск, Россия, nmyakov@gmail.com

Кокатев Александр Николаевич

кандидат технических наук, Петрозаводский государственный университет, г. Петрозаводск, Россия, nelan-oksids@bk.ru

Stepanova Kristina Vyacheslavovna

PhD (Engineering), Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia, lady.cristin4ik@yandex.ru

Shulga Alisa Mikhailovna

Engineer, Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia, shulga.alisa@gmail.com

Yakovleva Natalia Mikhailovna

Dr. Sc. (Physics & Mathematics), Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia, nmyakov@gmail.com.

Kokatev Aleksandr Nikolaevich

PhD (Engineering), Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia, nelan-oksids@bk.ru

DOI: 10.37614/2307-5252.2020.3.4.041

УДК 535:361:456.34:882

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОМИНАЛЬНО ЧИСТЫХ КРИСТАЛЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ, ВЫРАЩЕННЫХ ИЗ ШИХТЫ, ЛЕГИРОВАННОЙ БОРОМ

Р. А. Титов, Н. В. Сидоров, Н. А. Теплякова, М. Н. Палатников, И. В. Бирюкова

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ «Кольский научный центр РАН», Апатиты, Россия

Аннотация

Методами спектроскопии КРС, ИК-спектроскопии поглощения, фотоиндуцированного рассеяния света и лазерной коноскопии исследованы особенности структуры и оптические свойства номинально чистых монокристаллов LiNbO₃: В (0,55, 0,69 и 0,83 мол. % В₂O₃), выращенных из шихты, легированной бором. Установлено, что примесь бора приближает к единице коэффициент распределения лития и ниобия в процессе роста, уменьшая количество дефектов Nb_{Li}. Кристаллы LiNbO₃: В, выращенные из расплава конгруэнтного состава с добавкой В₂O₃, по отношению Li / Nb и упорядочению структурных единиц катионной подрешетки приближаются к кристаллам стехиометрического состава.

Ключевые слова:

монокристалл, ниобат лития, легирование, комбинационное и фотоиндуцированное рассеяние света, инфракрасное поглощение.

STRUCTURAL PARTICULARITIES AND OPTICAL PROPERTIES OF LITHIUM NIOBATE SINGLE CRYSTALS GROWN FROM THE CHARGE DOPED BY BORON

R. A. Titov, N. V. Sidorov, N. A. Teplyakova, M. N. Palatnikov, I. V. Biryukova

Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC "Kola Science Centre RAS", Apatity, Russia

Abstract

The analysis of structural particularities and optical properties of $\text{LiNbO}_3 : \text{B}$ (0,55, 0,69 and 0,83 mol. % B_2O_3) was performed by methods of Raman and photoinduced light scattering, infrared absorption and laser conoscopy. It has been established that the boron impurity brings to 1 the distribution coefficient of lithium and niobium in the growing process. Thus, $\text{LiNbO}_3 : \text{B}$ crystals grown from a congruent melt approach the stoichiometric crystals in ordering the structural units of the cation sublattice and the Li / Nb ratio.

Keywords:

single crystal, lithium niobate, doping, Raman and photoinduced light scattering, infrared absorption.

Введение

На сегодняшний день в промышленности используются, главным образом, кристаллы ниобата лития конгруэнтного состава ($\text{LiNbO}_{3\text{конг.}}$, $R = \text{Li} / \text{Nb} = 0,946$) как наиболее композиционно однородные по составу вдоль оси роста. Однако для создания оптических материалов для преобразования излучения с субмикронными периодически поляризованными доменными структурами стехиометрические кристаллы ($\text{LiNbO}_{3\text{стех.}}$) имеют значительные преимущества по сравнению с конгруэнтными кристаллами ввиду наличия у них значительно более низкого коэрцитивного поля [1]. В настоящее время кристаллы LiNbO_3 , близкие к стехиометрическому составу, выращивают в воздушной атмосфере двумя способами: из расплава $\text{Li}_2\text{O} - \text{Nb}_2\text{O}_5$ с 58,60 мол. % Li_2O [2] и из конгруэнтного расплава с добавлением ~ 6 мас. % щелочного растворителя (флюса) K_2O методом HTTSSG (high temperature top speed solution growth [3]). На сегодняшний день метод выращивания кристаллов стехиометрического состава по первой методике в промышленности практически не применяется из-за высокой неоднородности состава и показателя преломления выращенного кристалла вдоль оси роста. В свою очередь, несмотря на высокую сложность получения монокристаллов стехиометрического состава по второй методике (методом HTTSSG), из расплава конгруэнтного состава можно получить монокристаллы высокой степени композиционной однородности.

В настоящее время актуальны разработки нового подхода, заключающегося в выращивании монокристаллов LiNbO_3 с применением флюса B_2O_3 . Этот подход позволяет выращивать кристаллы, приближающиеся по упорядочению структурных единиц катионной подрешетки к кристаллу LiNbO_3 стехиометрического состава, но обладающие значительно меньшим эффектом фоторефракции и высокой композиционной однородностью. При этом, если основное влияние металлических примесей на свойства кристаллов заключается в регулировании концентрации Nb_{Li} [4], то B_2O_3 демонстрирует более широкий спектр возможностей, оказывая влияние на состав и физико-химические особенности расплава и, как следствие, на структурные и оптические свойства выращенных монокристаллов. Обладая малым радиусом и положительным зарядом, ион B^{3+} проявляет свойства сильного комплексообразующего агента. Структурируя расплав и связывая избыточный в расплаве конгруэнтного состава ниобий (т. е. снижая концентрацию дефектов Nb_{Li} в выращенном кристалле), бор выравнивает k_0 (коэффициент распределения) лития и ниобия. Это влияет на упорядочение структурных единиц катионной подрешетки кристалла $\text{LiNbO}_3 : \text{B}$, что приближает его к кристаллу стехиометрического состава. Будучи химически активной комплексообразующей добавкой, бор снижает содержание в расплаве неконтролируемых многозарядных металлических примесей [5], тем самым дополнительно понижая эффект фоторефракции в $\text{LiNbO}_3 : \text{B}$. При этом бор входит в структуру кристалла на уровне концентрации посторонних следовых примесей — $4 \cdot 10^{-4}$ мол. % B_2O_3 [6].

В данной работе методами спектроскопии КРС, ИК-спектроскопии поглощения, лазерной коноскопии и фотоиндуцированного рассеяния света исследованы номинально чистые монокристаллы $\text{LiNbO}_3 : \text{B}$ с различным $R = \text{Li} / \text{Nb}$ ($0,946 < R < 1$), выращенные из расплава конгруэнтного состава с применением флюса B_2O_3 (0,55, 0,69 и 0,83 мол. % B_2O_3 в шихте). Результаты исследований сравнивались с результатами, полученными для номинально чистых кристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{стех.}}$ (58,6 мол. % Li_2O) и $\text{LiNbO}_{3\text{конг.}}$.

Эксперимент

Кристаллы выращивались в воздушной атмосфере методом Чохральского на установке «Кристалл-2», снабженной системой автоматического весового контроля, позволяющей выращивать кристаллы с достаточно воспроизводимыми характеристиками. Номинально чистый кристалл конгруэнтного состава (LiNbO_3 конг.) был выращен из шихты конгруэнтного состава. Кристаллы $\text{LiNbO}_3 : \text{B}$ (0,55, 0,69 и 0,83 мол. % B_2O_3) были получены методом прямого твёрдофазного легирования из расплава конгруэнтного состава [7]. Данный метод заключается в твердофазном взаимодействии прекурсоров Nb_2O_5 , Li_2CO_3 и H_3BO_3 с последующим получением гранулированной шихты в процессе прокаливании смеси в температурной области предплавления (1240–1250 °С). Содержание бора в выращенных кристаллах находилось на уровне следовых количеств $\approx 10^{-4}$ мас. %.

Регистрация ИК-спектров производилась с помощью спектрометра IFS 66 v/s фирмы Bruker. Спектры КРС возбуждались линией 514,5 нм аргонового лазера Spectra Physics (модель 2018-RM) и регистрировались спектрографом T64000 производства фирмы Horiba Jobin Yvon с использованием конфокального микроскопа. Спектры регистрировались с разрешением $1,0 \text{ см}^{-1}$. Обработка спектров производилась с использованием пакета программ Horiba LabSpec 5.0 и Origin 8.1. Точность определения частот, ширин и интенсивностей линий $\pm 1,0$, $\pm 3,0 \text{ см}^{-1}$ и 5 % соответственно. Методика исследований ФИРС и лазерной коноскопии подробно описана в [8]. В экспериментах по ФИРС и лазерной коноскопии применялся лазер Nd:YAG (MLL-100) с длиной волны 532 нм и мощностью от 1 до 160 мВт.

Результаты и их обсуждения

Возможные химические взаимодействия в процессе роста кристалла LiNbO_3 должны быть обязательно учтены, поскольку, зависящие от их образования различного рода комплексы в расплаве влияют на структурные характеристики выращенных кристаллов LiNbO_3 . Согласно данным работы [9], расплав ниобата лития состоит из достаточно устойчивых кластеров и кристаллизация происходит в процессе их присоединения к поверхности растущего кристалла. Поэтому, в первую очередь, структура выращенного кристалла LiNbO_3 будет определяться структурой, размером и разновидностью кластеров в расплаве. Неметаллические примеси, в том числе и примесь бора, обладают иным строением внешней электронной оболочки и иными механизмами химической связи по сравнению с металлическими катионными примесями [6, 10]. Следовательно, они совершенно иначе будут воздействовать на структуру и размер кластеров в расплаве и, как следствие, на структуру и свойства кристаллов LiNbO_3 [6, 10].

Неметаллический элемент бор не входит в кислородно-октаэдрическую структуру кристалла ниобата лития [6], поскольку фаза LiNbO_3 не имеет области растворимости бора в твёрдом состоянии. Таким образом, единственной кристаллизующейся фазой является LiNbO_3 . При этом соединения бора могут быть использованы в качестве флюса и определенным образом структурировать расплав, изменяя его физико-химические характеристики. При кристаллизации ниобата лития из расплава, содержащего бор, будет происходить рост концентрации бора в расплаве, приводящий к увеличению вязкости расплава и снижению температуры кристаллизации. При этом выращенный из такого структурированного расплава, практически не содержащий бора кристалл LiNbO_3 обладает более высокой структурной однородностью по сравнению с номинально чистым кристаллом LiNbO_3 конгруэнтного состава, по оптической однородности приближается к нему, а по виду спектров пропускания к «послепороговым» кристаллам $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$, отличающимся высокой оптической стойкостью к повреждению лазерным излучением [11].

Расчет концентрации Li_2O и структурных дефектов Nb_{Li} в кристалле $\text{LiNbO}_3 : \text{B}$ (0,83 мол. % B_2O_3) по значению температуры Кюри показывает, что с появлением бора в шихте наблюдается увеличение содержания лития в выращенных кристаллах с одновременным снижением концентрации дефектов Nb_{Li} (табл. 1). Можно предположить, что борсодержащие полианионы связывают избыток ниобия в расплаве, образуя при этом устойчивые ковалентные связи с ниобийсодержащими полианионами. Это приводит к увеличению соотношения Li / Nb в $\text{LiNbO}_3 : \text{B}$, в результате чего выращенный кристалл приближается к стехиометрическому по степени упорядочения катионной подрешетки так же, как это происходит при использовании флюса K_2O [12].

Таблица 1

Расчёт концентрации Li_2O ($[\text{Li}_2\text{O}]$, мол. %) и дефектов Nb_{Li} ($[\text{Nb}_{\text{Li}}]$, мол. %) в кристаллах LiNbO_3 конг. и $\text{LiNbO}_3 : \text{B}$ (0,83 мол. % B_2O_3 в шихте) на основе T_c

Формулы для расчёта концентрации Li_2O и дефектов Nb_{Li}	T_c , °C	LiNbO_3 конг.	$\text{LiNbO}_3 : \text{B}$ (0,83 мол. % B_2O_3)
		1145	1189
$T_c = -637,30 + 36,70 \cdot C(\text{Li}_2\text{O})$ [13]	$[\text{Li}_2\text{O}]$	48,56	49,76
$T_c = -11328 + 477,77 \cdot C(\text{Li}_2\text{O}) - 4,551 \cdot C^2(\text{Li}_2\text{O})$ [14]	$[\text{Li}_2\text{O}]$	48,68	50,28
$T_c = 39,26 \cdot C(\text{Li}_2\text{O}) - 760,67$ [15]	$[\text{Li}_2\text{O}]$	48,54	49,66
$T_c = 39,064 \cdot C(\text{Li}_2\text{O}) - 746,73$ [16]	$[\text{Li}_2\text{O}]$	48,43	49,56
$T_c = 3,7827 \cdot C^2(\text{Nb}_{\text{Li}}) - 49,47 \cdot C(\text{Nb}_{\text{Li}}) + 1186,6$ [17]	$[\text{Nb}_{\text{Li}}]$	0,9	0

Приближение структуры кристалла $\text{LiNbO}_3 : \text{B}$ к стехиометрической подтверждают данные КРС, свидетельствующие об увеличении порядка чередования основных, легирующих катионов и вакансий вдоль полярной оси, а также данные ИК-спектров поглощения в области валентных колебаний ОН-групп (табл. 2). Влияние B^{3+} на катионную подрешётку LiNbO_3 проявляется в общем сужении спектральных линий, соответствующих колебаниям катионов металлов в кислородных октаэдрах структуры кристалла (200–300 cm^{-1}) (табл. 2). Для кристаллов $\text{LiNbO}_3 : \text{B}$ линии с частотами 254 и 274 cm^{-1} , отвечающие фундаментальным колебаниям катионов Nb^{5+} и Li^+ $A_1(\text{TO})$ типа симметрии соответственно, демонстрируют общую тенденцию к сужению по сравнению со значением ширины соответствующих спектральных линий кристалла LiNbO_3 конг. (табл. 2).

Таблица 2

Значения параметров полос в ИК-спектре поглощения (ν , S , cm^{-1} , I , отн. ед.) некоторых линий в спектре КРС (ν , S — cm^{-1}) и значение стехиометрии ($R = [\text{Li}] / [\text{Nb}]$) кристаллов LiNbO_3 стех., LiNbO_3 конг., $\text{LiNbO}_3 : \text{B}$ (0,55, 0,69 и 0,83 мол. % B_2O_3 в шихте)

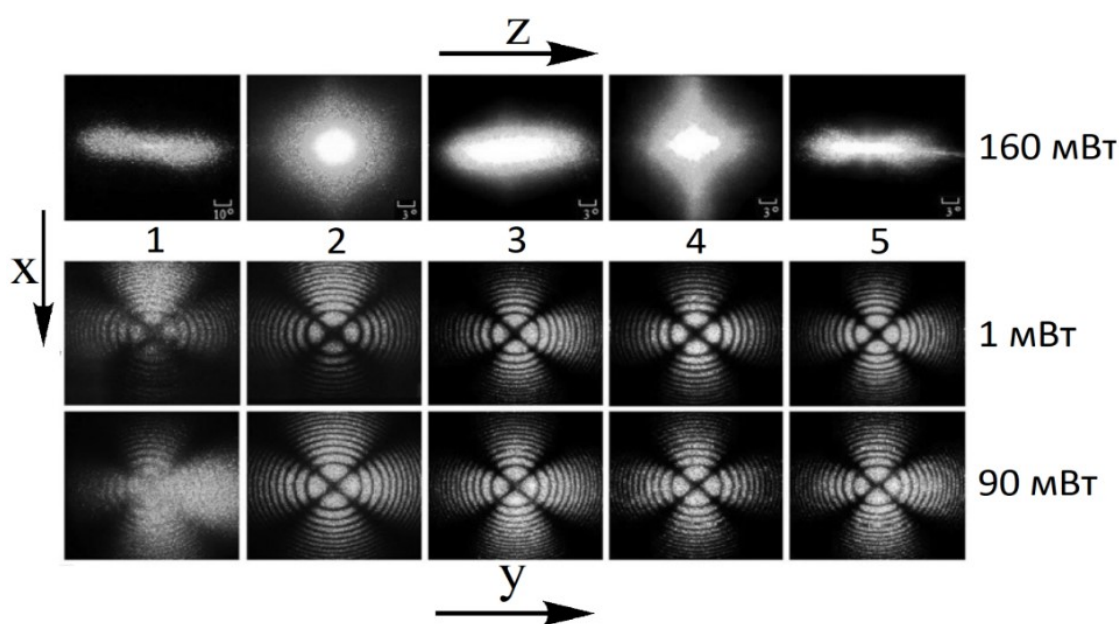
Кристалл	Параметры линий					$R = [\text{Li}] / [\text{Nb}]$
	ИК-спектры поглощения			спектры КРС		
	ν	I	S	ν	S	
LiNbO_3 стех.	3465	0,14	4,28	240	9	1
	3480	0,11	5,37	268	10	
	3488	0,07	8,18	434	10	
LiNbO_3 конг.	3470	0,12	16,4	240	11	0,942
	3483	0,49	24,8	268	14	
	3486	0,33	27,1	434	14	
$\text{LiNbO}_3 : \text{B}$ (0,55 мол. % B_2O_3 в шихте)	3466	0,144	12,5	241	9	0,967
	3480	0,077	17,7	270	13	
	3485	0,333	27,7	432	9	
$\text{LiNbO}_3 : \text{B}$ (0,69 мол. % B_2O_3 в шихте)	3466	0,100	16,2	241	11	0,977
	3481	0,130	20,1	271	12	
	3485	0,104	22,6	432	10	
$\text{LiNbO}_3 : \text{B}$ (0,83 мол. % B_2O_3 в шихте)	3467	0,142	12,5	240	10	0,970
	3480	0,119	19,9	270	13	
	3485	0,288	27,2	432	11	

Присутствие ОН-групп в кристалле LiNbO_3 повышает проводимость, эффект фоторефракции и понижает величину коэрцитивного поля. В ИК-спектре поглощения кристаллов $\text{LiNbO}_3 : \text{B}$ интенсивности и ширины полос, соответствующие валентным колебаниям ОН-групп, меньше, чем в спектре конгруэнтного кристалла (табл. 2). По сравнению с кристаллом конгруэнтного состава, полосы поглощения ИК-спектра кристаллов LiNbO_3 стех. и $\text{LiNbO}_3 : \text{B}$ (0,55 и 0,83 мол. % B_2O_3) более узкие, что указывает на большую упорядоченность подрешетки протонов в стехиометрическом

кристалле и кристаллах, выращенных из расплава, содержащего бор, по сравнению с конгруэнтным кристаллом (табл. 2).

Используя подход, предложенный в [18], мы рассчитали отношение Li / Nb в исследуемых кристаллах LiNbO_3 по параметрам интегральной интенсивности пиков спектров ИК-поглощения, соответствующих валентным колебаниям ОН-групп (табл. 2). Согласно полученным данным, кристаллы $\text{LiNbO}_3 : \text{B}$ приближаются по отношению Li / Nb к 1, что хорошо согласуется с результатами расчётов, приведёнными в табл. 1. Можно заключить, что, в случае приближения отношения Li / Nb к 1, концентрация структурных дефектов (Nb_{Li} , V_{Li}) будет пропорционально снижаться. Эти данные хорошо согласуются с результатами ФИРС и лазерной коноскопии.

Высокую оптическую однородность исследованных в данной работе кристаллов подтверждают коноскопические картины (рис.). Для кристаллов $\text{LiNbO}_3 : \text{B}$ (0,55–0,83 мол. % B_2O_3 в шихте) при мощности лазерного излучения 1 мВт на коноскопических картинах наблюдается близкий к идеальному «мальтийский крест», чего нельзя сказать о кристаллах $\text{LiNbO}_{3\text{конг.}}$ и $\text{LiNbO}_{3\text{стех.}}$. Для кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{стех.}}$ наблюдается значительное размытие коноскопических картин как при малой, так и при большой мощностях лазерного излучения, указывающее на значительную оптическую неоднородность вдоль оси роста (рис.).



Спекл-структура индикатрисы ФИРС ($P = 160$ мВт) и коноскопические картины ($P = 1$ и 90 мВт) кристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{стех.}}$ (1), $\text{LiNbO}_{3\text{конг.}}$ (2) и $\text{LiNbO}_3 : \text{B}$ — 0,55 (3), 0,69 (4) и 0,83 (5) мол. % B_2O_3 соответственно

При большей мощности лазерного излучения (90 мВт) на коноскопических картинах кристаллов $\text{LiNbO}_3 : \text{B}$ (0,55–0,83 мол. % B_2O_3) наблюдаются незначительные признаки аномальной оптической двуосности, связанные, вероятно, с увеличением эффекта фоторефракции (незначительное вытягивание «мальтийского креста» в горизонтальном направлении, углы между его ветвями отличны от 90°) (рис.). Стоит отметить, что эффект фоторефракции в $\text{LiNbO}_{3\text{стех.}}$ существенно больше, чем в $\text{LiNbO}_{3\text{конг.}}$ и в кристаллах $\text{LiNbO}_3 : \text{B}$ (0,55–0,83 мол. % B_2O_3). Сравнительный коноскопический анализ исследованных кристаллов при использовании лазерного излучения мощностью 1 и 90 мВт, а также исследование ФИРС позволяют сделать вывод о том, что оптическая однородность кристалла $\text{LiNbO}_3 : \text{B}$ сравнима с таковой для кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{конг.}}$ и значительно выше оптической однородности кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{стех.}}$ (рис.). Для кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{стех.}}$ характерен более значительный угол θ раскрытия спекл-структуры индикатрисы ФИРС (56°) в отличие от кристаллов $\text{LiNbO}_3 : \text{B}$ (0,55–0,83 мол. % B_2O_3 в шихте), для которых угол θ не превышает 22° [6].

Заключение

Путём направленного структурирования расплава неметаллическим элементом бором можно эффективно регулировать композиционную однородность и особенности вторичной структуры кристалла LiNbO_3 . Структурируя расплав, примесь бора приближает k_0 лития и ниобия к единице, тем

самым по упорядочению структурных единиц катионной подрешётки кристаллы LiNbO_3 : В приближаются к кристаллу $\text{LiNbO}_{3\text{стех.}}$. Рост содержания лития в расплаве и, как следствие, в номинально чистом кристалле LiNbO_3 : В приближает отношение Li / Nb к 1, при этом наблюдается снижение концентрации основных точечных дефектов Nb_{Li} , что объясняет высокую стойкость кристалла LiNbO_3 : В к повреждению оптическим излучением. Таким образом, в работе показано, что можно эффективно регулировать композиционную однородность, особенности вторичной структуры, в том числе количество точечных дефектов катионной подрешетки в кристалле ниобата лития, путём структурирования расплава неметаллическим элементом бором.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-33-90025).

Литературы

1. Shur V. Ya., Akhmatkhanov A. R., Baturin I. S. Micro- and nano-domain engineering in lithium niobate // *Applied Physics Reviews*. 2015. Vol. 2, No. 4. P. 040604(1-22).
2. Кузьминов Ю. С. Электрооптический и нелинейнооптический кристалл ниобата лития. М.: Наука, 1987. 264 с.
3. А. с. Способ выращивания кристаллов ниобата литии / Баласанян Р. Н., Вартамян Э. С., Габриелян В. Т., Казарян Л. М. № 845506; 06.03.81; приоритет от 233.03.79; открытая публикация формулы 27.02.2000.
4. Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны / Н. В. Сидоров и др. М.: Наука, 2003. 255 с.
5. Особенности строения, физико-химические и оптические характеристики кристаллов ниобата лития, выращенных из расплавов, легированных бором / Н. В. Сидоров и др. // *Журнал технической физики*. 2018. Т. 88, № 12. С. 1820–1828.
6. Структурный беспорядок и оптические характеристики конгруэнтных кристаллов ниобата лития, выращенных из расплавов, легированных бором / Н. В. Сидоров и др. // *Сибирский физический журнал*. 2018. Т. 13, № 2. С. 70–79.
7. Palatnikov M. N., Sidorov N. V. *Oxide Electronics and Functional Properties of Transition Metal Oxides*. New York: NOVA Science Publishers, 2014. P. 31.
8. Оптическая однородность, дефекты и фоторефрактивные свойства стехиометрического, конгруэнтного и легированного цинком кристаллов ниобата лития / Н. В. Сидорови др. // *Оптика и спектроскопия*. 2014. Т. 117, № 1. С. 76–85.
9. Спектроскопия комбинационного рассеяния света расплавов $\text{Li}_2\text{O} - \text{Nb}_2\text{O}_5$ / Ю. К. Воронько и др. // *Краткие сообщения по физике ФИАН*. 1987. № 2. С. 34–36.
10. Физико-химические и оптические характеристики кристаллов ниобата лития, выращенных из расплавов, легированных бором / М. Н. Палатников и др. // *Перспективные материалы*. 2018. № 6. С. 5–15.
11. Особенности структуры и свойства монокристаллов LiNbO_3 , легированных бором / О. В. Макарова и др. // *Неорганические материалы*. 2018. Т. 54, № 1. С. 53–58.
12. Volk T., Wöhlecke M. *Lithium niobate. Defects, photorefractive and ferroelectric switching*. Berlin: Springer, 2008. 250 p.
13. O'Bryan H. M., Gallagher P. K., Brandle C. D. Congruent composition and Li rich phase boundary of LiNbO_3 // *Journal of the American Ceramic Society*. 1985. Vol. 68, No. 9. P. 493–496.
14. Effects of nonstoichiometry and doping on the Curie temperature and defect structure of lithium niobate / M. N. Palatnikov et al. // *Inorganic Materials*. 2000. Vol. 36, No. 5. P. 489–493.
15. Comparative study of defect structures in lithium niobate with different compositions / N. Iyi et al. // *J. Solid State Chem*. 1992. Vol. 101. P. 340–352.
16. Preparation and characterization of off-congruent lithium niobate crystals / P. F. Bordui et al. // *J. Appl. Phys*. 1992. Vol. 71. P. 875–879.
17. Koyama C., Nozawa J. Investigation of defect structure of impurity-doped lithium niobate by combining thermodynamic constraints with lattice constant variations // *Journal of Applied Physics*. 2015. Vol. 117. P. 014102(1-7).
18. Саллум М. И. Влияние стехиометрии и допирующих примесей на электрические и оптические свойства кристаллов ниобата лития: автореф. дис. ... канд. хим. наук. СПб., 2009. 19 с.

Сведения об авторах

Титов Роман Алексеевич

аспирант, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия, r.titov@ksc.ru

Сидоров Николай Васильевич

доктор физико-математических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия, n.sidorov@ksc.ru

Теплякова Наталья Александровна

кандидат физико-математических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия, n.tepliakova@ksc.ru

Палатников Михаил Николаевич

доктор технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия, m.palatnikov@ksc.ru

Бирюкова Ирина Викторовна

кандидат технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия, m.palatnikov@ksc.ru

Titov Roman Alekseevich

PhD Student, Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, Russia, r.titov@ksc.ru

Sidorov Nikolai Vasilyevich

Dr. Sc. (Physics & Mathematics), Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, Russia, n.sidorov@ksc.ru

Tepliyakova Natalya Alexandrovna

PhD (Physics & Mathematics), Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, Russia, n.tepliakova@ksc.ru

Palatnikov Mikhail Nikolayevich

Dr. Sc. (Engineering), Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, Russia, m.palatnikov@ksc.ru

Biryukova Irina Viktorovna

PhD (Engineering), Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, Russia, m.palatnikov@ksc.ru

DOI: 10.37614/2307-5252.2020.3.4.042

УДК 535:361:456.34:882

ВЛИЯНИЕ СЛЕДОВЫХ КОЛИЧЕСТВ БОРА НА СТРУКТУРНЫЕ ДЕФЕКТЫ КРИСТАЛЛА НИОБАТА ЛИТИЯ

Р. А. Титов, Н. В. Сидоров, Н. А. Теплякова, М. Н. Палатников, И. В. Бирюкова

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ «Кольский научный центр РАН», Апатиты, Россия

Аннотация

Методами спектроскопии комбинационного рассеяния света, ИК-спектроскопии поглощения, фотоиндуцированного рассеяния света и лазерной коноскопии исследованы структурные особенности монокристаллов LiNbO_3 , выращенных с применением флюса B_2O_3 . Установлено, что неметаллический элемент бор входит в тетраэдрические пустоты структуры кристалла LiNbO_3 на уровне следовых количеств. При этом бор существенно деформирует кислородные октаэдры структуры и изменяет их поляризуемость, что влияет на нелинейно-оптические свойства кристалла. Кроме того, бор, как активный комплексообразователь, структурирует расплав и выравнивает коэффициенты распределения лития и ниобия, что уменьшает количество дефектов Nb_{Li} и снижает содержание многозарядных неконтролируемых примесей в кристалле, усиливающих эффект фоторефракции.

Ключевые слова:

монокристалл, ниобат лития, легирование, бор, комбинационное и фотоиндуцированное рассеяние света, инфракрасное поглощение, дефекты, композиционная однородность, эффект фоторефракции.

INFLUENCE OF TRACE AMOUNTS OF BORON ON STRUCTURAL DEFECTS OF LITHIUM NIOBATE CRYSTAL

R. A. Titov, N. V. Sidorov, N. A. Teplyakova, M. N. Palatnikov, I. V. Biryukova

Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC "Kola Science Centre RAS", Apatity, Russia

Abstract

The analysis of structural particularities of nominally pure $\text{LiNbO}_3 : \text{B}$ grown with using of B_2O_3 flux was performed by methods of Raman and photoinduced light scattering, infrared absorption and laser conoscopy. It was established that the non-metallic element boron is included in the vacant tetrahedrals of LiNbO_3 crystal structure at trace amounts. In this case, boron substantially deforms the oxygen octahedra of the structure and changes their polarizability. It affects the nonlinear optical properties of the crystal. Boron, as an active complexing agent, structures the melt and aligns value of the distribution coefficients of lithium and niobium in the growing process. Boron in the tetrahedrals reduces both the number of Nb_{Li} defects and the content of multiply charged uncontrolled impurities in the crystal, enhancing the optical damage.

Keywords:

single crystal, lithium niobate, doping, boron, Raman and photoinduced light scattering, infrared absorption, defects, compositional uniformity, optical damage.

Введение

Монокристалл ниобата лития (LiNbO_3) является перспективным кислородно-октаэдрическим сегнетоэлектриком, интерес к которому вызван сочетанием уникальных электрооптических, нелинейно-оптических и фоторефрактивных свойств [1]. Будучи фазой переменного состава с достаточно широкой областью гомогенности [2], ниобат лития обладает сильно развитой дефектной структурой. Кристаллические структуры фаз переменного состава отличаются повышенной пространственной неоднородностью и большим количеством протяжённых и точечных дефектов. Для регулирования дефектности кристалла и эффекта фоторефракции (optical damage) кристалл LiNbO_3 принято легировать катионами металлов, входящими в октаэдрические пустоты структуры. Способ легирования, а также тип и концентрация легирующей примеси оказывает влияние на упорядочение структурных единиц катионной подрешётки, концентрацию собственных и примесных дефектов, величину фотополей и эффект фоторефракции кристалла LiNbO_3 .

При легировании происходит встраивание катионов металлов Me^{n+} в литиевый, ниобиевый или вакантный октаэдр структуры кристалла LiNbO_3 . Особенности распределения катионов по октаэдрам вдоль полярной оси кристалла определяются природой и концентрацией легирующих катионов. Изменяя концентрацию легирующих катионных примесей, можно регулировать концентрацию точечных дефектов (Nb_{Li} , V_{Li} и др.) и связанных с ними комплексных дефектов, обусловленных наличием гидроксильных групп OH в структуре кристалла. Однако легирование металлами, особенно при высоких концентрациях легирующих примесей, близких к пороговым, приводит к снижению композиционной однородности кристалла, к появлению в нем микрообластей, кластеров и других пространственных дефектов, существенно ухудшающих качество оптических материалов.

Новым способом снижения концентрации структурных дефектов Nb_{Li} (являющихся глубокими ловушками электронов) в номинально чистых кристаллах LiNbO_3 является выращивание кристаллов из шихты конгруэнтного состава с применением флюса B_2O_3 . Данный подход позволяет выращивать кристаллы LiNbO_3 , обладающие повышенным упорядочением структурных единиц катионной подрешётки и повышенным сопротивлением к повреждению лазерным излучением. В таких кристаллах понижена концентрация структурных дефектов (Nb_{Li} , V_{Li} и др.) и величина стехиометрии лежит в пределах $0,946 < R = \text{Li} / \text{Nb} < 1$.

В данной работе методами спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС), ИК-спектроскопии поглощения, фотоиндуцированного рассеяния света (ФИРС) и лазерной коноскопии исследованы особенности дефектной структуры кристаллов LiNbO_3 , выращенных с применением флюса B_2O_3 . Были исследованы кристаллы $\text{LiNbO}_3 : \text{B}$, содержащие в шихте 0,55, 0,69 и 0,83 мол. % B_2O_3 соответственно. Результаты исследований сравнивались с результатами, полученными для номинально чистых кристаллов стехиометрического ($\text{LiNbO}_{3\text{стех.}}$) и конгруэнтного ($\text{LiNbO}_{3\text{конг.}}$) составов.

Эксперимент

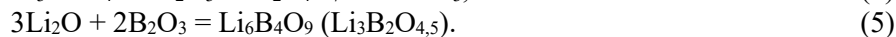
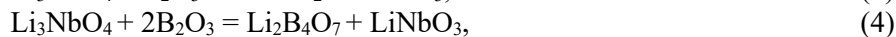
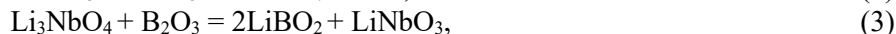
Кристаллы выращивались в воздушной атмосфере методом Чохральского на установке «Кристалл-2», снабженной системой автоматического весового контроля. Содержание следовых

количеств примесей в кристаллах не превышало $0,5-1,0 \cdot 10^{-4}$ мас. %. Кристалл стехиометрического состава выращивался из расплава с содержанием $\text{Li}_2\text{O} \sim 58,6$ мол. %. Номинально чистый кристалл конгруэнтного состава был выращен из шихты конгруэнтного состава. Кристаллы $\text{LiNbO}_3 : \text{B}$ были получены из шихты конгруэнтного состава, разработанной в Институте химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН [3].

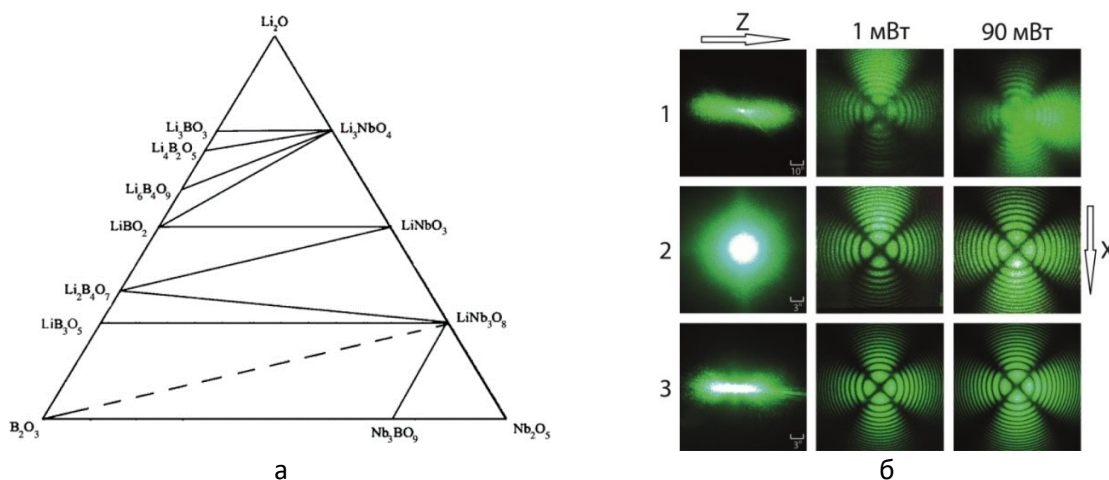
Образцы для исследований имели форму параллелепипедов, ребра которых совпадали по направлению с кристаллографическими осями. Ось Z совпадала по направлению с полярной осью кристалла Ps . Грани параллелепипедов тщательно полировались. Регистрация ИК-спектров производилась с помощью спектрометра IFS 66 v/s фирмы Bruker. Спектры КРС возбуждались линией 514,5 нм аргонового лазера Spectra Physics (модель 2018-RM) и регистрировались спектрографом T64000 производства фирмы Horiba Jobin Yvon с использованием конфокального микроскопа. Спектры регистрировались с разрешением $1,0 \text{ см}^{-1}$. Обработка спектров производилась с использованием пакета программ Horiba LabSpec 5.0 и Origin 8.1. Точность определения частот, ширин и интенсивностей линий $\pm 1,0, \pm 3,0 \text{ см}^{-1}$ и 5 % соответственно. Методика исследования ФИРС и лазерной коноскопии подробно описана в [4].

Результаты и их обсуждения

В [5] показано существование большого спектра разнообразных ионных комплексов, существующих в номинально чистом расплаве ниобата лития конгруэнтного состава. Изначально в объёме расплава наблюдается равенство концентраций как Li^+ - и LiO^- , так и $\text{Nb}_2\text{O}_4^{2-}$ - и O^{2-} -ионов. Однако в процессе роста кристалла эти ионы должны изменять свою концентрацию в объёме расплава из-за явлений накопления или истощения в пограничном слое расплава [5]. Очевидно, что состав и структура комплексов усложняются при появлении в смеси бора, обладающего ярко выраженной комплексообразующей способностью. При этом, опираясь на результаты исследований фазовой диаграммы тройной системы $\text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Li}_2\text{O}$ [6] (рис., а), можно утверждать, что в данной системе помимо образования целевого компонента (LiNbO_3) могут образовываться бораты разного состава, находящиеся в пределах концентрационной области кристаллизации LiNbO_3 , а именно:



Таким образом, в процессе высокотемпературного синтеза шихты в системе $\text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Li}_2\text{O}$, в которой оксид бора играет роль флюса и активного комплексообразователя, происходят твердофазные химические реакции с образованием различных ниобатов и боратов, которые влияют на особенности состава и физические свойства расплава.



Фазовая диаграмма системы $\text{Li}_2\text{O} - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{B}_2\text{O}_3$ [6] (а); спекл-структура индикатрисы ФИРС ($P = 160 \text{ мВт}$) и коноскопические картины ($P = 1$ и 90 мВт) кристаллов LiNbO_3 стех. (1), LiNbO_3 конг. (2) и $\text{LiNbO}_3 : \text{B}$ (0,83 (3) мол. % B_2O_3 в шихте) (б)

Неметаллический элемент бор обладает малым ионным радиусом (0,15 Å для B^{3+} [III] и 0,25 Å для B^{3+} [IV]) и не может входить в кислородные октаэдры O_6 кристалла $LiNbO_3$ [7]. Фаза $LiNbO_3$ не имеет области растворимости бора в твёрдом состоянии [6]. Таким образом, единственной кристаллизующейся фазой должна быть фаза $LiNbO_3$ конгруэнтного состава. При этом выращенные с применением флюса B_2O_3 монокристаллы $LiNbO_3 : B$ по величине отношения Li / Nb занимают промежуточное положение между конгруэнтным и стехиометрическим кристаллом ($0,946 < R = Li / Nb < 1$). Концентрация Li_2O в выращенных кристаллах $LiNbO_3 : B$, рассчитанная по формулам, учитывающим температуру Кюри, приблизительно составляет 49,5–49,7 мол. % Li_2O [8].

В исследуемых кристаллах $LiNbO_3$ по параметрам интегральной интенсивности полос в спектрах ИК-поглощения, соответствующих валентным колебаниям OH-групп, нами произведён расчёт величины отношения Li / Nb и концентрации структурных дефектов (Nb_{Li} , V_{Li}) в соответствии с подходом, предложенным в [9]. Согласно полученным данным (табл. 1), кристаллы $LiNbO_3 : B$ приближаются по величине отношения Li / Nb к 1, что характерно для кристалла $LiNbO_{3стех.}$. Концентрация структурных точечных дефектов (Nb_{Li} , V_{Li}) в кристаллах $LiNbO_3 : B$ заметно ниже концентрации этих дефектов в кристалле $LiNbO_{3конг.}$ (табл. 1).

Таблица 1

Значения величины $R = [Li] / [Nb]$ и концентрация структурных точечных дефектов (Nb_{Li} и V_{Li} , мол. %) в кристаллах $LiNbO_{3стех.}$, $LiNbO_{3конг.}$ и $LiNbO_3 : B$ (0,55, 0,69 и 0,83 мол. % B_2O_3 в шихте)

$LiNbO_{3стех.}$		$LiNbO_{3конг.}$		$LiNbO_3 : B$					
				(0,55 мол. % B_2O_3 в шихте)		(0,69 мол. % B_2O_3 в шихте)		(0,83 мол. % B_2O_3 в шихте)	
$R = [Li] / [Nb]$									
1		0,942		0,967		0,977		0,970	
<i>Концентрация структурных дефектов (теоретическая)</i>									
Nb_{Li}	V_{Li}	Nb_{Li}	V_{Li}	Nb_{Li}	V_{Li}	Nb_{Li}	V_{Li}	Nb_{Li}	V_{Li}
0	0	0,97	3,90	0,55	2,21	0,38	1,54	0,50	2,01

Согласно данным спектроскопии КРС, для кристаллов $LiNbO_3 : B$ характерно повышенное упорядочение структурных единиц катионной подрешётки. Влияние элемента B^{3+} на катионную подрешётку $LiNbO_3$ проявляется в общем сужении спектральных линий, соответствующих фундаментальным колебаниям катионов металлов в кислородных октаэдрах кристалла ($200-300 \text{ см}^{-1}$) и колебаниям структурных единиц кислородных октаэдров. Для кристаллов $LiNbO_3 : B$ линии с частотами 254 и 274 см^{-1} , отвечающие фундаментальным колебаниям катионов Nb^{5+} и Li^+ $A_1(TO)$ типа симметрии соответственно, заметно уже аналогичных линий в спектре кристалла $LiNbO_{3конг.}$ (табл. 2). Анионная подрешётка (кислородный каркас) кристаллов $LiNbO_3 : B$ оказывается заметно искажённой по сравнению с анионными подрешётками кристаллов $LiNbO_{3конг.}$ и $LiNbO_{3стех.}$ (табл. 2). Согласно спектрам КРС, линии с частотами 576 и 630 см^{-1} , соответствующие дважды вырожденным и полносимметричным колебаниям атомов кислорода кислородных октаэдров соответственно, испытывают существенное уширение (\approx в 2 раза) по сравнению с аналогичными линиям в спектре кристаллов $LiNbO_{3стех.}$ и $LiNbO_{3конг.}$ (табл. 2). Для сравнения в табл. 2 приведены также параметры некоторых линий спектров КРС кристаллов $LiNbO_3 : Zn$ (0,07, 2,01 и 5,84 мол. % ZnO в кристалле). Таким образом, осуществляется влияние бора, входящего в структуру кристалла $LiNbO_3$ в следовых количествах, на особенности структуры кристалла (катионную и анионную подрешётки). Можно предположить, что катионы бора, которые не могут внедриться в кислородные октаэдры, могут занять вакантные тетраэдрические пустоты структуры кристалла.

Обращает на себя внимание тот факт, что следовое содержание бора ($\approx 4 \cdot 10^{-4}$ мол. % B_2O_3), находящегося в тетраэдрических пустотах кристалла, оказывает приблизительно такое же влияние на кислородный каркас кристалла $LiNbO_3$, как и концентрации Zn^{2+} выше второго порогового значения [2]. Плавное увеличение ширины линий, отвечающих колебаниям атомов кислорода кислородных октаэдров O_6 в кристаллах $LiNbO_3 : Zn$, и более резкое их увеличение в спектре кристаллов $LiNbO_3 : B$ можно объяснить следующим. Катионы металлов, встраиваясь в кислородные октаэдры структуры кристалла, будут их заметно деформировать только лишь при высоких концентрациях легирующего металла (табл. 2). Для кристалла $LiNbO_3 : Zn$ (5,84 мол. % ZnO в кристалле) наблюдается сильное уширение линий соответствующих колебаниям атомов кислорода кислородных октаэдров в отличие

от двух меньших концентраций ZnO (табл. 2). С ростом концентрации легирующего металла будет происходить разупорядочение катионной подрешётки кристалла — ширины линий, соответствующих колебаниям катионов Nb^{5+} и Li^+ , стабильно увеличиваются. С другой стороны, увеличение содержания легирующего металла в структуре кристалла будет понижать концентрацию глубоких ловушек электронов, одновременно снижая эффект фоторефракции и повышая композиционную неоднородность.

Таблица 2

Значения параметров некоторых линий в спектре КРС (ν , S , cm^{-1}) кристаллов $LiNbO_{3\text{стех.}}$, $LiNbO_{3\text{конг.}}$, $LiNbO_3 : B$ и $LiNbO_3 : Zn$

$LiNbO_{3\text{стех.}}$		$LiNbO_{3\text{конг.}}$		$LiNbO_3 : B$, мол. % B_2O_3 в шихте				$LiNbO_3 : Zn$, мол. % ZnO в кристалле							
				0,55	0,69	0,83		0,07	2,01	5,84					
<i>Параметры спектров КРС</i>															
ν	S	ν	S	ν	S	ν	S	ν	S	ν	S	ν	S	ν	S
240	9	240	11	241	9	241	11	240	10	240	10	240	11	238	17
268	10	268	14	270	13	271	12	270	13	268	12	268	15	267	30
576	16	576	15	575	32	576	33	576	33	578	22	578	25	579	33
626	20	626	25	626	41	628	42	626	46	629	29	630	30	632	34

Катионы бора, встраиваясь в тетраэдрические пустоты структуры кристалла, будут изменять длины O–O-связей в кислородных октаэдрах, но при этом будут препятствовать способности тетраэдров компенсировать своим объёмом деформационные изменения, возникающие вследствие изменения структуры кристалла. По этой причине ширины спектральных линий с частотами 576 и 626 cm^{-1} соответственно превосходят по величине ширины соответствующих спектральных линий кристаллов $LiNbO_3 : Zn$. Согласно полученным данным можно заключить, что бор, встраиваясь в кислородные тетраэдры структуры кристалла в следовых количествах, сильно искажает анионный каркас, что приводит к заметной асимметрии кислородных октаэдров. Катионная подрешётка, напротив, оказывается более упорядоченной по сравнению с кристаллом $LiNbO_{3\text{конг.}}$, что также подтверждается данными КРС.

Высокую оптическую однородность исследованных в данной работе кристаллов подтверждают коноскопические картины (рис., б). Для кристалла $LiNbO_3 : B$ (0,83 мол. % B_2O_3 в шихте) при мощности лазерного излучения 1 мВт на коноскопической картине наблюдается близкий к идеальному «мальтийский крест», чего нельзя сказать о кристаллах $LiNbO_{3\text{конг.}}$ и $LiNbO_{3\text{стех.}}$. Для кристалла $LiNbO_{3\text{стех.}}$ наблюдается значительное размытие коноскопических картин как при малой, так и при большой мощности лазерного излучения, указывающее на значительную оптическую неоднородность вдоль оси роста кристалла $LiNbO_{3\text{стех.}}$ (рис., б). При большей мощности лазерного излучения (90 мВт) на коноскопической картине наблюдаются незначительные признаки аномальной оптической двуосности, связанные, вероятно, с увеличением эффекта фоторефракции (незначительное вытягивание «мальтийского креста» в горизонтальном направлении, углы между его ветвями отличны от 90°, рис., б). Следует отметить, что эффект фоторефракции в стехиометрическом кристалле существенно больше, чем в конгруэнтном и в кристалле $LiNbO_3 : B$ (0,83 мол. % B_2O_3 в шихте). Сравнительный коноскопический анализ исследованных кристаллов при использовании лазерного излучения мощностью 1 и 90 мВт, а также исследование ФИРС позволяют сделать вывод о том, что оптическая однородность кристалла $LiNbO_3 : B$ сравнима с таковой для кристалла $LiNbO_{3\text{конг.}}$ и значительно выше оптической однородности кристалла $LiNbO_{3\text{стех.}}$ (рис., б).

Заключение

В работе рассмотрено влияние неметаллического элемента бора на структурные особенности монокристаллов $LiNbO_3 : B$. Применение B_2O_3 в качестве флюса позволяет получать кристаллы, обладающие повышенным упорядочением структурных единиц катионной подрешётки, близкой к упорядочению, которое существует в стехиометрическом кристалле, повышенным сопротивлением лазерному излучению и оптической однородностью по сравнению с кристаллами конгруэнтного состава, а также пониженной концентрацией глубоких ловушек электронов Nb_{Li} . При этом следовые количества бора, встраиваясь в кислородные тетраэдры, существенно искажают анионную

подрешётку кристалла. Таким образом, нами осуществлён новый подход к получению оптически совершенных номинально чистых монокристаллов LiNbO_3 с применением флюса V_2O_5 , по величине Li/Nb занимающих промежуточное положение между стехиометрическим и конгруэнтным кристаллами. Полученные нами кристаллы $\text{LiNbO}_3 : \text{V}$ обладают низким эффектом фоторефракции и высокой композиционной однородностью.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-33-90025).

Литература

1. Калинин В. Т., Палатников М. Н., Сидоров Н. В. Ниобат и танталат лития: фундаментальные аспекты технологии. Апатиты: КНЦ РАН, 2005. 108 с.
2. Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны / Н. В. Сидоров и др. М.: Наука, 2003. 255 с.
3. Гранулированная шихта для выращивания монокристаллов ниобата лития / М. Н. Палатников и др. // Перспективные материалы. 2011. № 2. С. 93–97.
4. Оптическая однородность, дефекты и фоторефрактивные свойства стехиометрического, конгруэнтного и легированного цинком кристаллов ниобата лития / Н. В. Сидоров и др. // Оптика и спектроскопия. 2014. Т. 117, № 1. С. 76–85.
5. Uda S., Shimamura K., Fukuda T. Intrinsic LiNbO_3 melt species partitioning at the congruent melt composition // Journal of Crystal Growth. 1995. Vol. 155. P. 229–239.
6. Can H., Shichao W., Ning Y. Subsolidus phase relations and the crystallization region of LiNbO_3 in the system $\text{Li}_2\text{O} - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{Nb}_2\text{O}_5$ // Journal of Alloys and Compounds. 2010. Vol. 502. P. 211–214.
7. Структурный беспорядок и оптические характеристики конгруэнтных кристаллов ниобата лития, выращенных из расплавов, легированных бором / Н. В. Сидоров и др. // Сибирский физический журнал. 2018. Т. 13, № 2. С. 70–79.
8. Влияние бора на структурные особенности и фоторефрактивные свойства монокристаллов LiNbO_3 / Н. В. Сидоров и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общ. ред. В. М. Самсонова, Н. Ю. Сдобнякова. Тверь: Твер. гос. ун-т, 2019. Вып. 11. С. 223–231.
9. Саллум М. И. Влияние стехиометрии и допирующих примесей на электрические и оптические свойства кристаллов ниобата лития: автореф. дис. ... канд. хим. наук. СПб., 2009. 19 с.

Сведения об авторах

Титов Роман Алексеевич

аспирант, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия, r.titov@ksc.ru

Сидоров Николай Васильевич

доктор физико-математических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия, n.sidorov@ksc.ru

Теплякова Наталья Александровна

кандидат физико-математических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия, n.teplyakova@ksc.ru

Палатников Михаил Николаевич

доктор технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия, m.palatnikov@ksc.ru

Бирюкова Ирина Викторовна

кандидат технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия, m.palatnikov@ksc.ru

Titov Roman Alekseevich

PhD Student, Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, Russia, r.titov@ksc.ru

Sidorov Nikolai Vasilyevich

Dr. Sc. (Physics & Mathematics), Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, Russia, n.sidorov@ksc.ru

Teplyakova Natalya Alexandrovna

PhD (Physics & Mathematics), Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, Russia, n.teplyakova@ksc.ru

Palatnikov Mikhail Nikolayevich

Dr. Sc. (Engineering), Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, Russia, m.palatnikov@ksc.ru

Biryukova Irina Viktorovna

PhD (Engineering), Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, Russia, m.palatnikov@ksc.ru

DOI: 10.37614/2307-5252.2020.3.4.043

УДК 666.3-13; 666.3-18.

ВЛИЯНИЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СПЕКОВОЙ ТЕХНОЛОГИИ НА СТРУКТУРУ МАТЕРИАЛОВ В СИСТЕМЕ КАРБИД КРЕМНИЯ — БОР

А. В. Феоктистов, Н. А. Попова, Е. С. Лукин

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

Аннотация

Рассмотрено влияние использования спековой технологии на структуру керамических материалов в системе карбид кремния — бор. Определено влияние использования спековой технологии на формирование структуры керамических изделий при содержании добавки бора (SiC-xB , где $x = 5, 10$ мас. %). Для полученных материалов была измерена микротвёрдость и сделана сканирующая электронная микроскопия. Материалы, полученные по беспспековой технологии, имели монокристаллическую структуру и пористость, характерную твердофазовому механизму спекания. Материалы, полученные по спековой технологии, имели равнокристаллитную структуру с низкой межкристаллической пористостью и практически полным отсутствием областей с высокой когерентностью границ. Наибольшей твердостью (27,2 ГПа) обладал материал, содержащий 10 мас. % бора, полученный по беспспековой технологии.

Ключевые слова:

карбид кремния, аморфный бор, искровое плазменное спекание, твёрдые растворы, сканирующая электронная микроскопия, структура.

INFLUENCE OF USE OF SINTERING TECHNOLOGY ON THE STRUCTURE OF MATERIALS IN THE SILICON CARBIDE — BOR SYSTEM

A. V. Feoktistov, N. A. Popova, E. S. Lukin

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

Abstract

In the present work, we examined the effect of the use of pre-sintering technology on the structure of ceramic materials in silicon carbide — boron system. The influence of pre-sintering technology use on the formation of the structure of ceramic materials with the content of boron additive (SiC-xB , where $x = 5, 10$ wt. %) is determined. Hardness was measured for the obtained materials and scanning electron microscopy was performed. Materials obtained by classic technology had a monolithic structure and porosity characteristic of the solid-state sintering mechanism. The materials obtained by the pre-sintering technology had an equal crystalline structure with low intercrystalline porosity and an almost complete absence of regions with high coherence of boundaries. The highest hardness (27,2 GPa) was possessed by a material containing 10 wt. % boron and obtained by classic technology.

Keywords:

silicon carbide, amorphous boron, spark plasma sintering, solid solutions, scanning electron microscopy, structures.

В связи с развитием техники требования, предъявляемые к эксплуатационным свойствам используемых материалов, повышаются, что диктует необходимость получения материалов с более совершенным набором свойств и характеристик. Карбид кремния обладает уникальными свойствами, такими как высокая теплопроводность, низкий коэффициент расширения, высокая температура плавления и химическая стойкость в агрессивных средах, что делает его перспективным для получения материалов с высокими рабочими температурами [1]. Основной проблемой получения плотных поликристаллических карбидокремниевых материалов является сложность уплотнения материалов по диффузионному механизму, что делает необходимым использование методов горячего прессования и горячего изостатического прессования для получения материалов высокой плотности [2].

Одним из путей увеличения диффузионной активности карбида кремния является легирование элементами, увеличивающими коэффициент диффузии и позволяющими получать материалы на его основе при более низких температурах. С позиции твердых растворов наиболее интересными являются твердые растворы бора в карбиде кремния, поскольку бор имеет наибольший коэффициент диффузии и растворимость в решетке карбида кремния [3].

Одним из методов, позволяющих получать плотные поликристаллические керамические материалы с высокими физико-механическими свойствами, является метод искрового плазменного спекания [4]. При изготовлении керамических изделий определяющую роль играет правильно выбранные технологические переделы и их параметры для реализации теоретических перспектив выбранных материалов [5].

В настоящей работе было изучено влияние использования спековой технологии на формирование структуры и твердость полученных материалов в системе карбид кремния — бор. Для сравнения использовали материалы, полученные по беспспековой и спековой технологиям.

Шихту для получения материалов по беспспековой технологии получали смешением карбида кремния ($d_{50} = 0,8$ мкм) с аморфным бором (30–50 нм согласно СЭМ) в концентрациях 5 и 10 мас. % бора в планетарной мельнице.

Шихту для получения материалов по спековой технологии получали из шихты для беспспековой технологии синтезом в печи сопротивления с графитовыми нагревателями при температуре 1500 °С в среде аргона и временем выдержки 1 ч с последующим помолом в мельнице планетарного типа до размера $d_{50} = 0,8$ мкм. Плазменное спекание проводили в среде аргона при температуре 1850 °С со скоростью нагрева 600 °С/мин с временем выдержки при температуре обжига 6 мин и давлении прессования для всех составов 20 кН.

Сканирующая электронная микроскопия проводилась на электронных микроскопах Vega 3 и SU8000 при увеличении в 10 000 раз. Измерение микротвердости проводилось для образцов с нулевой открытой пористостью методом индентирования алмазной четырехгранной пирамидки Виккерса при нагрузке 500 г в соответствие с ГОСТ 9450–76. Результаты сканирующей электронной микроскопии полученных материалов представлены на рис. 1, 2. Результаты определения твердости для материалов состава с 10 мас. % бора представлены в таблице.

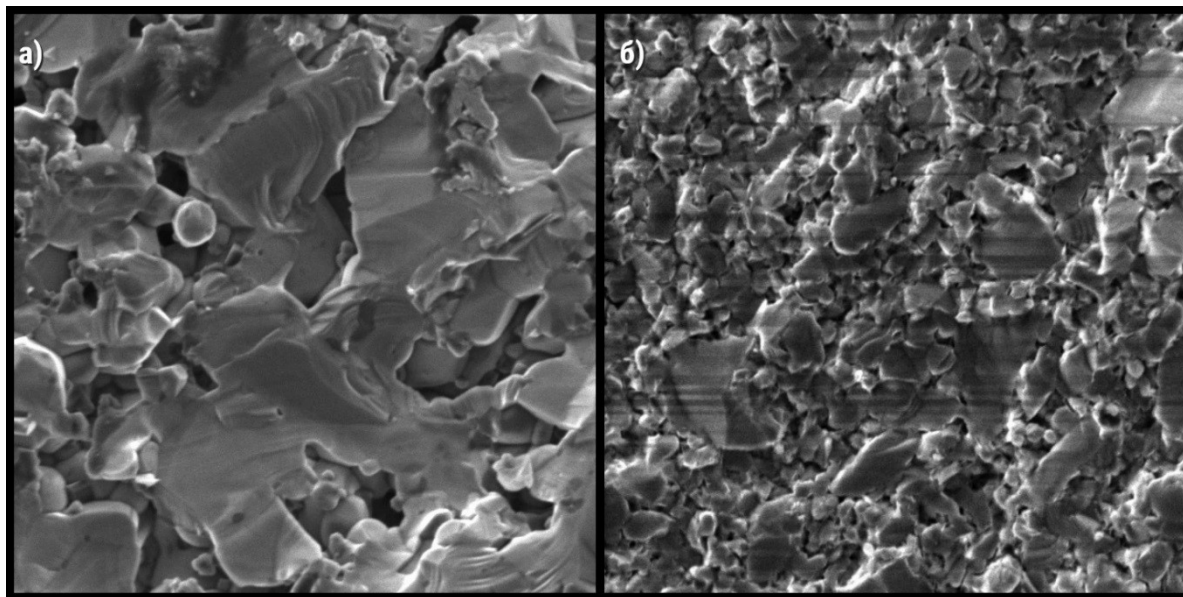


Рис. 1. СЭМ-изображение материалов состава SiC — 5 % В, полученных по беспспековой (а) и спековой технологии (б)

Для материалов состава SiC — 5 % В (рис. 1, а) наблюдается микроструктура, которая складывается из кристаллов близкой изометричной формы. Наблюдается появление областей с когерентными границами основной фазы. Поры представляют из себя сплошной каркас. Пористость представлена разрозненными порами размером до 6 мкм.

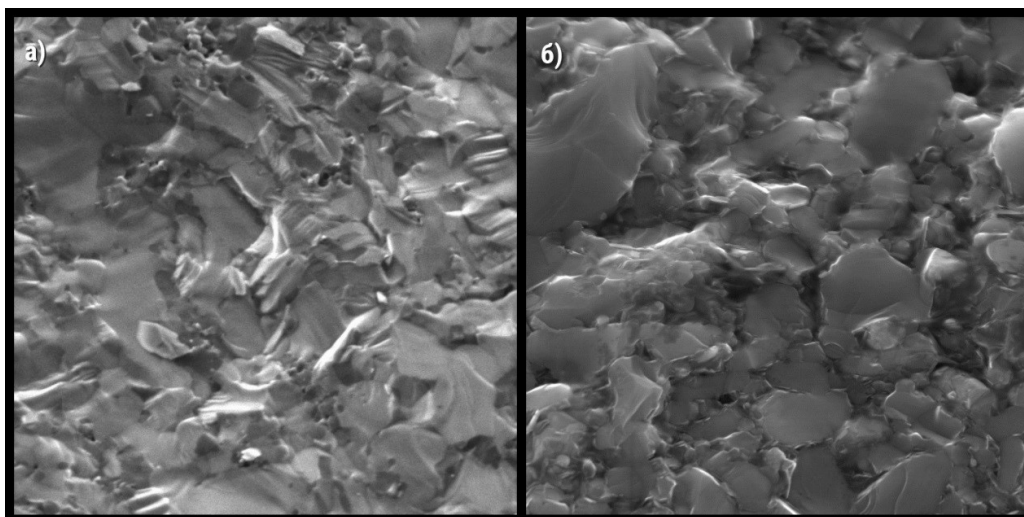


Рис. 2. СЭМ-изображение материалов состава SiC — 10 % B, полученных по беспечковой (а) и спековой технологии (б)

Твёрдость керамических материалов

Состав, параметры обжига	Микротвёрдость, ГПа
SiC — 10 % B, 1850 °С, 6 мин выдержки	27,2 ± 0,6
SiC — 10 % B, 1850 °С, 6 мин выдержки + синтез прекурсора	25,8 ± 0,6

Для образцов состава SiC — 10 % B (рис. 2, а) при температуре обжига 1850 °С микроструктура представлена монолитным строением с высокой когерентностью границ. Наблюдающаяся пористость представлена закрытыми порами в межкристаллическом положении, в небольшом количестве наблюдаются поры сферической формы, характерные для твердофазового механизма спекания.

В отличие от материалов, полученных без предварительного синтеза шихты, материалы, полученные из прекурсоров шихты (рис. 1, б и рис. 2, б), имели равнокристаллитную структуру с низкой межкристаллической пористостью и практически полным отсутствием областей с высокой когерентностью границ.

Увеличение добавки бора для материалов, полученных из прекурсоров шихты с 5 до 10 мас. %, не вносит принципиальных изменений структуры, слагающейся равноосными зёрнами неизометричной формы. Наблюдается незначительное нарастание областей с когерентными границами, уплотнение структуры происходит за счёт уменьшения межкристаллической пористости.

Нулевой открытой пористостью обладали материалы состава, содержащего 10 мас. % бора. Из таблицы следует, что при использовании классической для карбида кремния технологии при 6 мин выдержки достигается большая микротвёрдость по сравнению с спековой технологией. Основной причиной большей твёрдости материалов без предварительного синтеза является образование плотного монолитного каркаса зёрен.

Для материалов составов SiC — 5 % B и SiC — 10 % B, полученных по беспечковой и спековой технологии, была определена твердость и исследованы результаты сканирующей электронной микроскопии. Материалы, полученные по беспечковой технологии, имели монолитную структуру и пористость, характерную для твердофазового механизма спекания. Материалы, полученные по спековой технологии, имели равнокристаллитную структуру с низкой межкристаллической пористостью и практически полным отсутствием областей с высокой когерентностью границ. Наибольшей твердостью (27,2 Гпа) обладал материал, содержащий 10 мас. % бора, полученный по беспечковой технологии.

Литература

1. Керамика для машиностроения / А. П. Гаршин и др. М.: Научтехлитиздат, 2003. 380 с.
2. Eom J. H., Kim Y. W., Raju S. Processing and properties of macroporous silicon carbide ceramics: A review // Journal of Asian Ceramic Societies. 2013. Vol. 1, No. 3. P. 220–242.

3. Карбид кремния: технология, свойства, применение / О. А. Агеев и др.; под общ. ред. члена-корр. НАНУ, д. ф.-м. н., проф. А. Е. Беляева и д. т. н., проф. Р. В. Конаковой. Харьков: «ИСМА», 2010. 532 с.
4. Matizanhuka W. R. Spark plasma sintering (SPS)-an advanced sintering technique for structural nanocomposite materials // Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy. 2016. Vol. 116, No. 12. P. 1171–1180.
5. Химическая технология керамики: учеб. пособие для вузов / Н. Т. Андрианов и др.; под ред. И. Я. Гузмана. М.: ООО РИФ «СТРОЙМАТЕРИАЛЫ», 2011. 496 с.

Сведения об авторах

Феоктистов Алексей Владимирович

аспирант, Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, г. Москва, Россия, alvlfeoktistov@gmail.com

Попова Нелля Александровна

старший преподаватель, Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, г. Москва, Россия, popova@muctr.ru

Лукин Евгений Степанович

доктор технических наук, Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, г. Москва, Россия, Lukin.1938@mail.ru

Feoktistov Aleksey Vladimirovich

PhD Student, D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia, alvlfeoktistov@gmail.com

Popova Nellya Aleksandrovna

Senior Lecturer, D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia, popova@muctr.ru

Lukin Evgeniy Stepanovich

Dr. Sc. (Engineering), D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia, Lukin.1938@mail.ru

DOI: 10.37614/2307-5252.2020.3.4.044

УДК 666.3-127; 546.41

СОЗДАНИЕ КАЛЬЦИЙФOSФАТНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ КОСТНЫХ ЦЕМЕНТОВ, СОДЕРЖАЩИХ ГРАНУЛЫ СУЛЬФАТА КАЛЬЦИЯ: ВЛИЯНИЕ СОСТАВА, РАЗМЕРА, ПОРИСТОСТИ ГРАНУЛ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ, МИКРОСТРУКТУРУ, МЕХАНИЧЕСКИЕ И БИОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦЕМЕНТОВ

Д. Р. Хайрутдинова, О. С. Антонова, М. А. Гольдберг, С. В. Смирнов, П. А. Крохичева

Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, Москва, Россия

Аннотация

Синтезированы и исследованы композиционные цементы на основе системы трикальцийфосфат (ТКФ) — сульфат кальция (СК). В цементную пасту (ТКФ) вводили второй компонент в виде модифицированных карбонат-анионами гранул из сульфата кальция. Полученные новые композиционные цементные материалы на основе системы трикальцийфосфат — карбонат — замещенный сульфат кальция (гранулы) могут найти свое применение в регенеративной медицине благодаря возможности формирования порового пространства в условиях *in vivo*.

Ключевые слова:

сульфат кальция, костные цементы, гранулы.

CREATION OF THE CALCIUM PHOSPHATE BONE CEMENT COMPOSITE CONTAINING CALCIUM SULPHATE GRANULES: THE INFLUENCE OF THE COMPOSITION, SIZE, POROSITY OF GRANULES ON THE PHASE COMPOSITION, MICROSTRUCTURE, MECHANICAL AND BIOLOGICAL PROPERTIES

D. R. Khayrutdinova, O. S. Antonova, M. A. Golgberg, S. V. Smirnov, P. A. Krochicheva

Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

Abstract

Composite cements based on the tricalcium phosphate (TCP) — calcium sulfate (CS) system were synthesized and investigated. The second component which were introduced into the cement paste (TCP) in the form of

modified carbonate anion granules is the calcium sulfate. As a result, new composite cement materials based on the tricalcium phosphate — carbonate — substituted calcium sulfate (granules) system can find their application in regenerative medicine due to the possibility of pore space formation in vivo.

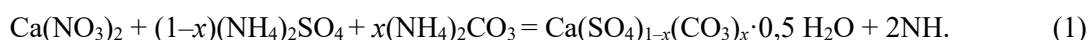
Keywords:

calcium sulphate, bone cements, granules.

Современным подходом в создании материалов для восстановления и регенерации костной ткани является получение пористых костных цементов. Одним из методов получения пор в цементном материале является введение в качестве второго компонента СК, который за счет своей высокой скорости биорезорбции может формировать поровое пространство в условиях *in vivo* [1]. Но высокая растворимость может стать препятствием его использования в качестве биорезорбируемого компонента [2]. Синтез замещенных форм СК дает возможность регулировать его растворимость, что позволяет увеличить область его применения в реконструктивно-восстановительной хирургии и стоматологии [3].

Настоящая работа направлена на разработку и исследование новых композиционных цементных материалов, содержащих карбонатзамещенные гранулы из СК.

Синтез проводили с помощью химического осаждения солей по реакции:



Количество реактивов рассчитывали в соответствии с заданными конечными составами, приведенными в табл. 1.

Таблица 1

Карбонатзамещенные формы полуводного СК

Материал	Замещение, мол. %	Формула соединений
СК	0	$\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$
5СКС	5	$\text{Ca}(\text{SO}_4)_{0,95}(\text{CO}_3)_{0,05} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$
10СКС	10	$\text{Ca}(\text{SO}_4)_{0,9}(\text{CO}_3)_{0,1} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$
20СКС	20	$\text{Ca}(\text{SO}_4)_{0,8}(\text{CO}_3)_{0,2} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$

Продукты синтеза исследовали методом ИК-спектроскопии на установке Avatar Nikolet (США) и методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре «Дифрей» (Россия) (для качественного фазового анализа использовали данные картотеки JSPDS). Цементные материалы исследовали на время схватывания, прочность, фазовый состав, растворимость и микроструктуру. Для исследования механической прочности при сжатии и растворимости готовили образцы размером 4 на 8 мм. Испытание проводили на пяти образцах на универсальной разрывной машине Instron 5581. Растворимость измеряли в физиологическом 0,9 % NaCl растворе. Для этого образцы помещали в физиологический раствор на 0, 3, 7, 14 и 30 сут, затем их вынимали, сушили до полного удаления жидкой фазы и измеряли массовые потери по формуле:

$$П = (m1 - m2) / m1 \cdot 100, \quad (2)$$

где $m1$ — начальная масса образца; $m2$ — масса образца после выдержки в физиологическом растворе.

Время схватывания цементных материалов определяли сопротивлением проникновению в материал иглы диаметром 1 мм прибора Вика под воздействием нагрузки 400 г (стандарт ISO 1566).

По данным РФА, замещенные СК-порошки состояли из полуводного сульфата кальция. С увеличением степени замещения сульфат-групп на карбонат-группы дисперсность порошков увеличивается, об этом говорит увеличение интенсивности пиков (рис. 1). Данный эффект наблюдается до 10 мол. % замещения, при 20 мол. % интенсивность пиков снижается.

Исследования ИК-спектроскопии показали, что характерные колебания карбонат-групп были обнаружены только для материалов с 10 и 20 мол. % замещения — линия поглощения при частоте 876 см^{-1} . При 5 мол. % полосы поглощения карбонат-групп слабо выражены (рис. 2). При этом присутствовали характерные полосы, принадлежащие сульфат-группам с частотами $596, 668 \text{ см}^{-1}$ и интервалом частот $175-1200 \text{ см}^{-1}$. Наличие полос адсорбированных ОН-групп при 3573 см^{-1} говорят о наличии воды, содержащейся в структуре полуводного СК.

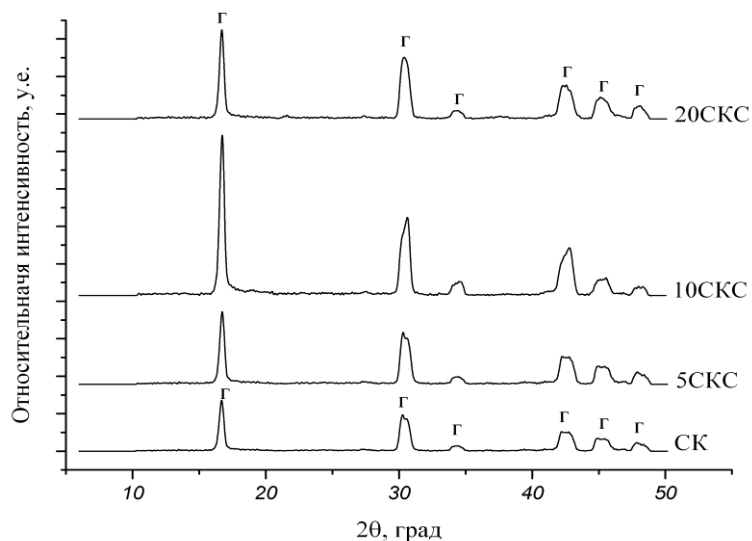


Рис. 1. Дифрактограмма карбонатзамещенных порошков СК: Г — полуводный СК

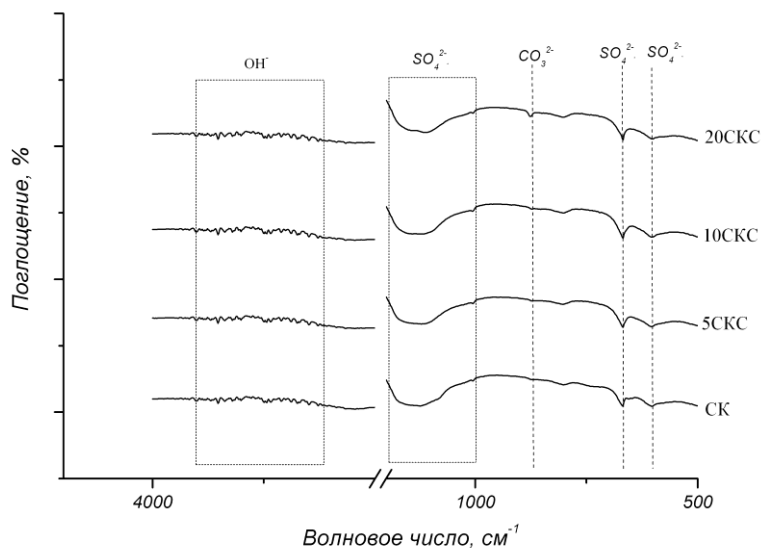


Рис. 2. ИК-спектры порошков замещенного СК

Из синтезированных СК-порошков получали гранулы механическим методом размером 500–700 мкм. Для этого готовили цементный камень путем смешения порошка и цементной жидкости (дистиллированной воды) в соотношении порошок : жидкость 2 : 1. Полученную цементную пасту оставляли на воздухе до полного затвердевания, затем измельчали и отсеивали на фракции.

Композиционные цементные материалы, содержащие гранулы СК, получали путем смешения цементного раствора на основе α -трикальцийфосфата (ТКФ) и гранул с различным соотношением компонентов (табл. 2). Для этого порошок ТКФ смешивали с цементной жидкостью на основе раствора соли фосфата магния с последующим добавлением гранул.

По данным РФА, количество образующегося $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с увеличением степени замещения сульфат-групп на карбонат-группы в гранулах СК резко уменьшалось (рис. 3, а). Так, если в цементах, содержащих гранулы с 5 и 10 мол. % замещения, основная кристаллическая фаза — гипс, то для 20 мол. % его количество существенно меньше. Это показывает, что с увеличением степени замещения происходит переход СК в аморфную фазу. При этом количество ТКФ практически не изменяется. Переход в аморфную фазу карбонатзамещенного СК связан с реакцией гранул и кислой жидкостью, при этом чем больше содержание карбонат-групп, тем более интенсивно должна

проходить реакция. Взаимодействие гранул и жидкости происходит в процессе схватывания материалов и идет на поверхности гранул — в зоне контакта гранулы и цементного раствора, содержащего кислоты.

Таблица 2

Состав, время схватывания и прочность цементных материалов, содержащих гранулы СК

№ образца	Состав гранул	Количество гранул, мас. %	Механическая прочность, МПа	Время схватывания, мин.
1	ТКФ	0	$7,6 \pm 1$	5–6
2	5СКС	20	$6,1 \pm 1$	3–4
3	5СКС	40	$5,4 \pm 1$	2–3
4	10СКС	20	$7,6 \pm 1$	7–8
5	10СКС	40	$4,9 \pm 1$	6–7
6	20СКС	20	$14,5 \pm 2$	12–13
7	20СКС	40	$6,3 \pm 1$	5–6

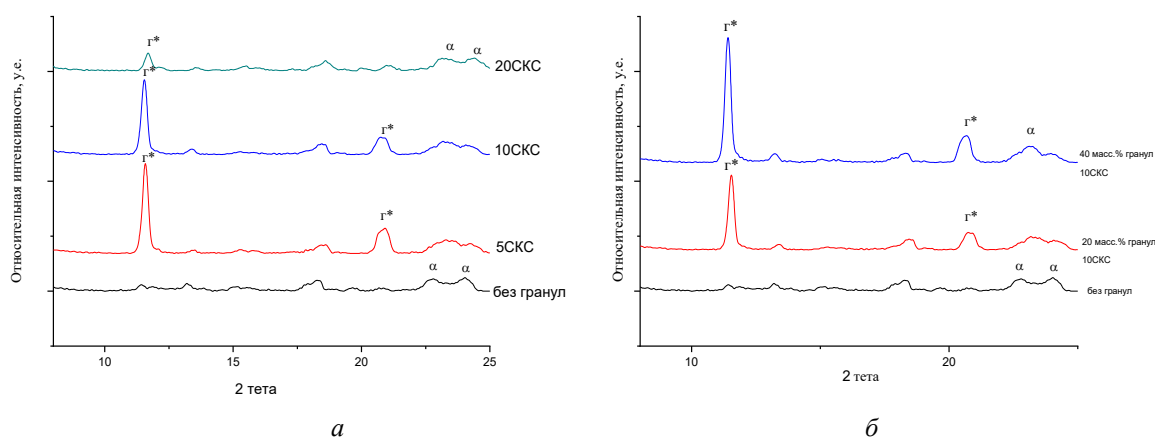


Рис. 3. Дифрактограммы композиционных цементных материалов на основе α -ТКФ: *a* — содержащих 20 мас. % карбонатзамещенных гранул СК (5СКС, 10СКС и 20СКС); *б* — содержащего 20 и 40 мас. % гранул 10СКС; Γ^* — двухводный СК, α — α -ТКФ

При увеличении количества гранул (гранулы 10СКС) до 40 мас. % фазовый состав изменялся так же, как и для 20 мас. %. При этом происходило увеличение интенсивности пиков карбонатзамещенного $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (рис. 3, б).

Время схватывания для цементного материала, содержавшего гранулы 5, 10 и 20 мол. % замещения, увеличивалось с ростом количества карбонат-групп с 2–3 до 6–12 мин. С увеличением количества гранул в составе цемента до 40 мас. % время схватывания уменьшалось, особенно это характерно для материалов, содержащих гранулы 20СКС (с 12 до 6 мин) (табл. 2).

Исследование механической прочности при сжатии показало, что исходный цемент (без гранул) имеет низкую прочность — 7,6 МПа (табл. 2). Это объясняется его структурой, неплотной и пористой, материал состоит из частиц игольчатой и пластинчатой формы. Для цементов, содержащих гранулы с карбонатзамещенным СК, прочность повышалась с увеличением степени замещения сульфат-групп на карбонат-группы (табл. 2). При увеличении содержания гранул в цементе до 40 мас. % прочность была гораздо ниже, это связано с тем, что из-за большего количества гранул увеличивается площадь контакта между ними, что приводит к нарушению плотной связи матрица — гранулы.

При исследовании растворимости для всех материалов характерно уменьшение массы в процессе их выдержки в физиологическом растворе. При этом растворимость цементов постоянно увеличивалась на всем протяжении эксперимента и достигала наибольших значений к 30 сут. Так, например, деградация гранул 10СКС заметна уже на 3 сут. На рис. 4, *a* хорошо видна частично растворенная гранула размером 100–120 мкм. После 30 сут выдержки (рис. 4, *б*) фактически вся гранула растворилась и на ее месте в цементной матрице образовалась крупная пора размером около

100 мкм. Можно отметить, что растворение гранул СКС происходит равномерно по всей площади поверхности.

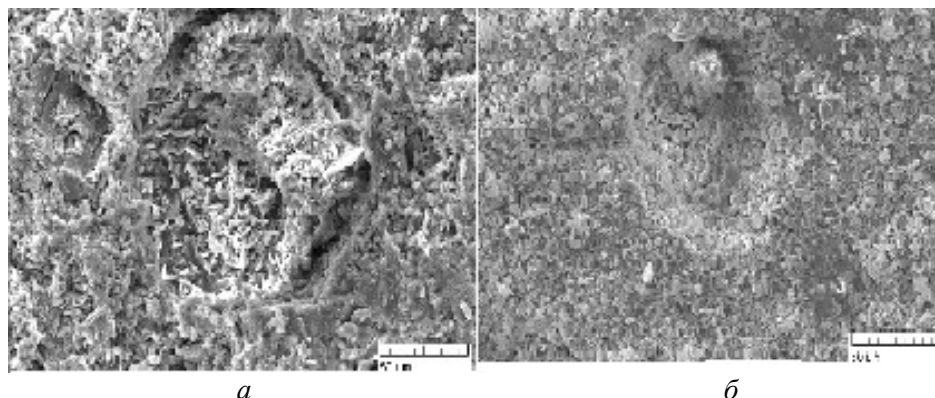


Рис. 4. Процесс растворения гранулы 10СКС: *а* – 3 сут; *б* — 30 сут

Таким образом, впервые были проведены исследования влияния степени замещения сульфат-анионов на карбонат-анионы на фазовый состав материалов на основе СК в широком диапазоне составов (замещение до 20 мол. %). Разработаны новые цементные материалы на основе системы ТКФ — СК.

Новые композиционные цементные материалы могут быть использованы в регенеративной медицине для восстановления костной ткани, а также в биodeградируемых системах адресной доставки лекарственных средств.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 18-03-00429.

Литература

1. Синтез и свойства костных цементных материалов в системе фосфат кальция — сульфат кальция / В. В. Смирнов и др. // Неорганические материалы. 2017. Т. 53, №. 10. С. 1099–1104.
2. Biodegradable Cement Type Bone Implant Materials Based on Calcium Phosphates and Calcium Sulphate / D. Sietek et al. // Eng. Biomaterials. 2015. Vol. 18, No. 133. P. 2–6.
3. Костные цементы на основе магнийзамещённых сульфатов кальция / В. В. Смирнов и др. // ДАН. 2019. Т. 485, № 1. С. 48–52.

Сведения об авторах

Хайрутдинова Динара Рустамовна

младший научный сотрудник, Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, г. Москва, Россия, dvdr@list.ru

Антонова Ольга Станиславовна

младший научный сотрудник, Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, г. Москва, Россия, osantonova@yandex.ru

Гольдберг Маргарита Александровна

кандидат технических наук, Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, г. Москва, Россия, naiv.super@gmail.ru

Смирнов Сергей Валерьевич

младший научный сотрудник, Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, г. Москва, Россия, serega_smirnov92@mal.ru

Крохичева Полина Алексеевна

аспирант, Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, г. Москва, Россия, polinariakroh@gmail.com

Khayrutdinova Dinara Rustamovna

Junior Researcher, Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, dvdr@list.ru

Antonova Olga Stanislavovna

Junior Researcher, Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, osantonova@yandex.ru

Golberg Margarita Alexandrovna

PhD (Engineering), Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, naiv.syper@gmail.ru

Smirnov Sergei Valerjevich

Junior Researcher, Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, serega_smirnov92@mail.ru

Krochicheva Polina Alekseevna

PhD Student, Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, polinariakroh@gmail.com

DOI: 10.37614/2307-5252.2020.3.4.045

УДК 546

ВЛИЯНИЕ ТИТАНОСИЛИКАТНЫХ ДОБАВОК НА ПРОЧНОСТЬ САМООЧИЩАЮЩЕГОСЯ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ

А. В. Цырятьева

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ «Кольский научный центр РАН», Апатиты, Россия

Аннотация

Изучена возможность модифицирования цементного композита титаносиликатной добавкой, состоящей из смеси оксидов кремния и титана (ТСО), полученной совместным осаждением при взаимодействии титанита с соляной кислотой. Проведено сравнение свойств цементного композита, модифицированного ТСО и механически приготовленными смесями диоксида титана (анатаз) с кремнеземом и диоксида титана (рутил) с кремнеземом. Показано, что титаносиликатные добавки в составе цементных композиций увеличивают прочность на сжатие и придают поверхности самоочищающиеся свойства.

Ключевые слова:

титаносиликатный осадок, модификатор, цементные строительные материалы, прочность, органические красители, фотокаталитические свойства.

EFFECT OF TITANOSILICATE ADDITIVES ON THE STRENGTH OF A SELF-CLEANING CEMENT STONE

A. V. Tsyryatieva

Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC "Kola Science Centre RAS", Apatity, Russia

Abstract

The possibility of modifying cement composite by titanosilicate additive, consisting of the mixture of silicon and titanium oxides (TSP — titanosilicate precipitate), obtained by coprecipitation during the interaction of titanite with hydrochloric acid was studied. The properties of the modified TSP cement composite and mechanically prepared mixtures of titanium dioxide (anatase) with silica and titanium dioxide (rutile) with silica are compared. It has been shown that titanosilicate additives in cement compositions increase the compressive strength and give the surface self-cleaning properties.

Keywords:

titanosilicate precipitate, modifier, cement building materials, strength, organic dyes, photocatalytic properties.

Диоксид титана находит все большее применение в качестве фотокатализатора благодаря высокой химической инертности и нетоксичности наряду с небольшой стоимостью. В качестве фотокатализаторов из трёх известных полиморфов TiO_2 чаще используют анатаз и рутил, по сравнению с брукитом, по причине их более лёгкого получения.

Фаза анатаза обладает большей фотокаталитической активностью в сравнении с фазой рутила [1]. В работе [2] приводятся данные о реакциях, в которых обе кристаллические фазы проявляют одинаковую фотокаталитическую активность. В то же время имеется информация о более высокой активности рутила, проявляющего свойства фотокатализатора при определенных условиях [3]. В работе [4] указано, что смесь анатаза (70–75 %) и рутила (30–25 %) является более активным фотокатализатором по сравнению с чистым анатазом. Это зависит от способа их получения, удельной площади поверхности, размера пор и др.

Данные об использовании материалов на основе диоксида титана нашли широкое применение в разных областях — фармацевтике, пищевой промышленности, производстве сорбентов, строительных материалов. Эффективность фотокаталитических бетонов по очистке атмосферного воздуха и свойства самоочищения поверхности были доказаны рядом исследований [5–7]. В исследованиях [6, 8] приводятся данные, что, помимо фотокаталитической активности, добавление в цемент фотокатализатора приводит к ускорению гидратации портландцемента, морозостойкости, износостойкости бетона. Некоторые авторы [9–11] считают, что содержание диоксида титана в составе цементной композиции улучшает ее прочностные свойства. Однако в работах [13–14] показано, что нано- TiO_2 улучшает прочность при сжатии только на ранних стадиях твердения, после достижения марочной прочности (28 сут) происходит снижение прочностных свойств.

В настоящее время для повышения фотокаталитической активности TiO_2 применяют допирование структуры диоксида титана другими элементами, в частности Si. Это позволяет расширить спектр поглощения TiO_2 от ультрафиолетовой до видимой части. Использование смешанных оксидов $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ в составе цемента и бетона рассмотрено в работах [15–18]. Показано, что присутствие в структуре нано- SiO_2 позволяет улучшить прочностные характеристики, в то время как TiO_2 проявляет фотокаталитическую активность [19].

Проведенные ранее исследования показали, что использование синтетических титаносиликатных техногенных продуктов, являющихся отходом производства сорбента, ускоряют процесс гидратации цемента, повышают прочность и придают способность к самоочищению [20]. Ранее проведенными исследованиями установлено, что максимальный прирост прочности цементного камня, модифицированного синтетическими титаносиликатными техногенными продуктами, достигается при содержании 1 мас. % добавки в цементной композиции.

В данной работе использовалась титаносиликатная добавка, состоящая из смеси оксидов титана и кремния, полученная при взаимодействии титаносодержащего минерального концентрата (минерал — титанит CaTiSiO_5) с соляной кислотой, методика получения описана в работах [21, 22]. Полученный титаносиликатный осадок просушивали в течение 24 ч на воздухе (ТСО исх) при 100 (ТСО-100) и 200 (ТСО-200) °С. В качестве образцов сравнения использовали механически приготовленные смеси: А — анатаза и кремнезема и Р — рутила и кремнезема. Кремнезем представлен белой сажой марки БС120.

Задачей данного исследования являлась оценка возможности использования смешанных оксидов титана и кремния, являющихся продуктом переработки техногенных отходов апатитонепелиновых руд, в составе цементных композиций.

На основании рентгенофазового анализа ТСО исх установлено, что одна фаза (кристаллическая) соответствует рутилу (межплоскостное расстояние d — 3,23, 2,47, 2,175, 1,684), а вторая (рентгеноаморфная) — фаза кремнезема (рис. 1).

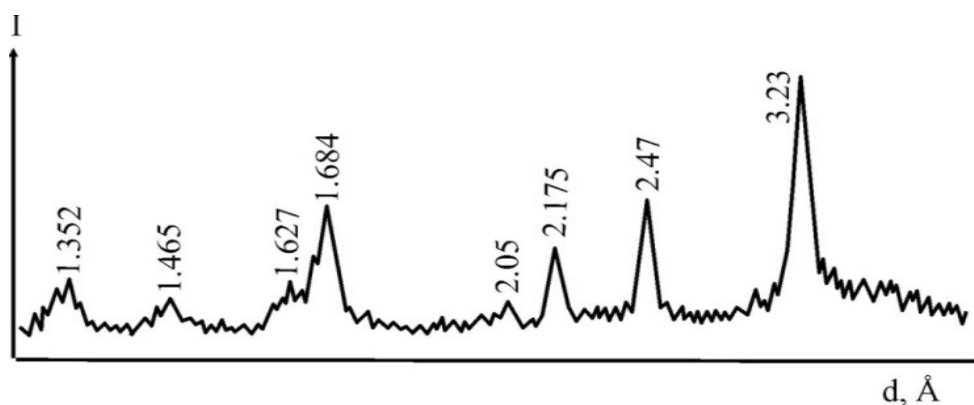


Рис. 1. Рентгенограмма ТСО

Ниже приведены поверхностные свойства исходного ТСО (ТСО исх) и образцов после их термообработки при 100 (ТСО-100) и 200 (ТСО-200) °С, которые были использованы для приготовления цементного теста (табл. 1).

Проведенное исследование распределения частиц по размерам после ультразвукового диспергирования показало, что с повышением температуры прокаливания уменьшается средний размер частиц, кривые распределения частиц по размерам смещаются в область меньших размеров

(рис. 2). Размер частиц ТСО исх варьируется от 0,3 до 11 мкм, из них 75 % составляют частицы менее 4 мкм, 50 % — менее 2 мкм и 25 % — менее 1 мкм. Для образца ТСО-200 максимальный размер частиц составляет 8 мкм, при этом 75 % составляют частицы размером менее 3 мкм. Меньший размер частиц у ТСО-200 указывает на меньшую агломерацию после термообработки по сравнению с ТСО исх. Можно сделать вывод, что в результате термообработки ТСО исх происходит постепенное уплотнение осадка и формируется стабильная структура диоксида титана, что приводит к снижению пористости и уменьшению размера частиц.

Таблица 1

Удельная поверхность и пористость титаносиликатных образцов

Образец (добавка)	Удельная поверхность, м ² /г	Средняя глубина пор, нм	Средний диаметр пор, нм по адсорбции	Объем пор, см ³ /г по адсорбции
ТСО исх	54,2992	7,20867	10,3263	0,118705
ТСО-100	49,5539	6,83666	11,5862	0,115531
ТСО-200	44,5376	6,1481	10,6453	0,09926
А	58,325	—	8,2341	0,1200
Р	55,890	—	7,9210	0,1131

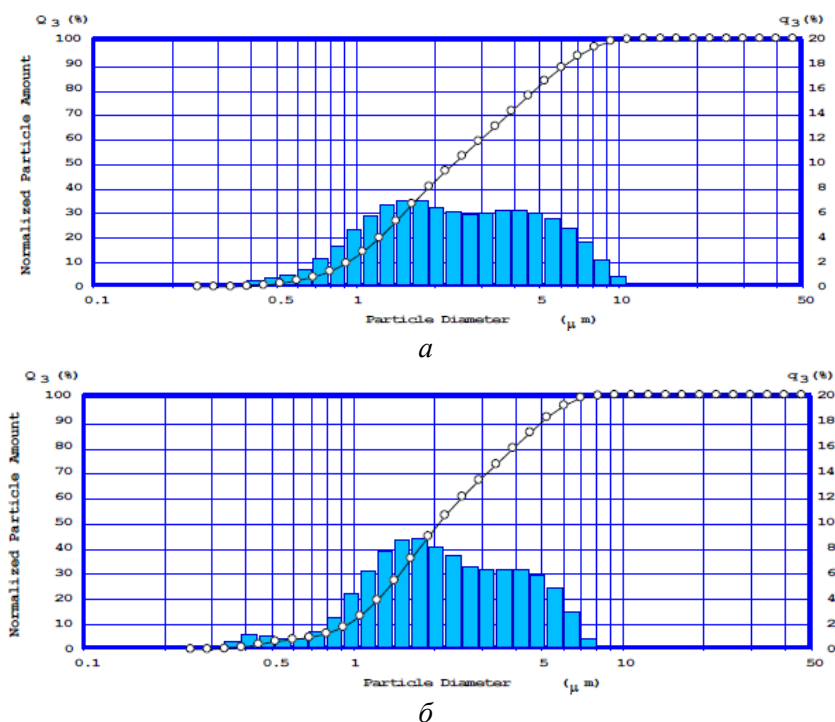


Рис. 2. Распределение частиц по размерам в образцах ТСО исх (а) и ТСО-200 (б)

В связи с тем что наноразмерные частицы образуют конгломераты, существует проблема равномерного распределения данных добавок в структуре цементной композиции. Также наноразмерные порошки обладают повышенным водопотреблением. Для решения этих задач было использовано два метода, позволяющих избежать агломерации частиц, — введение добавок совместно с суперпластификатором (СП) при одновременном снижении водоцементного отношения и совместно с поверхностно-активным веществом (ПАВ). В качестве СП использовался Glenium 51, ПАВ был применен в виде гексаметафосфата натрия концентрацией 0,1 мас. %. Методика введения титаносодержащих добавок в состав цементной композиций приведена в работе [21]. Для изучения влияния добавок на прочностные свойства цементного камня изготавливали образцы 2 x 2 x 2 см пластичной консистенции состава 1 : 0. В качестве вяжущего был использован СЕМ I 42.5 Н (ЗАО «Липецкцемент», г. Липецк). Количество добавки, вводимой в состав цементного теста, составляло 1

мас. %. Эффективность действия добавок оценивали как отношение прочности при сжатии ($R_{сж}$) цемента с добавками к прочности цемента без добавки (контрольный состав). Состав и прочностные характеристики цементного камня, полученного в присутствии добавок, приведены в табл. 2.

Таблица 2

Состав и прочностные свойства цементного камня, модифицированного титаносиликатными добавками

№ состава	Добавка	Количество добавки, мас. %	СП, мас. %	ПАВ, мас. %	В / Ц	Прочность при сжатии через ... сут твердения, МПа				
						1	3	7	28	180
Контр.	–	–	–	–	0,26	22,3	53,2	77,0	96,4	118,8
1	ТСО исх	1	0,5	–	0,23	31,9	73,8	97,7	109,5	140,8
2	ТСО-100	1	0,5	–	0,23	32,0	73,9	90,6	121,0	141,7
3	ТСО-200	1	0,5	–	0,23	36,9	82,1	105,1	123,3	155,7
4	А	1	0,5	–	0,23	36,8	68,8	93,7	119,3	136,1
5	Р	1	0,5	–	0,23	33,5	79,3	92,1	118,2	120,5
6	ТСО исх	1	–	0,06	0,27	–	63,5	78,6	106	128,2
7	ТСО-100	1	–	0,06	0,27	–	60,8	98,6	114,2	140,0
8	ТСО-200	1	–	0,06	0,27	–	58,8	98,0	107,5	113,7
9	А	1	–	0,06	0,27	–	57,5	89,2	95,1	135,3
10	Р	1	–	0,06	0,27	–	58,9	79,7	107,7	111,2

Введение в состав цементной композиции титаносиликатных порошков способствует повышению прочности на сжатие и превосходит показатели контрольного состава. Наибольший эффект достигается при использовании ТСО, при этом марочная прочность (28 сут) при введении добавки совместно с СП увеличивается по сравнению с контрольным составом на 14–28 %, при УЗД в 0,1 %-м растворе ПАВ прирост прочности составил 10–18 %. Наибольшие прочностные показатели фиксируются для состава, модифицированного ТСО-200 совместно с СП, что связано с его стабильной структурой и меньшим размером частиц. Результаты показали, что целесообразно проводить термическую обработку проб ТСО с целью их применения в качестве добавки к цементным композитам.

Дальнейшие испытания показали, что прочность цементного камня продолжала увеличиваться, и к 180-м сут твердения у всех исследуемых цементных образцов наблюдается прирост прочности на сжатие — до 29 % у образцов, изготовленных с СП, и до 23 % — с ПАВ. Это опровергает данные источников о влиянии нано-TiO₂ только на ранние стадии твердения [12–14].

Фотокаталитические свойства цементного камня, модифицированного титаносиликатной добавкой, определяли методом нанесения на поверхность образцов индикаторов (родамин Ж, метиленовый синий, метиловый красный) и подвергали их воздействию УФ-излучения. Сравнение фотокаталитической активности показало, что существенной разницы в обесцвечивании первоначальной окраски красителей, нанесенных на образцы, содержащие ТСО, А и Р, не наблюдается (рис. 3). Практически полное обесцвечивание органических красителей родамина Ж и конго красного на поверхности образцов наблюдается через 72 ч воздействия УФ-облучения. Деградация метиленового синего при визуальной оценке составила приблизительно 90 % от первоначальной окраски. Практически полная деструкция использованных органических красителей говорит о высокой фотокаталитической активности данных ТСО при использовании их в составе цементных композитов.

Проведенные исследования доказывают эффективность применения в составе цементных композиций смешанных оксидов титана и кремния, являющихся продуктом переработки техногенных отходов апатитонепелиновых руд. Модифицированные титаносиликатной добавкой цементные композиты при воздействии УФ-света обладают высокой фотокаталитической активностью, разлагая практически полностью используемые органические красители. Показано, что использование титаносиликатных отходов в качестве модифицирующей добавки в бетон способствует повышению прочностных характеристик цементных композиций, а также придает поверхности самоочищающиеся свойства.

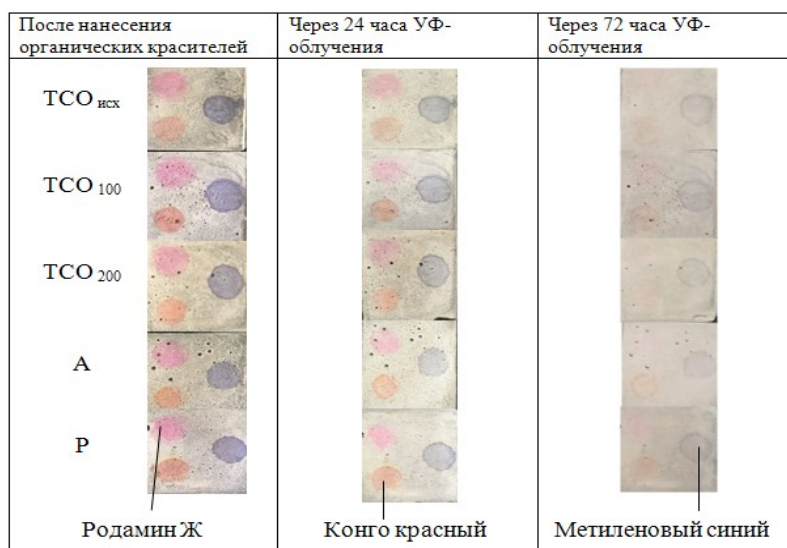


Рис. 3. Деструкции органических красителей под воздействием УФ-света

Выражаю благодарность научному руководителю кандидату технических наук, старшему научному сотруднику В. В. Тюкавкиной, а также доктору технических наук, главному научному сотруднику Л. Г. Герасимову за предоставление проб.

Литература

1. Тихонов В. А., Лановецкий С. В., Ткачева В. Э. Исследование фотокаталитической активности высокодисперсного диоксида титана // Вестник технического университета. 2016. Т. 19, № 5. С. 148–150.
2. Deng X., Yue Y., Gao Z. Gas-phase photo-oxidation of organic compounds over nanosized TiO₂ photocatalysts by various preparations // Applied Catalysis B: Environmental. 2002. Vol. 39, No. 2. P. 135–147.
3. The effect of preparation method on the photoactivity of crystalline titanium dioxide particles / S. S. Watson et al. // Chemical Engineering Journal. 2003. Vol. 95, No. 1–3. P. 213–220.
4. Morphology of a TiO₂ Photocatalyst (Degussa, P-25) Consisting of Anatase and Rutile Crystalline Phases / T. Ohno et al. // Journal of Catalysis. 2001. Vol. 203, No. 1. P. 82–86.
5. Self-cleaning performance of TiO₂-coating cement materials prepared based on solidification / stabilization of electrolytic manganese residue / Q. Li et al. // Construction and Building Materials. 2016. Vol. 106. P. 236–242.
6. Degradation of formaldehyde and benzene by TiO₂ photocatalytic cement based materials / P. Liu et al. // Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed. 2017. Vol. 32, No. 2. P. 391–396.
7. Vysokokachestvennyye dekorativnyye melkozernistyye betony, modifitsirovannyye nanochastitsami dioksida titana / Yu. M. Bazhenov et al. // Vestnik MGSU. Proceedings of Moscow State University of Civil Engineering. 2012. № 6. P. 73–78.
8. Lyapidevskaya O. B., Fraynt M. A. Fotokataliticheskiy beton dlya dorozhnogo stroitel'stva [Photocatalytic Paving Concrete] // Vestnik MGSU. Proceedings of Moscow State University of Civil Engineering. 2014. № 2. P. 125–130.
9. Vila Gomez J. Obzor po TiO₂ — fotokataliz i nekotorye vidy ego primeneniya v stroitel'noy promyshlennosti [An overview of the TiO₂ — photocatalysis and some applications to the construction industry] // ALITinform. Mezhdunarodnoe analiticheskoe obozrenie = ALITinform International Analytical Review. 2013. № 4–5 (31). P. 72–87.
10. Essawy A. A., Abd El., Aleem S. Physico-mechanical properties, potent adsorptive and photocatalytic efficacies of sulfate resisting cement blends containing micro silica and nano-TiO₂ // Constr. Build. Mater. 2014. 52. P. 1–8.
11. Jalal M., Fathi M., Farzad M. Effects of fly ash and TiO₂ nanoparticles on rheological, mechanical, microstructural and thermal properties of high strength self compacting concrete // Mech. Mater. 2013. 61. P. 11–27.
12. Chen J., Kou S., Poon C. Hydration and properties of nano-TiO₂ blended cement composites // Cem. Concr. Compos. 2012. 34 (5). P. 642–649.

13. Lucas S. S., Ferreira V. M., de Aguiar J. L. B. Incorporation of titanium dioxide nanoparticles in mortars — Influence of microstructure in the hardened state properties and photocatalytic activity // Cem. Concr. Res. 2013. 43. P. 112–120.
14. Behfarnia K., Keivan A. The effects of TiO₂ and ZnO nanoparticles on physical and mechanical properties of normal concrete // Asian J. Civ. Eng. 2013. 14 (4). P. 517–531.
15. Enhanced photocatalytic degradation of NO_x gases by regulating the microstructure of mortar cement modified with titanium dioxide / R. Sugraney et al. // Build. Environ. 2013. 69. P. 55–63.
16. Titania — silica interfaces / N. Seriani et al. // J. Physical Chemistry C. 2012. Vol. 116. P. 11062–11067.
17. The effects of silica / titania nanocomposite on the mechanical and bactericidal properties of cement mortars / P. Sikora et al. // Constr. Build. Mater. 2017. No. 150. P. 738–746.
18. Sadeghnejad M., Shafabakhsh G. Use of Nano SiO₂ and Nano TiO₂ to improve the mechanical behavior of stone mastic asphalt mixtures // Construction and Building Materials. 2017. Vol. 157. P. 965–974.
19. Тюкавкина В. В., Герасимова Л. Г., Цырятьева А. В. Синтетические титаносиликатные добавки для специальных цементных композитов // Перспективные материалы. 2019. № 4. С. 40–48.
20. Facile preparation of photocatalytic exposed aggregate concrete with highly efficient and stable catalytic performance / F. Wang et al. // Chem. Eng. J. 2015. No. 264. P. 577–586.
21. Tyukavkina V. V., Gerasimova L. G., Tsyryatyeva A. V. Efficiency of use of titanosilicate powders in cement composites // ALITinform — International Analytical Review: Cement. Concrete. Dry Mixtures. 2019. P. 2–14.
22. Щукина Е. С., Киселев Ю. Г., Герасимова Л. Г. Использование сфенитовых руд в технологии титановых соединений // Лакокрасочные материалы и их применение. 2017. № 7–8. С. 34–43.

Сведения об авторе

Цырятьева Анна Васильевна

инженер, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия, a.tsyriateva@ksc.ru

Tsyryatieva Anna Vasilievna

Engineer, Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, Russia, a.tsyriateva@ksc.ru

DOI: 10.37614/2307-5252.2020.3.4.046
УДК 66.011

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗЛОЖЕНИЯ СФЕНОВОГО И ПЕРОВСКИТОВОГО КОНЦЕНТРАТОВ НА ИЗВЛЕЧЕНИЕ ТИТАНА (IV)

Ю. В. Чеканова, А. Г. Артеменков, Ю. Г. Быченя

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ «Кольский научный центр РАН», Апатиты, Россия

Аннотация

Проведено моделирование процессов вскрытия сфенового и перовскитового концентратов соляной, серной, азотной кислотами в условиях автоклавного и атмосферного лабораторных реакторов. Установлены параметры процессов, при которых извлечение титана (IV) достигает 85–90 %.

Ключевые слова:

перовскитовый концентрат, сфеновый концентрат, кислотное разложение, диоксид титана.

DEPENDENCE OF TITANIUM (IV) EXTRACTION ON CONDITIONS OF MODELING DECOMPOSITION OF SPHENIC AND PEROVSKITE CONCENTRATES

Yu. V. Chekanova, A. G. Artemenkov, Yu. G. Bychenya

Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC “Kola Science Centre RAS”, Apatity, Russia

Abstract

The decomposition of sphenic and perovskite concentrates was simulated using HCl, H₂SO₄ and HNO₃ acids. Modeling was carried out in atmospheric laboratory reactor, as well as in autoclave. Parameters of decomposition process were established under which titanium extraction was 85–90 %.

Keywords:

perovskite concentrate, sphenic concentrate, acidic decomposition, titanium dioxide.

Российская титановая промышленность в части производства металлического титана, его сплавов и соединений занимает 30 % мирового рынка данной продукции. Россия, занимая лидирующие позиции по разведанным запасам титана в мире, производит титановые концентраты в ограниченном количестве. При этом потребность отечественных производителей как в титановой губке, так и в пигментном диоксиде титана покрывается за счет импорта главным образом из Украины [1]. В современной металлургии титана в качестве исходного природного сырья практически везде используются высококачественные рутиловые или ильменитовые руды. Однако с учетом горно-геологических, инфраструктурных и экономических причин имеется необходимость перерабатывать титаносодержащие комплексные руды даже при наличии сформированного рынка традиционного титанового сырья. По состоянию на 1 января 2015г. балансовые запасы диоксида титана кат. А + В + С₁ составляют 254,2 млн т, категории С₂ — 338 млн т [2]. Реальные перспективы промышленной эксплуатации имеет Африкандское месторождение перовскито-титаномагнетитовых руд, а также переработка отходов производства апатитового концентрата в виде сфенового концентрата [3].

Вопрос о переработке нетрадиционного комплексного сырья стоит давно, и к настоящему времени существуют технологии, позволяющие извлекать все ценные компоненты из такого сырья. Однако применения многим из подобных технологий так и не нашлось. Актуальность модернизации уже имеющихся технологических схем, а также разработка новых совершенных по-прежнему высока. Основными технологиями для переработки титано-редкометалльного сырья являются гидрометаллургические [3, 4]. Они позволяют достичь максимальной степени перевода полезных компонентов из минерала в состояние, удобное для их последующего разделения и переработки.

Задачей настоящей работы было моделирование процессов разложения перовскитового и сфенового концентратов в различных условиях. Материальное (экспериментальное) моделирование широко используется для выявления оптимальных условий химико-технологических процессов, познания и изучения строения веществ и особенностей протекания химических реакций и др.

В качестве основного объекта исследования использовали перовскитовый и сфеновый концентраты, состав которых приведен в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав сфенового и перовскитового концентратов

Содержание, %	TiO ₂	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	∑ PЗЭ ₂ O ₃	ThO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅
Перовскитовый концентрат	53,84	0,54	≤ 0,05	3,40	< 0,01	36,30	2,48	0,60	3,19	≤ 0,50
Сфеновый концентрат	36,5	0,38	≤ 0,05	0,39	0,02	25,54	1,64	1,81	29,9	0,68

Разложение концентратов проводили в автоклавном реакторе объемом 40 мл и атмосферном лабораторном реакторе объемом 500 мл неорганическими кислотами марок «хч» (серная и соляная) и «осч» (азотная). Условия разложения были следующими: тонина помола концентратов ≤ 71 мкм; концентрации кислот варьировались от 33 до 60 мас. %; температура в автоклаве 120–160 °С, в атмосферном реакторе 90–120 °С; Т : Ж = 1 : 4–5. Выбранные условия позволили получить данные для моделирования процессов разложения перовскитового и сфенового концентратов и выявить закономерности в ходе вскрытия.

Взаимодействие концентратов с серной кислотой сопровождается их разложением с переходом титана (IV) в жидкую фазу. Как видно на рис. 1, разложение концентратов в условиях автоклава протекает интенсивнее, однако требует более серьезных экономических затрат. В случае вскрытия сфенового концентрата степень перехода титана в жидкую фазу в автоклаве и при атмосферных условиях с возвратом парогазовой фазы находится на сопоставимом уровне. Так, извлечение титана в жидкую фазу при автоклавном разложении достигло 75 % через 5 ч, а при атмосферных условиях — около 80 % через 6 ч. Таким образом, для сфенового концентрата предпочтительнее с экономической

точки зрения вскрытие в атмосферных условиях с возвратом парогазовой фазы. В случае перовскитового концентрата разложение в автоклаве идет интенсивнее. Степень извлечения титана (IV) в жидкую фазу при взаимодействии перовскитового концентрата с серной кислотой концентрации 45–55 % достигает 80–84 %.

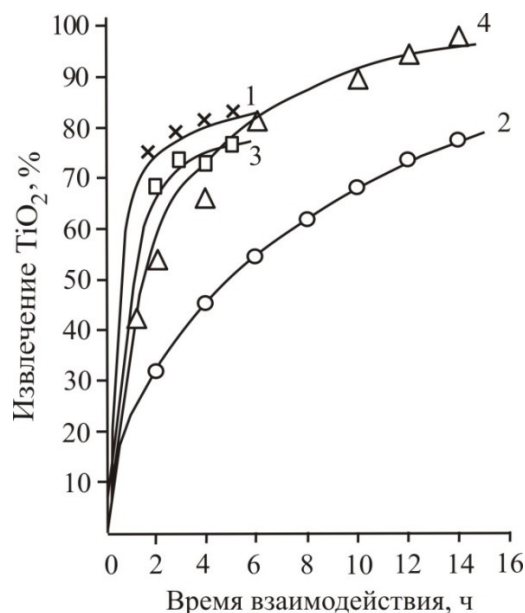


Рис. 1. Извлечение титана (IV) в жидкую фазу суспензии 45 % H_2SO_4 , $T : V_{ж} = 1 : 3,5$:
 1 — перовскитовый концентрат, автоклав, $T = 120$ °С; 2 — перовскитовый концентрат, атмосфер., $T = 116$ °С, режим кипения; 3 — сфеновый концентрат, автоклав, $T = 120$ °С; 4 — сфеновый концентрат, атмосфер., $T = 116$ °С, режим кипения

На начальной стадии разложения перовскитового и сфенового концентратов соляной кислотой в жидкую фазу переходят в виде растворимых хлоридов Na, Ca, Fe, Th, РЗЭ, а также Ti, Nb, Ta. Имея более низкую растворимость, последние осаждаются в виде гидратированных оксидов [5]. В исследуемых нами условиях термогидролиз не протекает из-за большого избытка соляной кислоты.

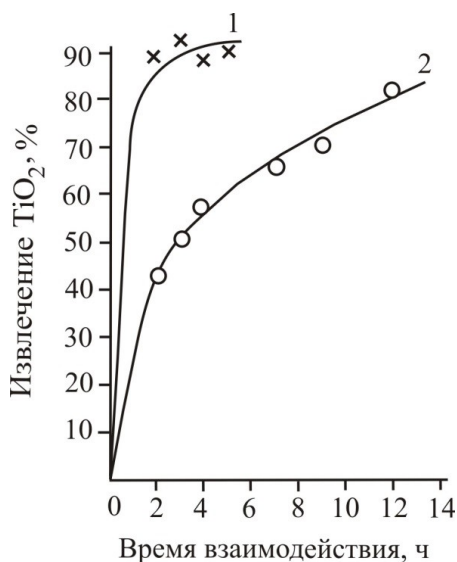


Рис. 2. Извлечение титана (IV) в жидкую фазу суспензии 33 %-й HCl при $T : Ж = 1 : 4$:
 1 — перовскитовый концентрат, автоклав, $T = 110$ °С; 2 — перовскитовый концентрат, атмосферные условия, $T = 95$ °С, режим кипения

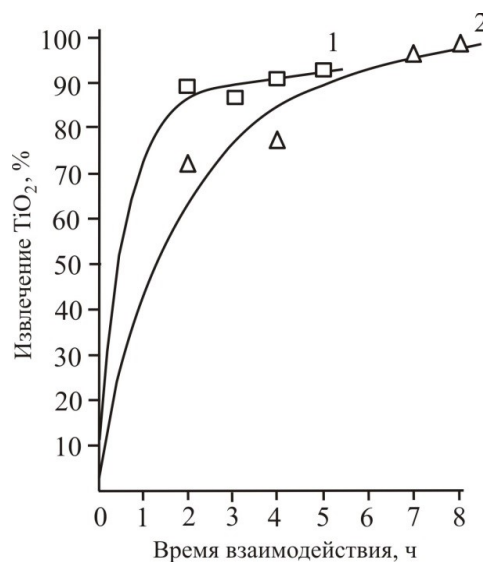


Рис. 3. Извлечение титана (IV) в жидкую фазу суспензии 33 %-й HCl при $T : Ж = 1 : 4$:
 1 — сфеновый концентрат, автоклав, $T = 120$ °С; 2 — сфеновый концентрат, атмосферные условия, $T = 100$ °С, режим кипения

Моделирование процессов вскрытия перовскитового и сфенового концентратов с 33 %-й HCl и 45 %-й H₂SO₄ показало идентичность степеней извлечения диоксида титана в раствор в ходе разложения (рис. 1–3). Так, степень перехода титана (IV) из перовскита в жидкую фазу в автоклаве составляет 90 %, а в атмосферных условиях — 80 %; из сфена соответственно 90 и 95 %. Таким образом, как и в случае взаимодействия концентратов с серной кислотой, разложение сфена происходит более активно. Для максимального извлечения титана (IV) в жидкую фазу при использовании автоклава оптимальными являются следующие условия: температура 110 °С, время взаимодействия 3–5 ч.

При взаимодействии перовскита с азотной кислотой в жидкую фазу выщелачиваются практически все элементы, входящие в его состав, — кальций, РЗЭ, торий, титан, редкие элементы. Из-за низкой растворимости титан, ниобий, тантал и железо (III) осаждаются в виде гидроксидов. Выщелачивание экранированных элементов (Ca, РЗЭ, Th, Na) протекает медленнее, и их растворимость выше в азотнокислотной среде. Это позволяет провести разделение компонентов в виде твердой и жидкой фаз. При проведении процесса вскрытия перовскита в автоклаве заметно возрастает скорость выщелачивания и степень разложения концентрата достигает 95–97 %, а переход титана (IV) в раствор — 84–86 % в течение 2–4 ч (табл. 2). Степень разложения рассчитывалась по остаточному содержанию кальция в гидратном осадке от его исходного содержания в навеске.

Таблица 2

Вскрытие перовскита и сфена азотной кислотой в автоклаве

№ п/п	Температура, °С	Время вз-вия, ч	Степень разложения, %	С _{ТiO₂} в осадке, % (вся / с учетом степени вскрытия)	Выход TiO ₂ , % (весь / с учетом степени вскрытия)
<i>Перовскит</i>					
1	160	1	95,0	78,0/74,1	95,7/90,9
2	160	2	95,0	79,3/75,3	88,4/84,0
3	160	3	98,0	81,8/80,2	91,2/89,4
4	160	4	97,0	79,1/76,7	88,2/85,5
<i>Сфен</i>					
1	120	2	98,1	45,2/44,3	112,4/110,2
2	120	3	98,2	45,2/44,4	108,4/106,5
3	120	4	97,7	45,5/44,4	110,0/107,3
4	120	5	97,7	45,3/44,2	111,8/109,1

Проведенные исследования позволили сделать сравнительную оценку по влиянию условий проведения основной стадии кислотной переработки сфенового и перовскитового концентратов (природа кислоты, давление, температура, продолжительность) на извлечение титана (IV) в жидкую фазу. Достигнуты достаточно высокие технологические показатели — извлечение титана в жидкую фазу 85–95 % по TiO₂, что позволяет определить направление по усовершенствованию процессов жидкофазного разложения титаносодержащих концентратов, а также моделировать гибридные технологические схемы.

Литература

1. Мелентьев Г. Б., Быховский Л. З. Северные и альтернативные ресурсы титанового сырья России: перспективы импортозамещения // Сборник статей VI Всероссийской научно-практической конференции (с международным участием): в 3 ч. Сыктывкар, 2018. С. 3–18.
2. Об обеспечении промышленности России титановым сырьем / Г. А. Машковец и др. // Минеральные ресурсы России. 2016. № 5. С. 9–15.
3. Комплексная переработка труднообогатимых титаносодержащих руд / А. Д. Кустов и др. // Журнал прикладной химии. 2017. Т. 90, вып. 8. С. 974–979.
4. Калинин В. Т., Николаев А. И., Захаров В. И. Гидрометаллургическая комплексная переработка нетрадиционного титано-редкометалльного и алюмосиликатного сырья. Апатиты: КНЦ РАН, 1999. 225 с.

5. Герасимова Л. Г., Маслова М. В., Николаев А. И. Исследования неравновесных кинетических процессов технологии минерального сырья. М.: ООО «Изд-во ЛКМ-пресс», 2014. 232 с.

Сведения об авторах

Чеканова Юлия Викторовна

кандидат технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия, iu.chekanova@ksc.ru

Артеменков Анатолий Григорьевич

кандидат технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия, a.artemenkov@ksc.ru

Быченя Юлия Германовна

инженер-технолог, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия

Chekanova Yuliya Viktorovna

PhD (Engineering), Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, Russia, iu.chekanova@ksc.ru

Artemenkov Anatoly Grigorevich

PhD (Engineering), Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, Russia, a.artemenkov@ksc.ru

Bychenya Yuliya Germanovna

Engineer, Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, Russia

DOI: 10.37614/2307-5252.2020.3.4.047

УДК 666.221.6

НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДНЫХ СТЕКОЛ, АКТИВИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦАМИ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ, ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЙ В ФОТНИКЕ И СЕНСОРИКЕ

Г. Ю. Шахгильдян, М. П. Ветчинников, А. С. Липатьев

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

Аннотация

Рассматриваются свойства областей микронного размера, сформированных в объеме оксидных стекол с различным содержанием оксида серебра методом прямой лазерной записи. Показано влияние концентрации оксида серебра, а также параметров лазерного облучения на размер и интенсивность люминесценции записанных микрообластей.

Ключевые слова:

стекло, наночастицы серебра, кластеры серебра, лазерная запись.

NEW GLASS-BASED MATERIALS, ACTIVATED BY THE NANOPARTICLES OF NOBLE METALS FOR APPLICATIONS IN PHOTONICS AND SENSORICS

G. Yu. Shakhgildyan, M. P. Vetchinnkov, A. S. Lipatiev

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

Abstract

The paper considers properties of micron-sized regions formed in the volume of oxide glasses with different content of silver oxide by direct laser writing. It has been shown the influence of the concentration of silver oxide, as well as parameters of laser irradiation on the size and luminescence intensity of the written microdomains.

Keywords:

glass, silver nanoparticles, silver clusters, direct laser writing.

Интенсивное развитие фемтосекундной лазерной техники привело к появлению широкой области научных разработок и связанных с ними исследований механизмов взаимодействия сверхкоротких лазерных импульсов со стеклами. Подобный интерес объясняется уникальными свойствами сверхкоротких импульсов, поглощение энергии которых по многофотонному механизму

локализуется в области фокусировки. В этой области интенсивность излучения превышает 10^{13} Вт/см², в результате чего происходит модифицирование структуры материала [1]. Нелинейный характер поглощения сверхкоротких импульсов обеспечивает возможность управления пространственным положением модифицированных областей в объеме материалов, что открывает перспективы их трехмерного (3D) модифицирования в микро- и наномасштабах. Работы в этой области открывают путь к созданию новых типов объемных интегральных устройств для фотоники, оптоэлектроники и хранения информации.

Использование для лазерного модифицирования стекол с ионами благородных металлов дает возможность формировать наноструктуры в локальном объеме стекла, ограниченном зоной взаимодействия пучка с материалом. Поэтому особый интерес представляет возможность формировать в стекле объёмные структуры, состоящие из наночастиц или кластеров серебра, которые обладают уникальными спектрально-люминесцентными и нелинейно-оптическими свойствами. При взаимодействии лазерного излучения со стеклами, содержащими ионы благородных металлов, проходит ряд фотохимических реакций, приводящий к образованию нейтральных атомов, кластеров и наночастиц [2]. В этой связи особенно интересны фосфатные стекла, так как их структура обеспечивает возможность введения высокого содержания ионов (в частности, ионов серебра) с сохранением однородности и прозрачности стекла.

При облучении стекол с ионами серебра лазерными импульсами с частотой следования более 1 кГц происходит образование кластеров серебра — объединенных молекулярно-подобных групп, состоящих из нескольких атомов (менее 20). Размер таких кластеров настолько мал, что в них не проявляются эффекты поверхностного плазмонного резонанса, однако они обладают широкополосной люминесценцией в видимой области спектра [3]. На сегодняшний день наибольший вклад в изучение процессов формирования кластеров серебра в фосфатных стеклах внесла научная группа французских ученых под руководством Т. Кардиналя. В цикле работ группы было показано, что при точечном облучении стекла кластеры серебра формируются на периферии кольцеобразных микрообластей [4]. В этих работах было изучено влияние параметров лазерного излучения на процессы формирования кластеров, показано, что варьированием параметров можно достигать различной интенсивности люминесценции [5]. На основе полученных данных был предложен способ записи информации в стекло [6]. В работе [7] показано, что термообработка образца фосфатного стекла после лазерного облучения приводит к формированию плазмонных наночастиц серебра в облученных зонах. Подобный эффект образования наночастиц в облученных лазером зонах был показан также в работах, включающих изучение стекол с наночастицами серебра [8] и золота [9, 10].

Работы по одноступенчатому формированию в стеклах наночастиц металлов под действием фемтосекундного лазерного облучения, не требующему последующей термообработки, стали появляться относительно недавно. Так, в работе [11] впервые удалось напрямую без дополнительной термообработки с помощью фемтосекундного лазера с высокой частотой следования импульсов выделить наночастицы меди в силикатном стекле. В работе [12] удалось создать в одну стадию в стекле волноводные структуры из наночастиц серебра, однако потери света в таких волноводах составляли более 60 %. Безусловно, особо интересно выделять в стеклах в одну стадию и люминесцентные кластеры серебра, и плазмонные наночастицы и при этом управлять процессом их формирования.

В ходе ранее проведенных работ нами была установлена принципиальная возможность одновременного формирования люминесцентных кластеров и плазмонных наночастиц серебра в фосфатном стекле в одну стадию (без дополнительного подогрева) [13–15]. В недавних работах группы Т. Кардиналя была показана возможность формирования в фосфатных стеклах с серебром волноводов, состоящих из кластеров серебра [16, 17], представляющих особый интерес для фотоники и сенсорики. Для совершенствования методик лазерной записи волноводов необходимо детальное понимание влияния состава стекла на свойства облученных лазером областей. В связи с этим в данной работе мы изучили процессы лазерного модифицирования фосфатных стекол с различным содержанием оксида серебра.

В качестве основной стеклообразующей системы для проведения исследований была выбрана цинкофосфатная система с оптимизированным для стеклообразования содержанием оксида цинка и фосфора, в которую вводилось различное содержание оксида серебра: $x\text{Ag}_2\text{O}; (100 - x) \cdot [57\text{ZnO}; 43\text{P}_2\text{O}_5]$, где $x = 0, 1, 4, 8, 16, 24, 32$ мол. %, обозначенные в соответствии с содержанием оксида серебра как PZA, PZA-1, -4, -8, -16, -24, -32. Методика синтеза стекол включала следующие этапы: перемешивание сырьевых материалов, варка стекла в корундовых тиглях в лабораторной

электрической печи при температуре 1200 °С с выдержкой в течение 2 ч, выработка расплава в предварительно нагретую металлическую форму, отжиг при 325 °С в течение 4 ч с инерционным охлаждением до комнатной температуры. Было установлено, что повышение содержания оксида серебра вплоть до 16 мол. % не приводит к окрашиванию стекла на этапе выработки и позволяет получать прозрачные оптически однородные стекла. В то же время увеличение содержания оксида серебра до 24 и 32 мол. % приводит к неоднородному окрашиванию и частичной кристаллизации стекла, подтвержденной методом рентгенофазового анализа. Также установлено, что в объеме данных стекол происходит выделение кристаллических фаз фосфата серебра Ag_3PO_4 и дифосфата цинка $Zn_2P_2O_7$. В связи с этим дальнейшие исследования проводились на образцах стекол составов с содержанием оксида серебра до 16 мол. %.

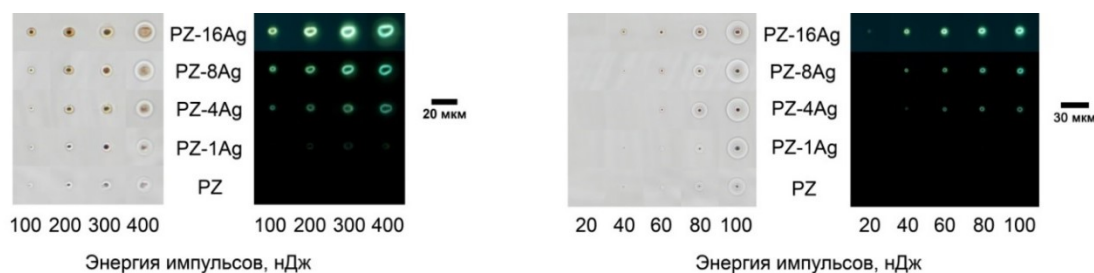


Рис. 1. Снимки с оптического микроскопа массивов микрообластей, записанных в стеклах серии PZA при частотах следования импульсов 100 кГц (слева) и 1 МГц (справа), в режимах проходящего света и регистрации люминесценции (возбуждение в интервале длин волн 400–410 нм)

Эксперименты по лазерному облучению образцов стекол проводились при помощи установки на основе лазера Pharos SP (Light Conversion Ltd.) с длиной волны излучения 1030 нм, частотой следования импульсов до 1 МГц и длительностью импульса 900 фс. Образец стекла в виде отполированной плоскопараллельной пластины перемещался на трехкоординатном трансляционном столе Aerotech ABL1000XYZ. При записи микрообластей в стекле варьировали такие параметры, как энергия и частота следования импульсов.

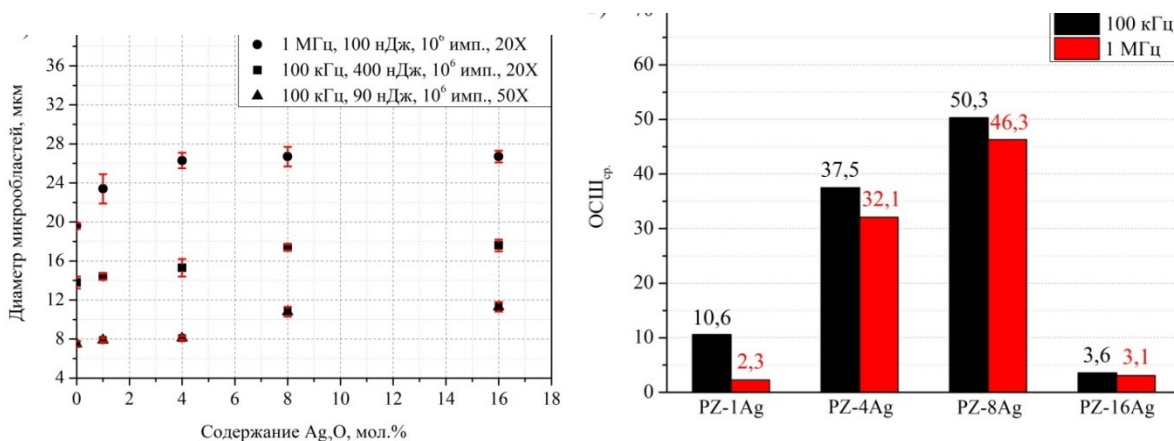


Рис. 2. Зависимости диаметра сформированных лазером микрообластей от содержания Ag_2O в стекле (слева). Распределение значений отношения сигнал/шум (ОСШ) люминесценции в сформированных лазером микрообластях (справа)

В результате экспериментов по лазерному облучению изучаемых образцов стекол были сформированы наборы микрообластей, характеризующиеся кольцевидной формой, что хорошо видно из оптических снимков (рис. 1). На снимках видно, что сформированные микрообласти во всех образцах стекол, содержащих серебро, обладают фотолюминесценцией, а также могут характеризоваться жёлтой окраской, что, как показано нами ранее, говорит о факте локального выделения в стекле наночастиц серебра. Для более подробного изучения влияния состава стекла и параметров лазерного облучения на свойства микрообластей полученные снимки были детально проанализированы. Нами было установлено, что диаметр сформированных микрообластей находится

в пределах от ~ 8 до 28 мкм и зависит не только от условий лазерного облучения, но и от содержания оксида серебра в стекле (рис. 2). Увеличение частоты следования лазерных импульсов с 0,1 до 1 МГц приводит к значительному увеличению размеров микрообластей.

Анализ интенсивности фотолюминесценции сформированных микрообластей проводился при помощи изображений, полученных с фотолюминесцентного микроскопа при возбуждении в интервале длин волн 400–410 нм. Для сравнения интенсивностей применялась программа обработки изображений ImageJ, записывалось значение фотолюминесценции микрообласти (I_L) и необлученной области стекла (I_G), затем высчитывался показатель отношения сигнал / шум ОСШ = I_L / I_G . Результаты сравнения показателей ОСШ для разных составов приведены на рис. 2 (справа). Наибольшей эффективностью фотолюминесценции обладают микрообласти, записанные в стекле с 8 мол. % Ag_2O (рис. 3).

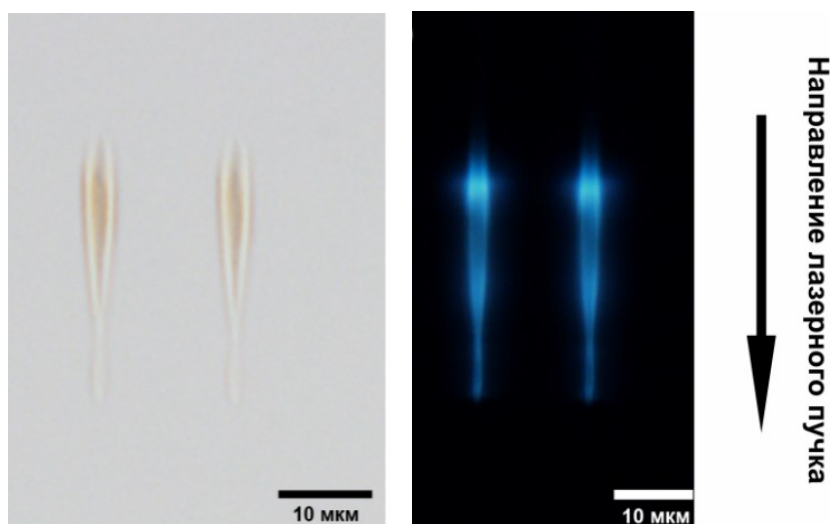


Рис. 3. Изображения с микроскопа поперечного среза микрообластей образца стекла с 8 мол. % Ag_2O , сформированных при воздействии 10^6 лазерных импульсов

Исследование поперечного сечения сформированных структур с помощью оптического микроскопа в режимах проходящего света и люминесценции позволило выявить их каплеобразную структуру, вытянутую вдоль направления распространения лазерного пучка. Глубина модифицируемых областей сильно зависит от условий лазерного облучения и увеличивается с увеличением частоты следования импульсов и энергии импульсов. Возникновение такой формы микроструктур связано с Гауссовым распределением энергии в лазерном пучке, согласно которому максимальная энергия излучения сконцентрирована в его центральной области, тогда как на краях наблюдается значительное снижение интенсивности излучения. Подобное распределение энергии по профилю лазерного пучка способствует возникновению градиента температур с максимумом в центральной зоне облучаемой области. В таком случае возникающий в области воздействия лазерного пучка температурный градиент будет способствовать формированию наночастиц на периферии микрообластей, где создаются наиболее благоприятные условия для протекания процессов их формирования и роста.

Таким образом, в данной работе синтезированы цинкофосфатные стекла с различным содержанием оксида серебра и проведено исследование по лазерной записи в них микрообластей с измененными оптическими свойствами. Исследованы зависимости размера формирующихся областей от химического состава стекла и параметров лазерного облучения. Показано, что микрообласти, записанные в образце стекла с 8 мол. % Ag_2O , обладают наибольшей эффективностью люминесценции. Полученные данные будут использованы в дальнейших работах по лазерной записи оптических волноводов в стеклах.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 19-32-80032 и гранта Президента РФ для молодых ученых — кандидатов наук № МК-1194.2020.3.

Литература

1. Sugioka K., Cheng Y. Ultrafast lasers-reliable tools for advanced materials processing // *Light: Science & Applications*. 2014. Vol. 3, No. 4. P. e149-e149.
2. Femtosecond laser induced photochemistry in materials tailored with photosensitive agents / A. Royon et al. // *Optical materials express*. 2011. Vol. 1, No. 5. P. 866–882.
3. Díez I., Ras R. H. A. Fluorescent silver nanoclusters // *Nanoscale*. 2011. Vol. 3, No. 5. P. 1963–1970.
4. Femtosecond laser structuring and optical properties of a silver and zinc phosphate glass / K. Bourhis et al. // *Journal of Non-crystalline Solids*. 2010. Vol. 356, No. 44–49. P. 2658–2665.
5. 3D patterning at the nanoscale of fluorescent emitters in glass / M. Bellec et al. // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2010. Vol. 114, No. 37. P. 15584–15588.
6. Silver clusters embedded in glass as a perennial high capacity optical recording medium / A. Royon et al. // *Advanced materials*. 2010. Vol. 22, No. 46. P. 5282–5286.
7. Three-dimensional silver nanoparticle formation using femtosecond laser irradiation in phosphate glasses: analogy with photography / N. Marquestaut et al. // *Advanced Functional Materials*. 2014. Vol. 24, No. 37. P. 5824–5832.
8. Micro-modification of metal-doped glasses by a femtosecond laser / B. Hua et al. // *J. Laser Micro/Nanoeng*. 2007. Vol. 2, No. 1. P. 36–39.
9. Synthesis of optically uniform glasses containing gold nanoparticles: Spectral and nonlinear optical properties / V. I. Savinkov et al. // *Glass and ceramics*. 2013. Vol. 70, No. 3–4. P. 143–148.
10. Manipulation of gold nanoparticles inside transparent materials / J. Qiu et al. // *Angewandte Chemie International Edition*. 2004. Vol. 43, No. 17. P. 2230–2234.
11. Recent Research Progress on Femtosecond Laser Induced Microstructures in Glasses / Y. Teng et al. // *International Journal of Optomechatronics*. 2012. Vol. 6, No. 2. P. 179–187.
12. Nonlinear optical properties and femtosecond laser micromachining of special glasses / J. M. P. Almeida et al. // *Journal of the Brazilian Chemical Society*. 2015. Vol. 26, No. 12. P. 2418–2429.
13. Formation of luminescent and birefringent microregions in phosphate glass containing silver / A. S. Lipat'ev et al. // *Glass and Ceramics*. 2016. Vol. 73, No. 7–8. P. 277–282.
14. Femtosecond laser modification of zinc-phosphate glasses with high silver oxide content / G. Y. Shakhgil'dyan et al. // *Glass and Ceramics*. 2017. Vol. 73, No. 11–12. P. 420–422.
15. One-step micro-modification of optical properties in silver-doped zinc phosphate glasses by femtosecond direct laser writing / G. Y. Shakhgildyan et al. // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2018. Vol. 481. P. 634–642.
16. Direct laser writing of a new type of waveguides in silver containing glasses / A. A. Khalil et al. // *Scientific Reports*. 2017. Vol. 7, No. 1. P. 1–9.
17. Femtosecond laser writing of near-surface waveguides for refractive-index sensing / A. A. Khalil et al. // *Optics Express*. 2019. Vol. 27, No. 22. P. 31130–31143.

Сведения об авторах

Шахгильдян Георгий Юрьевич

кандидат химических наук, Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, г. Москва, Россия, special@muctr.ru

Ветчинников Максим Павлович

кандидат химических наук, Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, г. Москва, Россия, vetchinnickov.maxim@yandex.ru

Липатьев Алексей Сергеевич

кандидат химических наук, Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, г. Москва, Россия, lipatievas@yandex.ru

Shakhgildyan Georgiy Yurievich

PhD (Chemistry), D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia, special@muctr.ru

Vetchinnikov Maxim Pavlovich

PhD (Chemistry), D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia, vetchinnickov.maxim@yandex.ru

Lipatiev Alexey Sergeevich

PhD (Chemistry), D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia, lipatievas@yandex.ru

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ ДРЕВЕСНЫХ ОТХОДОВ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ СТОЧНЫХ ВОД

Л. А. Шибека, М. В. Протас

Белорусский государственный технологический университет, Минск, Республика Беларусь

Аннотация

Представлена характеристика отходов, образующихся в Республике Беларусь. Приведены результаты исследований по использованию сорбентов на основе древесных отходов в процессах очистки сточных вод от ионов меди, никеля и цинка. Установлено, что обработка древесных отходов карбамидом повышает их поглотительную способность в отношении ионов тяжелых металлов.

Ключевые слова:

древесные отходы, сорбционные материалы, сточные воды, очистка, тяжелые металлы, поглотительная емкость.

MODIFIED SORBENTS BASED ON WOODEN WASTES FOR THE EXTRACTION OF HEAVY METAL IONS FROM WASTE WATERS

L. A. Shibeka, M. V. Protas

Belarusian State Technological University, Minsk, Republic of Belarus

Abstract

The paper presents the characteristics of waste generated in the Republic of Belarus. The results of the research on the use of sorbents based on wood waste in waste water treatment processes from copper, nickel and zinc ions are presented. It has been established that treatment of wood waste with carbamide increases its absorption capacity in respect of heavy metal ions.

Keywords:

wood waste, sorption materials, waste water, treatment, heavy metals, absorption capacity.

Проблема загрязнения окружающей среды отходами приобретает все большую актуальность в современном мире. Это обусловлено как общим усилением антропогенного воздействия на окружающую среду, что приводит к снижению способности экосистем к самовосстановлению, так и ростом количества отходов производства и потребления.

В 2018 г., согласно данным статистической отчетности [1], в Республике Беларусь образовалось 60 723 тыс. т отходов производства и 3 795 тыс. т твердых коммунальных отходов. Несмотря на их использование (в 2018 г. было использовано 20 106 тыс. т отходов производства и 714 тыс. т твердых коммунальных отходов) в различных отраслях народного хозяйства, значительная их часть подлежит захоронению. Вместе с тем многие отходы обладают рядом ценных свойств и могут рассматриваться в качестве вторичных материальных ресурсов. К этой группе можно отнести древесные отходы.

Древесные отходы образуются на всех этапах заготовки древесины, ее обработки и изготовления готовой продукции и характеризуются большим разнообразием. В соответствии с классификатором отходов Республики Беларусь [2] рассматриваемые отходы делятся на три группы: первая — «Отходы обработки и переработки древесины»; вторая — «Древесные отходы производства и потребления»; третья — «Древесные отходы, полученные в процессе лесозаготовки». Древесные отходы относятся к неопасным отходам, т. е. имеют третий или четвертый класс опасности. В настоящее время они используются в производстве строительных материалов, в качестве топлива, в гидролизном и канифольно-скипидарном производстве и др. Несмотря на вовлечение в хозяйственный оборот, определенная часть отходов лесозаготовок и деревообработки остается невостребованной.

Целью работы является исследование сорбционных свойств древесных отходов и оценка возможности их использования в процессах очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов. В качестве объектов исследований выступали три образца: 1) древесные отходы, состоящие из опилок, щепы и коры с размером частиц не более 30 мм; 2) вышеуказанные древесные отходы, обработанные карбамидом; 3) механическая смесь древесных отходов, обработанных карбамидом, и торфа в массовом соотношении 1 : 1.

Исследования проводили на модельных сточных водах, содержащих ионы тяжелых металлов (меди, никеля или цинка) в диапазоне концентраций 0,2–2,5 г/дм³. Изучение процессов сорбции осуществляли в статических условиях при периодическом перемешивании проб в течении 1,5 ч. Содержание ионов тяжелых металлов до и после контакта с сорбционным материалом определяли титриметрическим методом [3]. На основании полученных результатов производили расчет поглотительной емкости исследуемых образцов. Результаты исследований поглотительной емкости древесных отходов представлены на рис. 1.

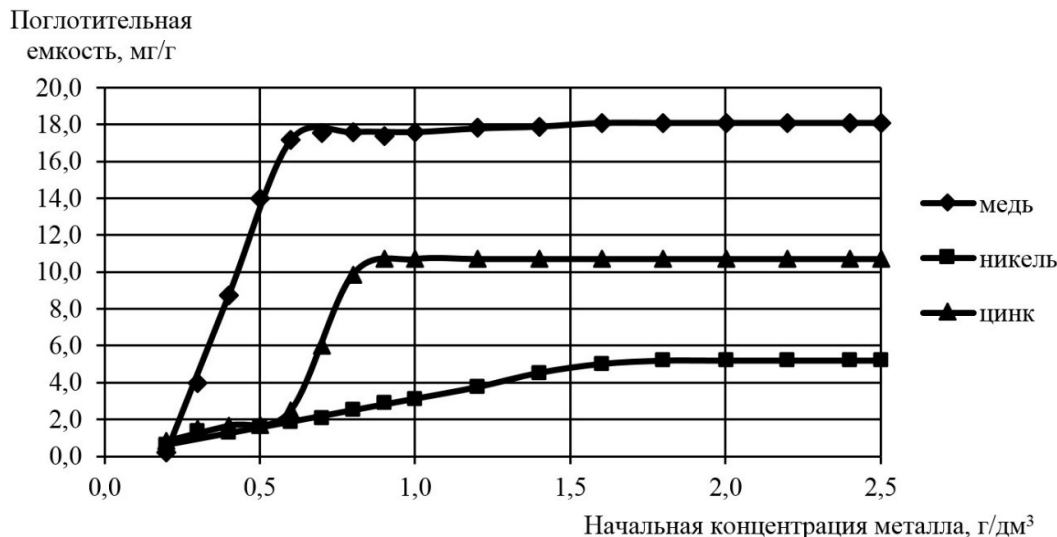


Рис. 1. Поглотительная емкость древесных отходов

Из представленных зависимостей видно, что максимальная величина поглотительной емкости древесных отходов наблюдается в отношении ионов меди, минимальная — в отношении ионов никеля. В целом древесные отходы характеризуются невысокими сорбционными свойствами по отношению к ионам тяжелых металлов.

Для увеличения сорбционной емкости древесные отходы подвергали обработке карбамидом, так как известно [4], что обработка целлюлозосодержащих материалов карбамидом приводит к росту их сорбционной емкости за счет наличия карбоксильных групп и формирования первичных аминогрупп на поверхности сорбента. Результаты определения поглотительной емкости древесных отходов, обработанных карбамидом, представлены на рис. 2.

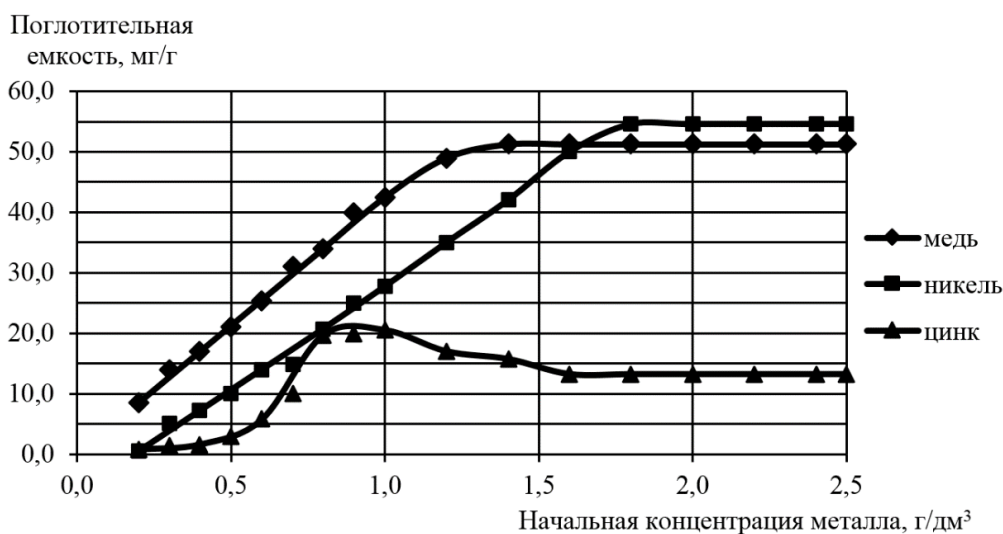


Рис. 2. Поглотительная емкость древесных отходов, обработанных карбамидом

Установлено, что модификация древесных отходов приводит к увеличению их поглотительной емкости в отношении рассматриваемых тяжелых металлов. Максимальный рост данного показателя отмечается в отношении ионов никеля (в 10,5 раза в сравнении с древесными отходами, не обработанными карбамидом). По ионам меди и цинка также наблюдается увеличение степени их извлечения из раствора. Следует отметить, что максимальные величины поглотительной емкости модифицированных древесных отходов близки по ионам никеля и меди и составляют около 55 и 51 мг/г соответственно.

Также в работе проводили исследования поглотительной емкости механической смеси, состоящей из древесных отходов и торфа при массовом соотношении 1 : 1. Полученные результаты представлены на рис. 3.

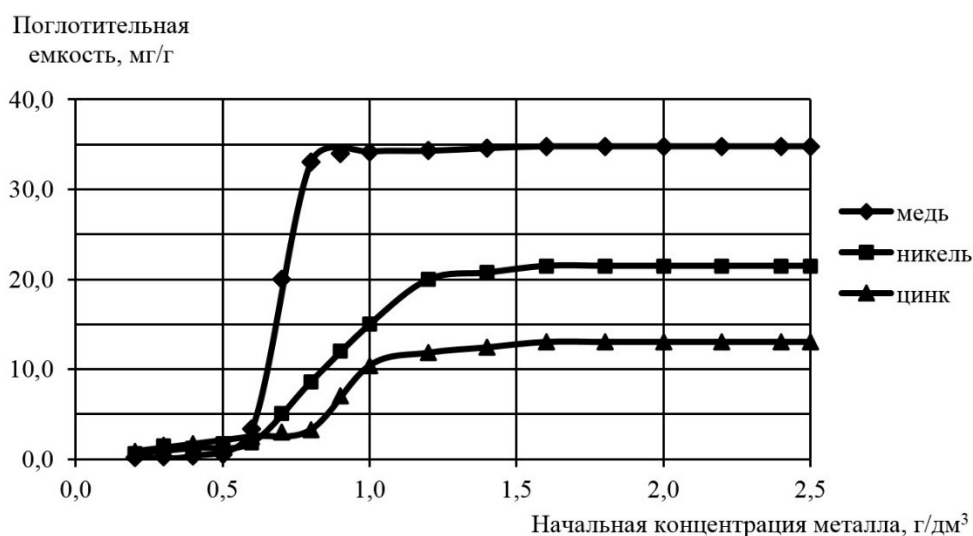


Рис. 3. Поглотительная емкость механической смеси древесных отходов, обработанных карбамидом, и торфа в массовом соотношении 1 : 1

Установлено, что добавление торфа в состав древесных отходов, обработанных карбамидом, не приводит к увеличению поглотительной емкости материала. С учетом предельных величин поглотительной емкости образцов способность смеси древесных отходов и торфа извлекать из сточных вод ионы никеля уменьшается в 2,5 раза, а ионы меди — в 1,5 раза по сравнению с древесными отходами, обработанными карбамидом. В отношении ионов цинка поглотительная способность образцов остается практически неизменной.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что модифицированные древесные отходы, полученные путем обработки их карбамидом, обладают максимальной способностью извлекать ионы никеля, меди и цинка из сточных вод. Применение данных материалов на практике возможно при доочистке сточных вод, образующихся в гальванических производствах, от ионов тяжелых металлов. Отработанный сорбционный материал можно использовать в последующем в качестве добавки при изготовлении органических удобрений, содержащих микроэлементы.

Литература

1. Охрана окружающей среды в Республике Беларусь. Статистический сборник. Минск: Национальный статистический комитет Республики Беларусь, 2019. 200 с.
2. Общегосударственный классификатор Республики Беларусь. ОКРБ 021–2019 «Классификатор отходов, образующихся в Республике Беларусь»: утв. постановлением Министерства природных ресурсов и охраны окружающей среды Республики Беларусь от 9 декабря 2019 г. № 3-Г.
3. Лихачева А. В., Шибек Л. А. Химия окружающей среды. Лабораторный практикум: учеб.-метод. пособие для студ. Минск: БГТУ, 2011. 204 с.
4. Лосев В. Н., Буйко О. В., Величко Б. А. Сорбционно-атомно-эмиссионное определение цветных и тяжелых металлов с использованием фитосорбентов // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. 2010. № 3. С. 73–78.

Сведения об авторах

Шибека Людмила Анатольевна

кандидат химических наук, доцент, Белорусский государственный технологический университет, г. Минск, Республика Беларусь, Shibekal@mail.ru

Протас Маргарита Владимировна

студентка, Белорусский государственный технологический университет, г. Минск, Республика Беларусь

Shibeka Ludmila Anatolevna

PhD (Chemistry), Associate Professor, Belarusian State Technological University, Minsk, Republic of Belarus, Shibekal@mail.ru

Protas Margarita Vladimirovna

Student, Belarusian State Technological University, Minsk, Republic of Belarus

DOI: 10.37614/2307-5252.2020.3.4.049

УДК 543.51, 504.05

ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДА АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ ДЛЯ ЭЛЕМЕНТНОГО АНАЛИЗА ВЗВЕШЕННЫХ ЧАСТИЦ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА В ЧЕРТЕ ГОРОДА

А. А. Широкая¹, А. И. Новиков¹, С. В. Дрогобужская¹, И. А. Гапоненков²

¹Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ «Кольский научный центр РАН», Апатиты, Россия

²Мурманский государственный технический университет, г. Мурманск, Россия

Аннотация

Представлены параметры проведения элементного анализа взвешенных частиц атмосферного воздуха в черте города, собранных на PTFE-фильтрах системой автоматического пробоотбора пыли (аспиратор) Derenda PNS8TDM-6.1, методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС ИСП). Для количественного определения содержания Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb и Zn были выбраны оптимальные длины волн, рассчитаны пределы обнаружения и приведены параметры для автоматического учета спектральных влияний.

Ключевые слова:

взвешенные частицы, городские осадки, пыль, загрязнители, ИСП АЭС.

APPLICATION FEATURES OF INDUCTIVELY COUPLED PLASMA ATOMIC EMISSION SPECTROMETRY METHOD FOR ELEMENTAL ANALYSIS OF SUSPENDED PARTICLES OF ATMOSPHERIC AIR IN THE CITY

A. A. Shirokaya¹, A. I. Novikov¹, S. V. Drogobuzhskaya¹, I. A. Gaponenkov²

¹Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC "Kola Science Centre RAS", Apatity, Russia

²Murmansk State Technical University, Murmansk, Russia

Abstract

The paper presents the parameters of elemental analysis by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) of suspended atmospheric air particles in the city, collected on PTFE filters by the automatic dust sampling system (aspirator) Derenda PNS8TDM-6.1. The optimal wavelengths were selected for the quantitative determination of the contents of Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, and Zn, the detection limits were calculated and the parameters were calculated for automatically taking into account the spectral effects.

Keywords:

suspended particles, urban rainfall, dust, pollutants, ICP AES.

Введение

Активное развитие промышленности влечет за собой рост антропогенной нагрузки на окружающую среду, растет количество пыли и частиц различного происхождения. В большинстве случаев появление этих частиц связывают с износом поверхностей конструкций, зданий и различных материалов [1, 2]. Основным естественным источником формирования атмосферных аэрозолей

является пыль от выветривания почв и горных пород [3, 4]. Антропогенными источниками выбросов в атмосферу являются промышленный комплекс города, городское жилищно-коммунальное хозяйство и транспорт. В мониторинге городских экосистем особое внимание уделяется контролю загрязнения атмосферного воздуха и, в частности, воздуха рабочей зоны как первичному источнику загрязняющих веществ [5].

Независимо от происхождения, пыль, как правило, оказывает аллергенное и даже токсичное действие на организм человека, что приводит к снижению иммунитета и возникновению различных заболеваний. В основном поллютанты могут попадать в организм человека через пищевод и дыхательные пути. Статистически достоверная зависимость от загрязнения атмосферного воздуха установлена для бронхита, пневмонии и острых респираторных заболеваний [4, 6–8].

Для оценки степени загрязнения и экологической опасности важно знать объем выбросов, их качественный состав и содержание наиболее токсичных элементов. В последнее время изучению и мониторингу городских и техногенных систем уделяется всё больше внимания [7, 9–12]. Обзор литературных источников по мониторингу атмосферы [1, 9, 11] доказывает необходимость в дальнейшем развитии методики проведения исследований. Количество взвешенных частиц в атмосфере не велико, но современные методы анализа с применением высокочувствительного оборудования позволяют максимально точно определить элементный состав пыли [13]. Метод ИСП АЭС, как более доступный и, в отличие от масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП МС), более дешевый, широко применяется для анализа городских пылей и почв [14–20]. Применение метода ИСП АЭС для анализа микроконцентраций требует специфического подхода и является актуальной задачей.

Цель данной работы заключалась в применении ИСП АЭС для оценки элементного состава взвешенных частиц атмосферного воздуха в черте города. В качестве исследуемых элементов были выбраны типичные для города поллютанты: Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb и Zn, которые к тому же являются наиболее токсичными для человека [6, 7].

Материалы и методы

Объектами анализа стали растворы после кислотного разложения пыли с PTFE-фильтров, через которые был прокачан атмосферный воздух системой автоматического отбора пыли (аспиратор) Derenda PNS8TDM-6.1. Аспиратор был установлен в черте города Мурманска, на крыше одноэтажного дома. Для работы использовали кислоту $\text{HNO}_{3\text{конц.}}$ квалификации «ос. ч.» по ГОСТ–1125, воду дистиллированную по ГОСТ–6709, аргон газообразный высшего сорта по ГОСТ–10157, воду деионизованную (18,2 МΩ см), многоэлементный калибровочный стандарт CCS-6 (Inorganic Ventures, США) с массовой концентрацией определяемых элементов 100 мг/дм³, аттестованный с погрешностью, не превышающей 0,9 % при $P = 0,95$ для градуировки прибора. Одноэлементные стандартные растворы ионов Al (ГСО 7854–2000) и Ba (ГСО 7107–94) использовали для калибровки длин волн. В качестве фонового раствора для разбавления образцов использовали второй раствор HNO_3 . Измерения проводили на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной аргоновой плазмой фирмы Shimadzu ICPE-9000 согласно методике [21]. Режим проведения измерений приведен в табл. 1.

Таблица 1

Условия выполнения анализа на спектрометре ICPE-9000

Параметр	Значение
Время промывки растворителем, с	10
Время промывки образцом, с	60
Время выдержки, с	30
Количество измерений	2
Выходная мощность высокочастотного генератора, кВт	1,2
Расход газа-носителя, л/мин	0,7
Расход дополнительного газа, л/мин	0,6
Расход газа плазмы, л/мин	10
Режим измерения	Высоко чувствительный (H)
Режим калибровочного графика	Метод коррекции фона

Автоматический учет спектральных наложений проводили с помощью растворов ИЕС (Inter-Element Correction), состав которых приведен в табл. 2.

Таблица 2

Элементный состав стандартных растворов ИЕС

Номер стандарта ИЕС	Элемент, на который оказывается влияние	Влияющий элемент	Концентрация влияющего элемента, мг/дм ³
1	Mn	Fe	1000
2	Zn	Cu	5
	Mn	Fe	5
3	Mn	Fe	50
	Zn	Cu	2
4	Mn	Fe	1
	Zn	Cu	100
5	Pb	Al	200

Правильность проводимых измерений оценивали с помощью анализа стандартных образцов: CRM-SOIL-A (Certified Reference Material Soil Solution A), CRM-TMDW-A (Trace Metals in Drinking Water Standards A), CWW-TM-A (Certified Waste Water-Trace Metals Solution A).

Результаты исследований

В ходе работы для определения аналитов были выбраны наиболее свободные от наложений длины волн, имеющие высокую чувствительность. По полученным градуировочным характеристикам проанализировали стандартные образцы и получили хорошие результаты (табл. 3).

Были проанализированы пять образцов пыли с фильтров после прокачки атмосферного воздуха. Средний объем прокачанного воздуха составил 1,06 м³. Полученные результаты представлены в табл. 4.

По результатам анализа были рассчитаны пределы обнаружения (ПО) определяемых аналитов (табл. 5).

Таблица 3

Результаты анализа стандартных образцов CRM-SOIL-A, CRM-TMDW-A, CWW-TM-A

Элемент, мг/дм ³	CRM-SOIL-A		CRM-TMDW-A		CWW-TM-A	
	аттестовано	найдено	аттестовано	найдено	аттестовано	найдено
Co	–	< 0,005	0,0050	0,0050 ± 0,0008	0,050	0,051 ± 0,009
Cu	0,0030	0,0035 ± 0,0006	0,0040	0,0036 ± 0,0006	0,050	0,055 ± 0,009
Fe	2,00	2,05 ± 0,22	0,0180	0,0200 ± 0,0022	0,050	0,050 ± 0,005
Mn	0,001	< 0,005	0,0080	0,0080 ± 0,0010	0,050	0,051 ± 0,007
Ni	0,0030	0,0031 ± 0,0004	0,0120	0,0120 ± 0,0016	0,050	0,052 ± 0,007
Pb	0,004	< 0,01	0,004	< 0,01	0,050	0,052 ± 0,006
Zn	0,010	0,010 ± 0,003	0,0150	0,0154 ± 0,0050	0,050	0,049 ± 0,015

Таблица 4

Результаты элементного анализа пыли с PTFE-фильтров

Элемент	λ, нм	1	2	3	4	5
		Количество, мкг				
Co	238,892	2,3 ± 0,4	< 0,125	< 0,125	< 0,125	< 0,125
Cu	213,598	1,7 ± 0,27	0,29 ± 0,07	0,087 ± 0,020	0,33 ± 0,07	0,25 ± 0,06
Fe	239,562	606 ± 67	28 ± 3	42 ± 5	10,9 ± 1,2	4,2 ± 0,5
Mn	260,569	9,6 ± 1,2	0,18 ± 0,023	0,71 ± 0,09	0,227 ± 0,029	< 0,125
Ni	231,604	10 ± 1,3	1,08 ± 0,14	1,51 ± 0,2	1,28 ± 0,17	1,05 ± 0,14
Pb	220,353	0,99 ± 0,12	< 0,25	< 0,25	< 0,25	0,34 ± 0,04
Zn	202,548	12,0 ± 2,0	1,0 ± 0,3	1 ± 0,3	0,67 ± 0,22	0,44 ± 0,14

Предел обнаружения аналитов для выбранных длин волн

Элемент	Co	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
λ , нм	238,892	213,598	239,562	260,569	231,604	220,353	202,548
ПО, мкг/дм ³	2,0	1,3	2,6	0,6	1,0	4,8	2,1

Заключение

Метод ИСП АЭС применен для анализа растворов после вскрытия взвешенных частиц, осевших на РТФЕ-фильтрах, через которые был прокачан городской атмосферный воздух. Определены оптимальные условия измерений и выбраны длины волн для определения Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb и Zn, рассчитаны ПО элементов. Проведенные исследования показывают возможность применения метода ИСП АЭС для элементного анализа взвешенных частиц атмосферного воздуха.

Научные исследования выполнены по теме НИР 0226-2019-0032.

Литература

1. Areaguyei E., Bank M. S., Spender J. D. Distribution of heavy metals in road dust along an urban-rural gradient in Massachusetts // Atmospheric Environment. 2011. No. 45 (13). P. 2310–2323.
2. Selbig. W. R., Bannerman R., Corsi S. R. From street to streams: Assessing the toxicity potential of urban sediment by particle size // Sci. of the Tot. Env. 2013. No. 444. P. 381–391.
3. Определение неорганических загрязнителей в аэрозолях воздуха / Е. Н. Коржова и др. // Журнал аналитической химии. 2011. Т. 66, № 3. С. 228–246.
4. Насими М. Х., Соловьева Т. В. О загрязнении мелкодисперсной пылью PM10 атмосферного воздуха города Кабул // Инженерный вестник Дона. 2017. Т. 45, № 2.
5. Касимов Н. С. Экогеохимия ландшафтов. М.: ИП Филимонов М. В., 2013. 208 с.
6. Турбина Е. А. Влияние загрязнения атмосферы взвешенными веществами и тяжелыми металлами на заболеваемость органов дыхания у детей // Здоровье населения и среда обитания. 2012. № 2. С. 21–23.
7. Чикенёва И. В., Абузярова Ю. В. Особенности накопления тяжёлых металлов и последствия его влияния на организм человека вблизи автодорог Оренбургской области (на примере трассы Оренбург — Самара) // Известия Оренбургского государственного аграрного университета. 2013. № 6 (44). С. 196–199.
8. Colao A., Muscogiuri G., Piscitelli P. Environment and health: not only cancer // International Journal of Environmental Research and Public Health, 2016.
9. Ашитко А. Г., Маньшина И. В. Система мониторинга состояния качества атмосферного воздуха в г. Калуге // Вестник калужского университета. 2014. № 1. С. 5–9.
10. Методы анализа данных снегового покрова в зонах влияния промышленных предприятий (на примере г. Новосибирска) / С. Б. Бортникова и др. // Геоэкология. 2009. № 6. С. 515–525.
11. Новороцкая А. Г. Оценка состояния атмосферного воздуха в зоне влияния ТЭЦ-2 г. Хабаровска // Науки о земле. Успехи современного естествознания. 2017. № 12. С. 215–220.
12. Селезнев А. А. Тяжелые металлы в поверхностном грязевом осадке города Екатеринбурга // Известия УГГУ. 2018. Вып. 1 (49). С. 46–54. DOI 10.21440/2307-2091-2018-1-46-5
13. Элементный анализ взвешенных частиц атмосферного воздуха в черте города Мурманска методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой / А. И. Новиков и др. // Труды Кольского научного центра РАН. 2019. Т. 10, № 1 (3).
14. Chouaieb L., Natira A., Gabteni N. Assessment of selected metal trace elements from industrial activities in the agricultural surface soil of Menzel Bourguiba (Tunisia) // Environmental Forensics. 2018. Vol. 19, No 4. P. 277–287.
15. Gallego J. L. R., Ordóñez A., Loredó J. Investigation of trace element sources from an industrialized area (Aviles, northern Spain) using multivariate statistical methods // Environment International. 2002. Vol. 27, No 7. P. 589–596.
16. Hange K., Awofolu O. R. Assessment of anthropogenic influence on the level of selected heavy metals (Cu, Zn, Cd and Pb) in soil // Journal of Soil Science and Environmental Management. 2017. Vol. 8, No 6. P. 113–121.

17. Source identification and apportionment of heavy metals in urban soil profiles / X. S. Luo et al. // *Chemosphere*. 2015. Vol. 127. P. 152–157.
18. Assessment of heavy metal pollution in surface soils and plant material in the post-industrial city of Katowice, Poland / K. A. Steindor et al. // *Journal of Environmental Science and Health, Part A*. 2016. Vol. 51, No 5. P. 371–379.
19. Soil pollution by heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons in the town of Brno (Czech Republic) / M. Strnad et al. // *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. 1994. Vol. 54, No 3. P. 233–248.
20. Trace element analysis and associated risk assessment in mining area soils from Zhexi river plain, Zhejiang, China / Y. Wang et al. // *Environmental Forensics*. 2017. Vol. 18, No 4. P. 318–330.
21. ПНД Ф. 16.1:2.3:3.11–98. Методика выполнения измерений содержания металлов в твердых объектах методом спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. 2005.

Сведения об авторах

Широкая Анна Александровна

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия, a.shirokaia@ksc.ru

Новиков Андрей Игоревич

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия, 9537519571@mail.ru

Дрогобужская Светлана Витальевна

кандидат химических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия, s.drogobuzhskaia@ksc.ru

Гапоненков Иван Андреевич

Мурманский государственный технический университет, г. Мурманск, Россия, gaponenkovmstu@mail.ru

Shirokaya Anna Aleksandrovna

Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, Russia, a.shirokaia@ksc.ru

Novikov Andrey Igorevich

Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, Russia, 9537519571@mail.ru

Drogobuzhskaya Svetlana Vitaljevna

PhD (Chemistry), Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, Russia, s.drogobuzhskaia@ksc.ru

Gaponenkov Ivan Andreevich

Murmansk State Technical University, Murmansk, Russia, gaponenkovmstu@mail.ru

DOI: 10.37614/2307-5252.2020.3.4.050

УДК 54.05

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ДВОЙНОГО КАРБОНАТА ИТТРИЯ И АММОНИЯ

К. А. Яковлев, В. А. Матвеев

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ «Кольский научный центр РАН», Апатиты, Россия

Аннотация

Рассматриваются результаты исследования синтеза двойного карбоната иттрия и аммония. Полученное соединение синтезировано и охарактеризовано впервые. Предполагается использовать двойной карбонат иттрия и аммония в качестве прекурсора керамических порошков оксида иттрия.

Ключевые слова:

карбонат иттрия, бикарбонат аммония.

SYNTHESIS AND PROPERTIES INVESTIGATION OF YTTRIUM AND AMMONIUM DOUBLE CARBONATE

K. A. Yakovlev, V. A. Matveev

Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC
"Kola Science Centre RAS", Apatity, Russia

Abstract

The paper considers investigation results of yttrium and ammonium double carbonate synthesis. The compound was synthesized and characterized for the first time. It is proposed to use double yttrium and ammonium carbonate as a precursor to ceramic yttria powders.

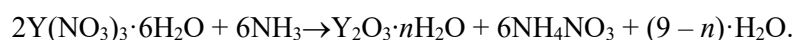
Keywords:

yttrium carbonate, ammonium bicarbonate.

Оксид иттрия (Y_2O_3) является востребованным компонентом производства электроники (микроволновые резонаторы, твердотельные ИК-лазеры, LED-светодиоды и др.), а также находит применение в ряде других отраслей промышленности (химически- и термостойкие покрытия, добавка в композиционные материалы на основе оксидов алюминия и циркония [1–3], производство катализаторов [4]).

Наиболее простым и часто используемым методом получения порошков оксида иттрия является осаждение из растворов малорастворимых соединений (гидроксида, гидроксонитрата, оксалата, салицилата, карбонатов иттрия) с последующим термическим разложением [5–13]. При этом важными показателями качества, определяющими область применения получаемого продукта, являются равномерность распределения размера частиц по дисперсному составу и отсутствие агломерации. Данные параметры зависят от структуры исходных соединений, использованных для термического разложения, наиболее перспективными среди которых считаются карбонаты иттрия [14–16]. В литературе имеется несколько упоминаний о таком соединении, как двойной карбонат иттрия и аммония $NH_4Y(CO_3)_2 \cdot H_2O$. Авторы [17] говорят о синтезе данного вещества осаждением из раствора хлорида иттрия в течение 6 ч при 25 °С под действием гидрокарбоната аммония NH_4HCO_3 при его молярном отношении к Y^{3+} , равном 15 (других параметров процесса и характеристик получаемого соединения не приводится). В электронном источнике [18] приводится информация о получении $NH_4Y(CO_3)_2 \cdot H_2O$ осаждением карбоната иттрия из раствора нитрата иттрия гидрокарбонатом аммония с последующей гидротермальной обработкой при 160 °С в течение 24 ч.

В рамках данного исследования была изучена возможность синтеза $NH_4Y(CO_3)_2 \cdot H_2O$ из гидратированного оксида иттрия $Y_2O_3 \cdot nH_2O$ и карбоната аммония $(NH_4)_2CO_3$. Гидратированный оксид получали методом твердофазного гидролиза [19] из нитрата иттрия $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$. Процесс осуществлялся следующим образом. В эксикатор емкостью 5 л заливали 500 мл аммиака водного квалификации «ч. д. а.», содержащего 28,7 % NH_3 , а на решетчатом поддоне размещали фарфоровую чашку с 25 г нитрата иттрия, распределенного тонким слоем. Выдержку в атмосфере большого избытка аммиака вели в течение 4 ч при периодическом перемешивании. При этом протекала химическая реакция в соответствии с уравнением:



Полученную реакционную массу выщелачивали водой при 50 °С в течение 20 мин. Осадок отфильтровывали, промывали и высушивали до постоянной массы при 105 °С. Далее полученный гидратированный оксид иттрия обрабатывали раствором карбоната аммония с концентрацией соли ~ 160 г/л при молярном отношении $(NH_4)_2CO_3$ к оксиду иттрия, равном 5–6, и температуре 80 °С. Для исследования происходящих фазовых превращений продолжительность взаимодействия изменяли от 5 до 360 мин. Синтез в течение 5–60 мин вели при атмосферном давлении, а в течение 120–360 мин — в автоклаве (во избежание улетучивания карбоната аммония). Полученные осадки отфильтровывали, промывали, сушили при 105 °С до постоянной массы и анализировали. Часть синтезированного продукта подвергали термической обработке при 800 °С в течение 1 ч с получением порошка оксида иттрия.

Содержание в образцах иттрия определяли атомно-эмиссионным методом на спектрометре OPTIMA 8300, иона аммония — методом обратного титрования, углерода — инфракрасной абсорбцией на анализаторе ELTRA CS-2000. Рентгенофазовый анализ (РФА) синтезированного соединения проводили на дифрактометре ДРОН-2 с $Cu-K_\alpha$ -излучением и графитовым монохроматором (в качестве внутреннего стандарта использовали Si), а также на приборе

SHIMADZU XRD-6000. ИК-спектроскопические исследования выполняли на приборе Nicolet 6700 (образцы таблетировали с KBr). Дисперсность частиц определяли методом лазерной дифракции на приборе SHIMADZU SALD-201V.

Исходный гидратированный оксид иттрия (ГОИ), ввиду высокой реакционной способности, уже через 5 мин обработки образовывал соединение с неизвестной кристаллической фазой (рис. 1). При увеличении продолжительности синтеза до 15–60 мин кристаллизовалась вторая, а после 120 и более минут третья неизвестные фазы, которые в дальнейшем не изменяются. Анализ ИК-спектров этих же продуктов подтвердил последовательную кристаллизацию трех фаз (рис. 2). При этом уже на спектре 1 в районе 3200 см^{-1} имеется перегиб, который свидетельствует о наличии в структуре катиона аммония NH_4^+ , так как синтез с самого начала идет через непосредственное присоединение NH_4^+ и CO_3^{2-} к гидратированному оксиду иттрия. Полосы поглощения $\text{NH}_4\text{Y}(\text{CO}_3)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ в области $3300\text{--}2700\text{ см}^{-1}$ указывают на присутствие группы аммония. Полосы поглощения на спектрах в областях $1100\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ и $1800\text{--}1300\text{ см}^{-1}$ указывают на колебания различной симметрии группы карбонат-иона [20]. По данным химического анализа содержание в образце 3 составляет: NH_4^+ — 7,38 %, Y — 36,4 %, C — 9,75 %, что соответствует составу $\text{NH}_4\text{Y}(\text{CO}_3)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Термическое разложение $\text{NH}_4\text{Y}(\text{CO}_3)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ при $800\text{ }^\circ\text{C}$ приводит к образованию оксида иттрия кубической модификации. Анализ дисперсного состава порошка, полученного прокаливанием (рис. 3), показал, что последний представлен частицами, размер которых не превышает 10 мкм, при этом основное количество ($65\div 70\%$) имеет диаметр $2\div 6\text{ мкм}$.

Описанный метод получения двойного карбоната иттрия и аммония $\text{NH}_4\text{Y}(\text{CO}_3)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$, заключающийся во взаимодействии гидратированного оксида иттрия с раствором карбоната аммония, приведен впервые. Данное соединение может быть рекомендовано для получения тонкодисперсных порошков оксида иттрия.

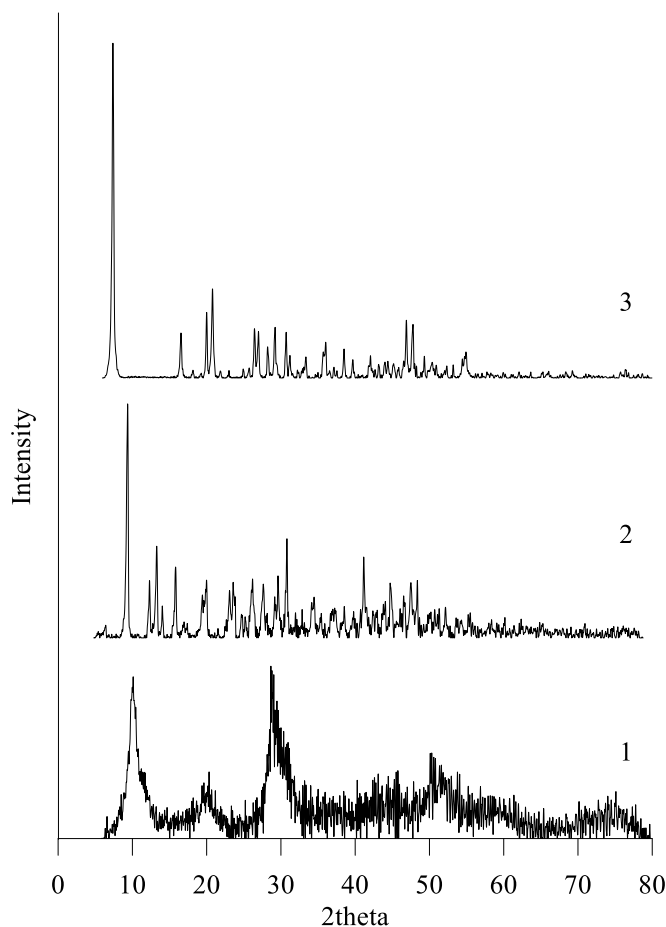


Рис. 1. Дифрактограммы продуктов различной продолжительности синтеза: 1 — 5 мин; 2 — 60 мин; 3 — 360 мин

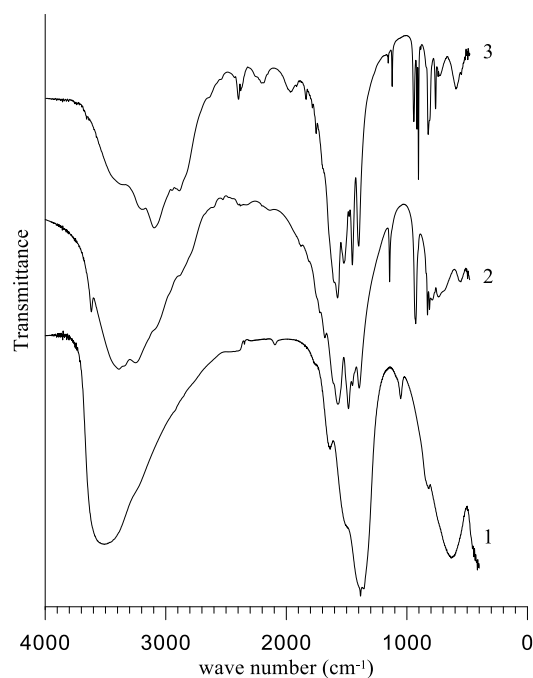


Рис. 2. ИК-спектры продуктов различной продолжительности синтеза: 1 — 5 мин; 2 — 60 мин; 3 — 360 мин

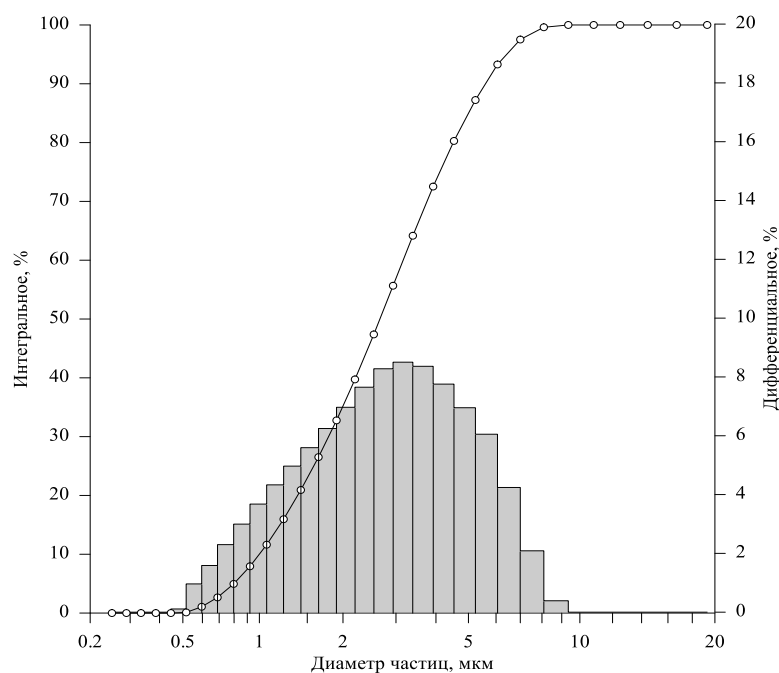


Рис. 3. Дисперсный состав порошка оксида иттрия

Литература

1. Kannan S. K., Sundrarajan M. Biosynthesis of yttrium oxide nanoparticles using *Acalypha indica* leaf extract // *Bull. Mater. Sci.* Vol. 38, No. 4. P. 945–950.
2. Технология получения корундовой бронекерамики, модифицированной сложными добавками / П. М. Плетнев и др. // *Известия Томского политехнического университета.* 2015. Т. 326, № 3. С. 40.
3. Фазовые превращения при синтезе $Y_3Al_5O_{12} : Nd$ / Г. Б. Тельнова и др. // *Журн. неорган. химии.* 2015. Т. 60, № 2. С. 163 [Tel'nova G. B., Rjkjvbets T. Yu., Konovalov A. A. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2015. Vol. 60, № 2. P. 127].
4. Sonochemical Green Synthesis of Yttrium Oxide (Y_2O_3) Nanoparticles as a Novel Heterogeneous Catalyst for the Construction of Biologically Interesting 1,3-Thiazolidin-4-ones / N. Basavegowda et al. // *Catalysis Letter.* 2017. Vol. 147, I. 10. P. 2630.

5. Синтез пероксопроизводного слоистого гидроксида иттрия А. Д. Япрынцева и др. // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60, № 9. С. 1131 [Yapryntsev A. D., Skogareva L. S., Gol'dt et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. Vol. 60, № 9. P. 1027].
6. X-Ray diffraction study of the phase and morphology changes in yttrium compound nanoparticles / R. P. Ermakov et al. // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. 2013. No. 4 (2). P. 196.
7. Abdulghani A. J. Waleed M. Al-Ogedy Preparation and characterization of yttrium oxide nanoparticles at different calcination temperatures from yttrium hydroxide prepared by hydrothermal and hydrothermal microwave methods // Iraqi Journal of Science. 2015. Vol. 56, No. 2. P. 1572.
8. Получение нанокристаллических порошков оксидов церия и иттрия при термическом разложении оксалатов, карбонатов и гидроксидов / А. А. Титов и др. // Неорг. материалы. 2008. Т. 44, № 10. С. 1229.
9. Ranjbar M., Mannan S., Yousefi M. Yttria nanoparticles prepared from salicylic acid-y(iii) nanocomposite as a new precursor // American Chemical Science Journal. 2013. Vol. 3 (1). P. 1–10.
10. Effect of grain size on the sinterability of yttriananopowders synthesized by carbonate-precipitation process / H. Gong et al. // Materials Chemistry and Physics. 2008. Vol. 112. P. 423.
11. Afzali E. Preparation methods of nanostructures synthesis with different size and shape // Bull. Env. Pharmacol. Life Sci. 2014. Vol. 4 [1]. P. 129.
12. Preparation of nanoscaled yttrium oxide by citrate precipitation method / J. Chen et al. // Journal of Rare Earths. 2017. Vol. 35, I. 1. P. 79.
13. Анализ продуктов гидротермальной обработки нитрата и хлорида иттрия / Е. П. Юдина и др. // Бюллетень Северного уральского государственного университета. Серия: Химия. 2015. Т. 7, № 1. С. 51.
14. Влияние гидротермальной и гидротермально-ультразвуковой обработки на фазовый состав и микроморфологию гидрокарбоната иттрия / В. К. Иванов и др. // Журн. неорган. химии. 2007. Т. 52, № 9. С. 1413 [Ivanov V. K., Varanchikov A. E., Vanetsev A. E. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. Vol. 52, № 9. P. 1321].
15. Пат. Рос. Федерация 2194014, С 01 F. Способ получения мелкодисперсного порошка оксида иттрия / Горячева Е. Г., Вдовина Л. В., Карманников В. П. Опубл. 10.12.2002.
16. Пат. Рос. Федерация 2354610 С 01 F / 00. Способ получения нанопорошков оксида иттрия / Тельнова Г. Б., Поликанова А. С., Солнцев К. А. Опубл. 10.05.2009.
17. Composition and Crystalline Phase Type of Products Obtained by Precipitating Yttrium Ion with Ammonium Bicarbonate / Li Y-X. et al. // Chinese J Inorg Chem. 2002. Vol. 18, No. 11, P. 1138–1142.
18. Chemical reaction directed oriented attachment: from precursor particles to new substances. (2015) / Y. Liu et al. // Портал ResearchGate.net. URL: https://www.researchgate.net/publication/285648654_Chemical_reaction_directed_oriented_attachment_from_precursor_particles_to_new_substances (дата обращения: 25.11.2019).
19. Матвеев В. А. Исследование твердофазного аммиачного гидролиза солей алюминия, титана и циркония // Химическая технология. 2009. Т. 10, № 8. С. 449–453.
20. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений: пер. с англ. М.: Мир, 1991. 505 с.

Сведения об авторах

Матвеев Виктор Алексеевич

доктор технических наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия, v.matveev@ksc.ru

Яковлев Кирилл Андреевич

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия, k.iakovlev@ksc.ru

Matveev Viktor Alekseevich

Dr. Sc. (Engineering), Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, Russia, v.matveev@ksc.ru

Yakovlev KirillAndreevich

Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of FRC KSC RAS, Apatity, Russia, k.iakovlev@ksc.ru

